

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LARISSA DE BESSA LOPES

Catalisadores do tipo perovskita $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ substituídos
com Sr, Ce e Mg aplicados na reação de acoplamento
oxidativo do metano

São Carlos

2021

LARISSA DE BESSA LOPES

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Catalisadores do tipo perovskita $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ substituídos
com Sr, Ce e Mg aplicados na reação de acoplamento
oxidativo do metano

VERSÃO CORRIGIDA

Tese apresentada Programa de Pós-Graduação
em Química do Instituto de Química de São
Carlos da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Ciências,

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Prof^a Dr^a Elisabete Moreira Assaf

São Carlos

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Lopes, Larissa de Bessa

Catalisadores do tipo perovskita La₂Ti₂O₇ substituídos com Sr, Ce e Mg aplicados na reação de acoplamento oxidativo do metano / Larissa de Bessa Lopes. — São Carlos, 2021.

170 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Edição revisada

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

1. Acoplamento oxidativo do metano. 2. Perovskita. 3. Hidrocarbonetos C₂. 4. Seletividade. 5. Quimiometria. I. Título.



“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

Aos meus pais, Helbert e Ivina, meus irmãos,
Helbert e Renan, minha avó, Maureen, e meu
marido, Lucas Tadeu, pelo amor incondicional
e inestimável suporte ao longo dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente os meus pais, Helbert e Ivina, por todos os ensinamentos que me permitiram ser quem sou hoje. Apesar de terem sido pais tão jovens, vocês sempre foram incríveis e desde cedo me motivaram a ser a minha melhor versão. Agradeço aos meus irmãos, Helbert e Renan, por serem fontes de inspiração para mim, apesar de serem ainda mais novos que eu. Agradeço também as minhas avós, Maureen e Isabel, que sempre foram muito carinhosas e compreensivas. Obrigada por sempre fazerem eu me sentir tão amada.

Agradeço do fundo do meu coração ao meu marido, Lucas Tadeu. Você sempre me apoiou em todas as decisões da minha vida, até nas decisões ruins. A sua parceria e seu companheirismo me deu força ao longo desses 10 anos que estamos juntos para conquistar tudo o que eu tenho. Você sempre me ajuda a lembrar de tudo o que eu já fiz e conquistei quando estou me sentindo fracassada e a sua confiança em mim me faz acreditar em mim mesma.

Agradeço a Deus e ao meu mentor por nunca terem me abandonado em meus momentos de alegria e de fragilidade e me ajudarem a reencontrar a força e alegria dentro de mim nos momentos mais difíceis.

Gostaria de agradecer imensamente aos meus amigos e companheiros de luta no dia a dia do laboratório: Gabi, Vivian, Letícia, Marco, Luiz, Alison e Cássia. Agradeço a ajuda do início ao fim desses mais de 4 anos de doutorado. Todas as risadas e choros coletivos criaram laços muito fortes entre nós, que espero que nunca se rompam. Vocês são as pessoas mais inteligentes que já conheci e agradeço por terem compartilhado seu conhecimento comigo e me ajudado a chegar até aqui. Agradeço a minha melhor amiga, Juliana, por todo o companheirismo ao longo desses longos anos de caminhada em São Carlos. Sem dúvida, você foi o maior presente que essa cidade já me deu.

Agradeço a minha orientadora Elisabete pelos conselhos, pelos ensinamentos ao longo dos anos e por ter me ajudado a ser uma profissional melhor.

Agradeço aos funcionários do IQSC por serem sempre tão atenciosos e nós ajudar em nossas dúvidas e nossos momentos de desespero.

Por fim, agradeço às agências de fomento: O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 1683414 e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) – processo nº 2017/03623-0, vinculado ao processo nº 2015/06246-7.

RESUMO

O aproveitamento do metano via acoplamento oxidativo (AOM) é um processo promissor para a obtenção de hidrocarbonetos C2. Entretanto, encontrar catalisadores seletivos nas condições reacionais do AOM tem sido um desafio. Óxidos do tipo perovskita apresentam características desejáveis para essa reação, como alta estabilidade térmica e elevada basicidade, que podem ser potencializadas por meio da substituição parcial de cátions da rede por outros de menor valência. Assim, os catalisadores $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+\delta}$ (sendo A = Ce ou Sr; y = 0, 0,05 ou 0,1 e x = 0, 0,25 ou 0,5) foram preparados e caracterizados para correlacionar os efeitos das substituições parciais às suas atividades na reação de AOM. Deslocamentos dos modos vibracionais permitiram estudar a influência dos cátions substituintes para o enfraquecimento da ligação entre metal e oxigênio na rede dos catalisadores e a contribuição seguiu a ordem $\text{Mg} > \text{Sr} > \text{Ce}$. Esses efeitos são dependentes do poder polarizante de cada cátion substituinte, que altera o caráter iônico da ligação e, conseqüentemente a basicidade dos catalisadores. O catalisador LS10TM500 ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ti}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{3+\delta}$) apresentou o melhor desempenho no AOM com produtividade a C2 de $62,7 \text{ mols}_{\text{C2}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ devido ao aumento da basicidade, redutibilidade e mobilidade de oxigênio desse catalisador em comparação aos demais. Além disso, o enriquecimento de Mg e Sr na superfície, o aumento da formação de vacâncias de oxigênio e a menor formação de espécies Ti^{3+} parecem estar relacionados aos resultados catalíticos mais promissores. Otimizações nas condições do AOM foram realizadas utilizando o LS10TM500 como catalisador (planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central) visando melhores seletividades a C2. A temperatura foi a variável mais influente, com efeito antagônico, seguida da porcentagem de N_2O e CH_4/Oxid , ambas com efeitos sinérgicos. A melhor condição encontrada foi com $\text{CH}_4/\text{Oxid} = 4$, $\text{N}_2\text{O} = 100\%$ e $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, obtendo 71,4% de seletividade a C2 e foi reproduzida em um teste de estabilidade (12 h) para avaliar o desempenho do catalisador ao longo do tempo. O catalisador LS10TM500 manteve-se estável e a seletividade a C2 caiu de 73,3% para 60,7% ao final das 12 h de reação. Caracterizações pós-reação indicam que a queda da seletividade pode estar correlacionada às mudanças na composição da superfície. Em especial devido ao aumento da formação de espécies Ti^{3+} , que podem ter gerado sítios ativos menos básicos e mais susceptíveis a superoxidação dos produtos da reação. Dessa forma, a substituição parcial dos cátions da rede com Mg e Sr apresentou efeitos sinérgicos para aumentar a seletividade da reação e modificações nas condições reacionais foram fundamentais para a obtenção de resultados ainda mais promissores.

ABSTRACT

The use of methane via oxidative coupling (OCM) is a promising process for obtaining C₂ hydrocarbons. However, finding selective catalysts in OCM reactional conditions has been a challenge. Perovskite oxides present desirable characteristics for this reaction, such as high thermal stability and high basicity, which can be potentiated by partially replacing lattice cations with lower valence ones. Thus, the La_{1-y}A_yTi_{1-x}Mg_xO_{3+δ} catalysts (being A = Ce or Sr; y = 0, 0.05 or 0.1 and x = 0, 0.25 or 0.5) were prepared and characterized to correlate the effects of the partial substitutions to their activities in the OCM reaction. Vibrational modes shift allowed studying the influence of substituting cations for the bond force weakening between metal and oxygen (M-O) in the catalyst lattice, and the contribution followed the order Mg > Sr > Ce. These effects are dependent on the polarizing power of each substituting cation, which alters the ionic bond character and, consequently, the catalysts' basicity. LS10TM500 catalyst (La_{0.9}Sr_{0.1}Ti_{0.5}Mg_{0.5}O_{3+δ}) presented the best OCM performance with 62.7 mol_{C₂}.kg_{cat}⁻¹.h⁻¹ C₂ productivity due to the increased basicity, reducibility, and oxygen mobility of this catalyst compared to the others. Besides, the Mg and Sr enrichment on the surface, the increased formation of oxygen vacancies, and the lower Ti³⁺ species formation seem to be related to the most promising catalytic results. Optimizations in OCM conditions were performed using LS10TM500 as catalyst (complete factorial planning 2³ with central point), aiming at better C₂ selectivity. The temperature was the most influential variable, with an antagonistic effect, followed by the percentage of N₂O and CH₄/Oxid, both with synergistic effects. The best condition found was CH₄/Oxid = 4, N₂O = 100%, and T = 700 °C, obtaining 71.4% C₂ selectivity, and was reproduced in a stability test (12 h) to evaluate catalyst performance over time. LS10TM500 catalyst remained stable, and C₂ selectivity decreased from 73.3% to 60.7% at the end of the 12 h reaction. Post-reaction characterizations indicate that the selectivity decrease overtime may be correlated with changes in surface composition. In particular, due to the increase of Ti³⁺ species formation, which may have generated less basic active sites, more susceptible to overoxidation of the reaction products. Thus, the partial substitution of lattice cation with Mg and Sr showed synergistic effects to increase the selectivity of the reaction, and changes in the reaction conditions were fundamental to obtain even more promising results.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas básicas da digestão anaeróbia da matéria orgânica para a obtenção do biogás.	23
Figura 2 – Rotas de conversão do metano.....	28
Figura 3 – Variação na energia livre de Gibbs (ΔG) como função da temperatura para um conjunto de reações em potencial que ocorrem no processo de AOM a 1 atm.....	31
Figura 4 – Modelo reacional simplificado para a reação de AOM.	32
Figura 5 – Esquema reacional do modelo cinético proposto por Stansch, Mleczko & Baerns (1997).	35
Figura 6 – Número de publicações do AOM ao longo dos anos. As barras azuis representam as publicações de AOM utilizando O_2 como oxidante e as barras vermelhas as publicações utilizando oxidantes alternativos.	39
Figura 7 – Estrutura ideal de um óxido do tipo perovskita	48
Figura 8 – (a) Fluxograma e (b) esquema do procedimento utilizado para preparação dos catalisadores $La_{1-y}A_yTi_{1-x}Mg_xO_{3+\delta}$	55
Figura 9 – Esquema com detalhamento das condições empregadas em cada etapa das análises de DTP- CO_2	60
Figura 10 – Esquema com detalhamento das condições empregadas em cada etapa das análises de DTP- O_2	61
Figura 11 – Esquema com detalhamento das condições empregadas em cada etapa das análises de RTP- H_2	62
Figura 12 – Esquema com detalhamento das condições empregadas em cada etapa das análises de DRIFTS utilizando CO_2 como molécula sonda.....	63
Figura 13 – Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos	64
Figura 14 – Curvas de TG e DTG para os catalisadores (a) LTM25O, (b) LTM50O e (c) LTO	67
Figura 15 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos catalisadores (a) LTM25O, (b) LTM50O e (c) LTO, tratados via refinamento de Rietveld.	68

Figura 16 – Espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) nos núcleos (a) La 3d, (b) O 1s e (c) Ti 2p do catalisador puro e dos substituídos no sítio B.	72
Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras (a) LTO, (b) LTM250 e (c) LTM500	73
Figura 18 – Perfis de dessorção à temperatura programada de CO ₂ (DTP-CO ₂) do catalisador puro e dos substituídos com Mg	74
Figura 19 – Espectros Raman dos catalisadores LTO, L25TMO e LTM500	77
Figura 20 – Espectro de infravermelho (FTIR) dos catalisadores LTO, LTM250 e LTM500 na região entre (a) 4000-400 cm ⁻¹ e (b) 1000-400 cm ⁻¹	78
Figura 21 – Espectroscopia na região do infravermelho <i>in situ</i> (DRIFTS) para as amostras (a) LTM250, (b) LTM500 e (c) LTO após quimissorção com CO ₂ em 50 °C, 300 °C e 500 °C. Linhas tracejadas indicam posição de diferentes bandas: azul - carbonato monodentado, roxo – carbonato bidentado, laranja – carbonato em ponte, verde – bicarbonato, rosa – carbonato livre	80
Figura 22 – Curvas de TG e DTG para os catalisadores do tipo perovskita (a) LC5TO, (b) LC10TO, (c) LS5TO, (d) LS10TO e (e) LTO.....	82
Figura 23 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos catalisadores (a) LC5TO, (b) LC10TO, (c) LS5TO, (d) LS10TO e (e) LTO, tratados via refinamento de Rietveld.....	84
Figura 24 – Espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) nos núcleos (a) La 3d, (b) O 1s e (c) Ti 2p dos catalisadores substituídos no sítio A.....	87
Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras (a) LC5TO, (b) LC10TO, (c) LS5TO, (d) LS10TO, (e) LTO com ampliação de 3000 X.....	91
Figura 26 – Perfis de dessorção à temperatura programada de CO ₂ (DTP-CO ₂) do catalisador puro e dos substituídos com Ce.	92
Figura 27 – Perfis de dessorção à temperatura programada de CO ₂ (DTP-CO ₂) do catalisador puro e dos substituídos com Sr.	93
Figura 28 – Espectros Raman dos catalisadores LTO, LC5TO, LC10TO, LS5TO e LS10TO.	94

Figura 29 – Espectros na região do infravermelho (FTIR) dos catalisadores do tipo perovskita puro e substituídos com Sr e Ce no sítio A na região entre (a) 4000-400 cm^{-1} e (b) 1000-400 cm^{-1}	96
Figura 30 – Espectros de espectroscopia na região do infravermelho <i>in situ</i> (DRIFTS) para as amostras (a) LC5TO e (b) LC10TO após quimissorção com CO_2 em 50 °C, 300 °C e 500 °C. Linhas tracejadas indicam posição de diferentes bandas: azul - carbonato monodentado, roxo – carbonato bidentado, verde – bicarbonato, rosa – carbonato livre.	98
Figura 31 – Espectros de espectroscopia na região do infravermelho <i>in situ</i> (DRIFTS) para as amostras (a) LS5TO e (b) LS10TO após quimissorção com CO_2 em 50 °C, 300 °C e 500 °C. Linhas tracejadas indicam posição de diferentes bandas: azul - carbonato monodentado, roxo – carbonato bidentado, laranja – carbonato em ponte, verde – bicarbonato, rosa – carbonato livre	98
Figura 32 – Curvas de TG e DTG para os catalisadores do tipo perovskita (a) LC10TM50O, (b) LS10TM50O e (c) LTM50O.	100
Figura 33 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos catalisadores (a) LC10TM50O, (b) LS10TM50O e (c) LTM50O, tratados via refinamento de Rietveld. Símbolo “o” sinaliza a fase CeO_2	102
Figura 34 – Representação da estrutura cristalina dos catalisadores LTM50O, LS10TM50O e LC10TM50O através dos planos 100, 010 e 001 e suas respectivas estruturas octaédricas BO_6 isoladas	104
Figura 35 – Grau de distorção das estruturas octaédricas BO_6 dos catalisadores LTM50O, LC10TM50O e LS10TM50O calculados a partir dos comprimentos e ângulos de ligação B-O.	106
Figura 36 – Espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) nos núcleos (a) La 3d, (b) O 1s e (c) Ti 2p dos catalisadores substituídos nos sítio A e B.....	109
Figura 37 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras (a) LC10TM50O, (b) LS10TM50O e (c) LTM50O com ampliação de 3000 X	110
Figura 38 – Perfis de dessorção à temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2) dos catalisadores substituídos parcialmente em ambos os sítios da estrutura do óxido do tipo-perovskita.....	111
Figura 39 – Perfis de dessorção à temperatura programada de O_2 (DTP- O_2) dos catalisadores substituídos parcialmente em ambos os sítios da estrutura do óxido do tipo-perovskita.....	113

Figura 40 – Perfis de redução à temperatura programada (RTP-H ₂) dos catalisadores substituídos parcialmente em ambos os sítios da estrutura do óxido do tipo-perovskita.....	115
Figura 41 – Espectros Raman dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500	117
Figura 42 – Espectros de infravermelho (FTIR) dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500 na região entre (a) 4000-400 cm ⁻¹ e (b) 1000-400 cm ⁻¹	118
Figura 43 – Espectros de espectroscopia na região do infravermelho in situ (DRIFTS) para as amostras (a) LS10TM500 e (b) LC10TM500 após quimissorção com CO ₂ em 50 °C, 300 °C e 500 °C. Linhas tracejadas indicam posição de diferentes bandas: azul - carbonato monodentado, roxo – carbonato bidentado, laranja – carbonato em ponte, verde – bicarbonato, rosa – carbonato livre.	120
Figura 44 – Comparação da conversão do metano entre amostras com sistema cristalino monoclinico e ortorrômbico. Comparações englobam amostras com composições similares variando apenas na presença ou ausência de Mg na composição.....	123
Figura 45 – Variação na (a) formação de vacâncias de oxigênio na superfície, (b) seletividade a C ₂ , (c) seletividade a CO _x para diferentes catalisadores subdivididos de acordo com o substituinte utilizado no sítio A (Ce ou Sr)	125
Figura 46 – Produtividade a C ₂ dos catalisadores na reação de AOM. Condições reacionais: T = 800 °C, CH ₄ /O ₂ = 3,5, GHSV = 30000 mL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹ e t = 5 h.....	128
Figura 47 – Correlação entre produtividade a C ₂ e ângulo de ligação B-O-B referentes aos oxigênios axiais e equatoriais dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500	129
Figura 48 – Gráfico de Pareto para a seletividade a C ₂ , variando razão entre metano e oxidante alimentado (X ₁ = CH ₄ /Oxid), porcentagem de N ₂ O alimentado em relação a quantidade total de oxidante (X ₂ = N ₂ O (%)) e temperatura de reação (X ₃ = T (°C)), com 95% de confiança.	136
Figura 49 – Superfície de resposta para otimizar a seletividade a C ₂ , variando razão entre metano e oxidante alimentado, porcentagem de N ₂ O alimentado em relação a quantidade total de oxidante e temperatura de reação.....	141
Figura 50 – Conversão de metano (X _{CH₄}), seletividade em CO _x (S _{CO_x}), seletividade em CO (S _{CO}), seletividade em CO ₂ (S _{CO₂}), seletividade em eteno (S _{C₂H₄}), seletividade em etano (S _{C₂H₆})	

e seletividade em C2 (S _{C2}) na reação de AOM sobre o catalisador LS10TM500. Condições reacionais: CH ₄ /N ₂ O = 4, GHSV = 30000 mL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹ , T = 700 °C e t = 12 h.	142
Figura 51 – Difractogramas de raios X (DRX) do catalisador LS10TM500 antes (AR) e após (PR) teste catalítico de estabilidade, tratados via refinamento de Rietveld.....	144
Figura 52 – Imagem de MET/EDX do catalisador LS10TM500 antes (AR) e depois (PR) da reação de AOM.....	145
Figura 53 – Espectros na região do infravermelho <i>in situ</i> (DRIFTS) após quimissorção com CO ₂ em 50 °C, 300 °C e 500 °C das amostras (a) LS10TM500 AR e (b) LS10TM500 PR. As seguintes contribuições foram identificadas nos espectros: azul - carbonato monodentado, roxo – carbonato bidentado, laranja – carbonato em ponte, verde – bicarbonato, cinza – carbonato livre.....	146
Figura 54 – Espectros de XPS do catalisador LS10TM500 antes (AR) e depois (PR) da reação, (a) nível O 1s, (b) nível La 3d, (c) nível C 1s e (d) nível Ti 2p.....	148
Figura 55 – Espécies carbonatos formadas a partir da interação da molécula sonda CO ₂ e do sítio O ²⁻ na superfície do catalisador. I – carbonato livre; II – carbonato monodentado; III – carbonato bidentado e IV- carbonato em ponte.....	164
Figura 56 – Conversão do metano (X _{CH4} %), seletividade em C2 (S _{C2} %), seletividade em C ₂ H ₄ (S _{C2H4} %), seletividade em C ₂ H ₆ (S _{C2H6} %) e seletividade em CO _x (S _{COx} %) para os catalisadores (a) LTM250, (b) LTM500 e (c) LTO na reação de AOM ao longo do tempo. Condições de reação: CH ₄ /O ₂ = 3,5, GHSV = 30000 mL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹ and T = 800 °C.	166
Figura 57 – Conversão do metano (X _{CH4} %), seletividade em C2 (S _{C2} %), seletividade em C ₂ H ₄ (S _{C2H4} %), seletividade em C ₂ H ₆ (S _{C2H6} %) e seletividade em CO _x (S _{COx} %) para os catalisadores (a) LC5TO, (b) LC10TO, (c) LS5TO, (d) LS10TO, (e) LC10TM500 e (f) LS10TM500 na reação de AOM ao longo do tempo. Condições de reação: CH ₄ /O ₂ = 3,5, GHSV = 30000 mL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹ and T = 800 °C.	167
Figura 58 – Conversão do metano (X _{CH4} %), seletividade em C2 (S _{C2} %), seletividade em C ₂ H ₄ (S _{C2H4} %), seletividade em C ₂ H ₆ (S _{C2H6} %) e seletividade em CO _x (S _{COx} %) para os catalisadores (a) La ₂ O ₃ , (b) MgO, (c) SrO, (d) TiO ₂ e (e) CeO ₂ na reação de AOM ao longo do tempo. Condições de reação: CH ₄ /O ₂ = 3,5, GHSV = 30000 mL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹ and T = 800 °C ..	168
Figura 59 – Difractogramas de raios X (DRX) dos catalisadores La ₂ O ₃ , TiO ₂ , CeO ₂ , SrO e MgO	170

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação da composição do gás natural, biometano e biogás proveniente de diferentes matrizes orgânicas.....	24
Tabela 2 – Energia de dissociação de ligação de várias moléculas simples.....	26
Tabela 3 – Energia livre de Gibbs (ΔG) para as reações de acoplamento oxidativo do metano e oxidação completa do metano e eteno usando O_2 e N_2O como oxidantes	40
Tabela 4 – Fator de tolerância (t) e volume livre específico (V_{SF}) de catalisadores óxidos do tipo perovskita	50
Tabela 5 – Especificações dos reagentes químicos utilizados na síntese dos catalisadores.....	57
Tabela 6 – Nomenclatura e temperatura de calcinação dos catalisadores sintetizados	57
Tabela 7 – Matriz de planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central para otimização das condições reacionais do acoplamento oxidativo do metano.....	65
Tabela 8 – Parâmetros de rede obtidos via refinamento de Rietveld dos padrões de DRX do catalisador puro e dos substituídos com Mg.....	69
Tabela 9 – Composição química ^a do catalisador puro e dos substituídos com Mg obtida via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).....	70
Tabela 10 – Composição química de superfície ^a do catalisador puro e dos substituídos com Mg obtida via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	70
Tabela 11 – Dados quantitativos da análise de dessorção à temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2) do catalisador puro e dos substituídos com Mg.	75
Tabela 12 – Parâmetros de rede obtidos via refinamento de Rietveld dos padrões de DRX do catalisador puro e dos substituídos com Sr e Ce.	85
Tabela 13 – Composição química ^a dos catalisadores obtida via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).....	86
Tabela 14 – Composição química de superfície ^a dos catalisadores substituídos no sítio A obtida via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	87
Tabela 15 – Dados quantitativos da análise de dessorção à temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2) do catalisador puro e dos substituídos com Ce ou Sr.....	93

Tabela 16 – Parâmetros de rede obtidos via refinamento de Rietveld dos padrões de DRX dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500.....	103
Tabela 17 – Composição química ^a dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500 obtida via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).....	106
Tabela 18 – Composição química de superfície ^a dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500 obtida via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).	107
Tabela 19 – Dados quantitativos da análise de dessorção à temperatura programada de CO ₂ (DTP-CO ₂) dos catalisadores substituídos parcialmente em ambos os sítios da estrutura do óxido do tipo perovskita	112
Tabela 20 – Dados quantitativos da análise de dessorção à temperatura programada de CO ₂ (DTP-O ₂), dessorção à temperatura programada de O ₂ (DTP-O ₂) e de redução à temperatura programada (RTP-H ₂) dos catalisadores substituídos em ambos os sítios.....	116
Tabela 21 – Desempenho dos catalisadores no acoplamento oxidativo do metano.....	122
Tabela 22 – Desempenho do LS10TM500 e de outras estruturas perovskitas utilizadas como catalisadores do AOM	131
Tabela 23 – Área específica de superfície e atividade catalítica dos óxidos puros na reação de acoplamento oxidativo do metano	132
Tabela 24 – Matriz de experimentos definidos pela metodologia escolhida (planejamento fatorial completo 2 ³ com ponto central) e resultados de seletividade a C2 (%) em duplicata	134
Tabela 25 – Desempenho catalítico do LS10TM500 nos experimentos propostos pela otimização quimiométrica	135
Tabela 26 – Análise de variância (ANOVA) para um planejamento fatorial completo 2 ³ com ponto central para otimizar a seletividade a C2 na reação de AOM	140
Tabela 27 – Tamanho médio do cristalito e parâmetros de ajuste do refinamento de Rietveld do catalisador LS10TM500 antes (AR) e após (PR) teste catalítico de estabilidade	144
Tabela 28 – Valores de Δv_3 para diferentes espécies carbonato coordenadas à superfície ...	165

LISTA DE REAÇÕES

$2 \text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H^\circ = - 1465 \text{ kJ.mol}^{-1} (800 \text{ }^\circ\text{C})$	(Reação 1).....29
$\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H^\circ = 302 \text{ kJ.mol}^{-1} (800 \text{ }^\circ\text{C})$	(Reação 2).....29
$2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H^\circ = - 1163 \text{ kJ.mol}^{-1} (800 \text{ }^\circ\text{C})$	(Reação 3).....30
$\text{CH}_4 + \text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\cdot + \text{OH}(\text{s})$		(Reação 4)33
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\cdot + \text{HO}_2\cdot$		(Reação 5).....34
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{OH}\cdot$		(Reação 6)34
$\text{CH}_4 + \text{O}\cdot \rightleftharpoons \text{CH}_3\cdot + \text{OH}\cdot$		(Reação 7)34
$\text{CH}_4 + \text{HO}_2\cdot \rightleftharpoons \text{CH}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$		(Reação 8)34
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot$		(Reação 9)34
$\text{CH}_4 + \text{H}\cdot \rightleftharpoons \text{CH}_3\cdot + \text{H}_2$		(Reação 10).....34
$\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$		(Reação 11).....34
$\text{CO}_2 + (\cdot) \rightarrow (\text{O}) + \text{CO}$		(Reação 12)39
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$		(Reação 13).....39
$\text{CH}_4 + 2 \text{CO}_2 \rightarrow \text{-(C)-} + 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$		(Reação 14)39
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	$\Delta H^\circ = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$	(Reação 15).....136
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	$\Delta H^\circ = 247 \text{ kJ.mol}^{-1}$	(Reação 16)136
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$		(Reação 17).....137
$\text{CH}_3\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\cdot$		(Reação 18)139
$\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot$		(Reação 19)139
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2\cdot$		(Reação 20).....139
$\text{CH}_4 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$		(Reação 21).....139
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$		(Reação 22)139

LISTA DE EQUAÇÕES

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2(r_B + r_O)} \quad \text{(Equação 1)..... 49}$$

$$X(\%) = \frac{\text{número de mol de CH}_4 \text{ convertido}}{\text{número de mols de CH}_4 \text{ alimentado}} \cdot 100\% \quad \text{(Equação 2)..... 64}$$

$$S_{C_2}(\%) = \frac{2 \cdot \text{número de mols de C}_2 \text{ formado}}{\text{número de mols de CH}_4 \text{ convertido}} \cdot 100\% \quad \text{(Equação 3)..... 64}$$

$$S_{CO_x}(\%) = \frac{\text{número de mols de CO}_x \text{ formado}}{\text{número de mols de CH}_4 \text{ convertido}} \cdot 100\% \quad \text{(Equação 4)..... 64}$$

$$\text{Produtividade (mol}_{C_2} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) = \frac{X_{CH_4} \cdot S_{C_2} \cdot F_{CH_4.in}(L \cdot h^{-1})}{W_{\text{cat}}(\text{kg}) \cdot V_m(L \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 2} \quad \text{(Equação 5) 127}$$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Metano e sua vasta disponibilidade – biogás como uma opção sustentável	22
2.2	Desafios para a ativação da ligação C-H e conversão do metano	26
2.3	Acoplamento oxidativo do metano.....	29
2.4	Aspectos termodinâmicos.....	30
2.5	Mecanismo de reação do AOM e aspectos cinéticos	32
2.6	A influência das condições reacionais no AOM	36
2.7	Acoplamento oxidativo do metano com oxidantes alternativos.....	38
2.8	Características importantes dos sítios ativos do AOM.....	41
2.9	Catalisadores para o AOM	44
2.10	Óxidos com estrutura perovskita	47
3	OBJETIVOS	54
3.1	Objetivo geral	54
3.2	Objetivos específicos	54
4	METODOLOGIA.....	55
4.1	Síntese.....	55
4.2	Caracterização dos materiais	58
4.3	Testes catalíticos.....	63
4.3.1	Influência dos substituintes e desempenho dos óxidos puros.....	64
4.3.2	Otimização quimiométrica dos parâmetros de reação	65
4.3.3	Teste de estabilidade.....	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	Caracterização dos catalisadores	66
5.1.1	Catalisadores $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ substituídos no sítio B (Mg)	66
5.1.2	Catalisadores $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ substituídos no sítio A (Ce e Sr).....	81
5.1.3	Catalisadores $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ substituídos em ambos os sítios (Ce, Sr e Mg).....	99
5.2	Testes catalíticos.....	121

5.2.1.....	Influência dos substituintes (Mg, Ce e Sr) no desempenho catalítico no AOM ..	121
5.2.2	Desempenho catalítico dos óxidos metálicos puros (La, Ti, Mg, Ce e Sr)	131
5.2.3	Otimização dos parâmetros reacionais	133
5.2.4	Estabilidade e caracterizações pós-reação	142
6	CONCLUSÕES.....	150
	REFERÊNCIAS.....	152
	APÊNDICE A – TEORIA SOBRE UTILIZAÇÃO DO CO₂ COMO MOLÉCULA Sonda em análises de drifts.....	164
	APÊNDICE B – DESEMPENHO DOS CATALISADORES NO AOM AO LONGO DO TEMPO DE REAÇÃO	166
	APÊNDICE C – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS METÁLICOS PUROS DE La, Ti, Mg, Sr, E Ce.....	169

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas as ações antrópicas, impulsionadas pela atividade industrial e pelo crescimento populacional, resultaram em um aumento exorbitante da contaminação hídrica do planeta. A urbanização, a degradação do meio ambiente, mudanças climáticas e, principalmente, o descarte incorreto de efluentes em corpos d'água sem tratamento prévio têm resultado em um cenário cada vez mais irreversível de escassez de água no futuro. Por causa disso, economistas apontam que a água se tornará, ainda nesse século, um produto mais importante que o petróleo (ISTO É DINHEIRO, 2010).

Apesar da lei do saneamento básico ter completado dez anos em 2017 no Brasil, cerca de 50% do esgoto doméstico ainda não é tratado (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2015). Para evitar maiores consequências futuras é importante um maior comprometimento com o processamento dos efluentes gerados e alternativas para os resíduos removidos por esse processo.

Paralelamente, os seres humanos também estão explorando exageradamente os recursos naturais disponíveis no planeta e atualmente precisaríamos de 1,75 planeta Terra para sustentar nosso padrão de consumo (WWF, 2021). Para compreender melhor, o Fundo Mundial para a Natureza (WWF) criou o Dia da Sobrecarga da Terra, que marca o momento em que a humanidade consumiu todos os recursos naturais que o planeta é capaz de renovar durante um ano. Em 2021 essa data mundial aconteceu dia 29 de julho e no Brasil, o déficit foi atingido dois dias antes (WWF, 2021).

O reaproveitamento dos resíduos de diversas fontes antropogênicas, como aterros sanitários, resíduos agrícolas e águas residuárias, para produção de uma matéria prima renovável diminuiria o impacto desses dois problemas (a escassez de recursos naturais e o excesso de contaminantes na natureza). Em especial, a conversão de parte desses resíduos em biogás parece ser uma estratégia interessante para substituir o petróleo e gás natural em diversas aplicações no futuro.

O biogás é produzido a partir da decomposição anaeróbia da matéria orgânica e composto majoritariamente de metano e gás carbônico. Atualmente sua principal aplicação é voltada para a geração de energia através de processos de combustão devido a vantagens econômicas e logísticas. Apesar disso, o metano proveniente do biogás apresenta grande potencialidade para produção de compostos de interesse comercial a partir de uma fonte limpa de carbono.

Mais especificamente, a aplicação do metano como reagente em reações químicas tem sido de grande interesse na literatura. De fato, os termos “methane” e “catalyst” quando empregados juntos no Google Scholar resultam em 32800 resultados limitando de 2017 até agora. A produção de combustíveis, polímeros, e diversos outros insumos químicos pode ser obtida via reações a partir do metano em substituição ao uso de recursos naturais não renováveis.

O eteno é um exemplo importante de insumo químico de elevado interesse comercial que pode ser produzido a partir do metano. Atualmente é o quinto gás mais produzido na indústria e seu principal produto é o polietileno, um dos plásticos mais utilizados mundialmente (GAO et al., 2019). A produção atual do eteno se baseia majoritariamente no craqueamento da nafta, mas sua obtenção a partir do metano seria uma alternativa ambientalmente mais desejada (GAO et al., 2019). A rota direta de conversão do metano em eteno via reação de acoplamento oxidativo do metano é a via mais promissora para isso e estudos focados nesse processo são vitais para sua aplicação industrial no futuro.

Esta tese aborda a reação de acoplamento oxidativo do metano, focando em modificações nas composições dos catalisadores e variações nas condições de reação para obter valores maiores de seletividade a C2. Ela foi subdividida nos capítulos a seguir, abordando os conteúdos referidos:

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: Aborda a alta disponibilidade do metano em fontes renováveis e não renováveis e descreve o processo para a sua obtenção através da produção e purificação do biogás. Destaca as características intrínsecas do metano que dificultam a sua utilização como reagente em reações químicas e apresenta as suas principais rotas de conversão, ressaltando as principais vantagens e desvantagens de cada uma. Introduce a reação de acoplamento oxidativo do metano (AOM) como uma rota promissora para a produção de eteno, um insumo químico de elevado valor industrial. Descreve os principais aspectos termodinâmicos e cinéticos do AOM, o mecanismo da reação, a importância dos parâmetros de reação, a utilização de oxidantes alternativos e um levantamento dos principais catalisadores utilizados para o AOM ao longo dos anos. Por fim, óxidos do tipo perovskita são definidos e as principais características que os tornam catalisadores promissores para o AOM são pontuadas, com o acréscimo de exemplos de aplicações recentes desses catalisadores na literatura.

CAPÍTULO 3 – OBJETIVO: Elucida o objetivo geral e os parciais desta tese.

CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA: Descreve o procedimento completo da síntese dos catalisadores através do método Pechini. Detalhamentos sobre a caracterização dos materiais

também são abordados, englobando as técnicas de: análise termogravimétrica (TG/DTG), difração de raios X (DRX), refinamento de Rietveld, modelagem da células unitárias dos catalisadores utilizando o programa VESTA, espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET/EDX), fisissorção de N₂, dessorção a temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂), dessorção a temperatura programada de O₂ (DTP-O₂), redução a temperatura programada (RTP-H₂), espectroscopia Raman e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) nos modos de absorbância e reflectância difusa (DRIFTS). Especificações dos testes catalíticos são descritas, assim como sobre as otimizações quimiométricas e teste de estabilidade realizados.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO: São abordadas as caracterizações dos catalisadores subdividindo-as de acordo com o sítio da estrutura perovskita que foi substituído: catalisadores La₂Ti₂O₇ substituídos no sítio B (Mg); catalisadores La₂Ti₂O₇ substituídos no sítio A (Ce e Sr); catalisadores La₂Ti₂O₇ substituídos em ambos os sítios (Ce, Sr e Mg). Depois, as atividades catalíticas são avaliadas no AOM e subdivididas nas seguintes seções: influência dos substituintes (Mg, Ce e Sr) no desempenho catalítico no AOM; desempenho catalítico dos óxidos metálicos puros (La, Ti, Mg, Ce e Sr); otimização dos parâmetros reacionais; estabilidade e caracterizações pós-reação.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES: São apresentadas as conclusões do trabalho com foco nos principais resultados e nas correlações entre as mudanças nas propriedades dos catalisadores após a inserção dos substituintes na estrutura e seus desempenhos catalíticos no AOM.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS: As referências bibliográficas citadas ao longo da tese estão compiladas nesse capítulo para facilitar ao acesso dos leitores às fontes de informações utilizadas.

CAPÍTULO EXTRA – APÊNDICES: São informações adicionais que asseguram a fidedignidade do trabalho ou complementam suas informações. São eles: APÊNDICE A – Teoria sobre utilização do CO₂ como molécula sonda em análises de DRIFTS; APÊNDICE B – Desempenho dos catalisadores no AOM ao longo do tempo de reação; APÊNDICE C – Síntese e caracterização dos óxidos metálicos puros de La, Ti, Mg, Sr e Ce.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metano e sua vasta disponibilidade – biogás como uma opção sustentável

O metano (CH₄) é o hidrocarboneto mais simples de uma série de alcanos. Ele existe em grande quantidade em nosso planeta e pode ser encontrado no gás natural, no biogás, em minas de carvão, em hidratos de carbono submarinos, na atmosfera, entre outros. Mais especificamente, o metano pode superar 90% da composição do gás natural (HORN; SCHLÖGL, 2015), cujas reservas comprovadas chegaram a 188,1 x 10¹² m³ em 2020 (BRITISH PETROLEUM COMPANY, 2021). Apesar desses dados serem impressionantes, valores reais são ainda maiores, dado que esse levantamento não inclui reservas a serem descobertas ou localidades onde a exploração ainda é economicamente desfavorável (HORN; SCHLÖGL, 2015).

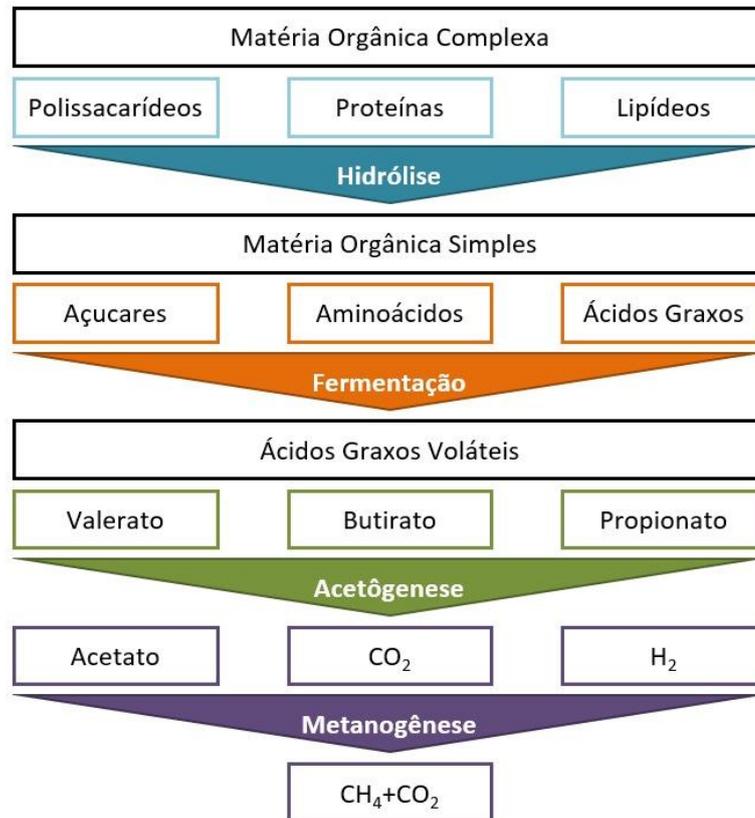
O metano também é o componente majoritário do biogás. Por definição, o biogás é uma matéria-prima renovável formada pela digestão anaeróbia de matéria orgânica, podendo ser produzido naturalmente ou por intermédio dos seres humanos. As suas principais fontes de produção ligadas às atividades antropogênicas incluem: aterros sanitários, compostagem comercial, digestão anaeróbia de lodo de águas residuárias, resíduos de atividades agropecuárias, entre outros (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

O processo de digestão dessa matéria orgânica (composta majoritariamente por carboidratos, proteínas e lipídios) ocorre em etapas, intermediadas por um ecossistema de microrganismos com diferentes funções, conforme sumarizado na Figura 1 (D'AQUINO, 2018). A primeira etapa (hidrólise) é realizada por bactérias hidrolisadoras que transformam esses polímeros e monômeros em moléculas menores e solúveis (VELMURUGAN; DEEPANRAJ; JAYARAJ, 2014; D'AQUINO, 2018). Lipases convertem lipídeos em ácidos graxos de cadeias longas, proteases convertem proteínas em aminoácidos e celulasas, amilases e pectinases transformam polissacarídeos em monossacarídeos (VELMURUGAN; DEEPANRAJ; JAYARAJ, 2014).

A fermentação, ou acidogênese, é realizada por bactérias fermentativas que transformam os produtos da hidrólise em ácidos graxos voláteis (C1-C5), CO₂, etanol, NH₃, entre outros (VELMURUGAN; DEEPANRAJ; JAYARAJ, 2014; D'AQUINO, 2018). *Lactobacillus* e *Escherichia* são alguns exemplos de bactérias que podem ser utilizadas nessa

etapa e os principais produtos obtidos são o ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico e ácido pentanóico (VELMURUGAN; DEEPANRAJ; JAYARAJ, 2014).

Figura 1 – Etapas básicas da digestão anaeróbia da matéria orgânica para a obtenção do biogás.



Fonte: Adaptado de D'Aquino, 2018

A acetogênese é a próxima etapa de digestão para formação do biogás e atua na conversão de ácidos graxos voláteis com mais de dois carbonos em ácido acético e hidrogênio por meio de bactérias como *Acetobacterium woodii* e *Clostridium aceticum*. E por fim, a metanogênese, etapa final da conversão da matéria orgânica, ocorre por meio de organismos metanogênicos estritamente anaeróbios, como as arqueas metanogênicas (*Methanobacteriales*, *Methanococcales*, *Methanomicrobiales*, *Methanosarcinales* e *Methanopyrales*), que são responsáveis pela produção do metano a partir do ácido acético, CO₂ e H₂ (WEILAND, 2010; VELMURUGAN; DEEPANRAJ; JAYARAJ, 2014; D'AQUINO, 2018). Cerca de 66% do metano é formado através da descarboxilação do ácido acético e os outros 34% provêm da redução do CO₂ (VELMURUGAN; DEEPANRAJ; JAYARAJ, 2014).

Dependendo da fonte de matéria orgânica utilizada e das condições de digestão, a composição pode variar, obtendo-se valores aproximados de metano entre 45 e 80% (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). Além disso, o biogás pode ser

submetido a processos de purificação para obter o biometano, que é composto por até 99,9% de metano (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). Detalhamentos da composição do biogás produzido a partir de diferentes fontes de matéria orgânica, biometano e gás natural podem ser observados na Tabela 1 (CHEN et al., 2015; AHMAD; MEL; SINAGA, 2018).

Tabela 1 – Comparação da composição do gás natural, biometano e biogás proveniente de diferentes matrizes orgânicas.

Componente	Gás natural	Biometano	Biogás	Biogás	Biogás
			(resíduo agricultura)	(aterros)	(resíduo industrial)
Composição					
Metano	93-98%	94-99,9%	50-80%	50-80%	50-70%
Dióxido de carbono	1%	0,1-4%	30-50%	20-50%	30-50%
Nitrogênio	1%	<3%	0-1%	0-3%	0-1%
Oxigênio	-	<1 %	0-1%	0-1%	0-1%
Hidrogênio	-	Traços	0-2%	0-5%	0-2%
Sulfeto de hidrogênio	-	<10 ppm	0,7%	0,1%	0,8%
Amônia	-	Traços	Traços	Traços	Traços
Etano	<3%	-	-	-	-
Monóxido de carbono	-	-	0-1%	0-1%	0-1%
Siloxanos	-	-	Traços	Traços	Traços

Fonte: Adaptado de Ahmad, Mel & Sinaga, 2018 e Chen et. al., 2015

O contaminante mais comum e indesejado no biogás é o H₂S e outros compostos contendo enxofre. Eles podem ser provenientes da digestão anaeróbia de proteínas que possuem aminoácidos com enxofre na composição (cistina, cisteína e metionina), além da redução do sulfato, presente em algumas matrizes orgânicas, por bactérias sulforredutoras. Além do odor desagradável, esse contaminante pode ser convertido em SO₂ e H₂SO₄, altamente corrosivos e ambientalmente perigosos (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009). A amônia também é um contaminante comum produzido a partir de moléculas orgânicas que contém nitrogênio. Apesar de corrosivo e apresentar riscos à saúde, é considerado menos prejudicial que o H₂S. Por fim, os siloxanos também são considerados contaminantes e sua presença é especialmente

prejudicial em aplicações visando combustão devido a formação de sílica microcristalina durante o processo (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

Os outros componentes do biogás são considerados inofensivos e até mesmo úteis dependendo da aplicação desejada. Composições contendo elevadas concentrações de CO₂ podem ser consideradas inconvenientes devido ao caráter inerte desse gás, diminuindo o teor energético do biogás. Alguns métodos podem ser utilizados para enriquecer o biogás de CH₄ (produção do biometano), separando-o do CO₂ (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009). De forma geral, a purificação do biogás pode ocorrer por dois métodos principais: metodologias físico-químicas (absorções/adsorções reativas ou não reativas) e metodologias via processos biológicos. A principal técnica utilizada é a adsorção com oscilação de pressão (PSA, pressure swing adsorption) utilizando zeólitas (peneiras moleculares) com alta seletividade para adsorção de CO₂. Mais detalhamentos sobre metodologias de separação do CO₂ podem ser consultados em trabalhos de revisão na literatura (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009; NGUYEN et al., 2021).

Ao longo dos últimos anos, novas plantas de purificação do biogás têm sido implantadas ao redor do mundo, e a utilização do biometano vem ganhando cada vez mais relevância comercial (ZHU; CURTIS; CLANCY, 2019). Países como a Alemanha e Suécia apresentam os maiores mercados de biometano do mundo e um crescimento interessante já vem sendo observado em países como Reino Unido, França e Suíça (NGUYEN et al., 2021). Esse crescimento é resultante do aumento da tecnologia envolvendo o biogás e de políticas implementadas para obtenção de fontes renováveis para geração de eletricidade e calor, assim como para o setor de transporte (ZHU; CURTIS; CLANCY, 2019). Estima-se que a aplicação de biometano no setor de combustíveis permitiria uma redução das emissões de gases de efeito estufa na faixa de 60% a 80% em comparação ao uso da gasolina (SAHOTA et al., 2018).

Apesar do biogás ser majoritariamente utilizado para geração de energia, outras aplicações mais nobres podem ser atribuídas ao biometano no futuro. Devido ao aumento da exploração das reservas de gás natural e da produção de biogás, as pesquisas para a aplicação do metano como matéria-prima têm sido impulsionadas ano após ano. Entretanto, a sua utilização para esse fim ainda está sub-representada. Cerca de 90% da produção de metano é diretamente encaminhada para combustão, seja para uso automobilístico ou geração direta de energia (HORN; SCHLÖGL, 2015; KONDRATENKO et al., 2017). Um dos motivos está relacionado à distância das reservas de metano de áreas populadas e a desvantagem econômica do seu transporte à longas distâncias (SCHWACH; PAN; BAO, 2017). A densidade de energia/volume do metano é cerca de 3 ordens de grandeza menor que o petróleo ($\rho_e \cong 40$

MJ.m⁻³ e $\rho_e \cong 4 \times 10^4$ MJ.m⁻³, respectivamente), tornando o seu transporte via dutos ou navios-tanque comparativamente caro (HORN; SCHLÖGL, 2015). Uma maneira de contornar esse problema é converter o metano em líquidos com maior densidade energética ou em produtos de maior valor agregado, assim, justificando o custo de transporte mais elevado (HAMMOND; CONRAD; HERMANS, 2012; HORN; SCHLÖGL, 2015).

2.2 Desafios para a ativação da ligação C-H e conversão do metano

Conversões a partir do metano têm sido consideradas as melhores alternativas para produção de produtos químicos e combustíveis dentre as possíveis fontes limpas de carbono (HAMMOND; CONRAD; HERMANS, 2012), frequentemente considerado o 'santo graal' da catálise no século XXI (HORN; SCHLÖGL, 2015). Entretanto, algumas das suas propriedades físico-químicas dificultam sua ativação e conversão. O grande desafio em se trabalhar em reações utilizando o metano como reagente deve-se a sua elevada estabilidade. O metano apresenta quatro ligações C-H muito estáveis ($\Delta_d H = 439$ kJ.mol⁻¹), sendo o mais estável dos alcanos (HAMMOND; CONRAD; HERMANS, 2012), como pode ser visto na Tabela 2 (TAKANABE, 2012; MESTERS, 2016).

Tabela 2 – Energia de dissociação de ligação de várias moléculas simples.

Molécula	Ligação	$\Delta_d H_{298}$ (kJ.mol⁻¹)
Metano	H ₃ C-H	439
Etano	H ₃ CH ₂ C -H	423
Eteno	H ₂ CHC -H	464
Etino	HCC -H	558
Propano	(CH ₃) ₂ CH-H	413
Propeno	CH ₂ CHCH ₂ -H	372
Hidrogênio	H-H	436
Oxigênio	O-O	497
Nitrogênio	N-N	945
Monóxido de carbono	C-O	1076
Dióxido de carbono	OC-O	532

Fonte: Adaptado de Takanabe, 2012 e Mesters, 2016

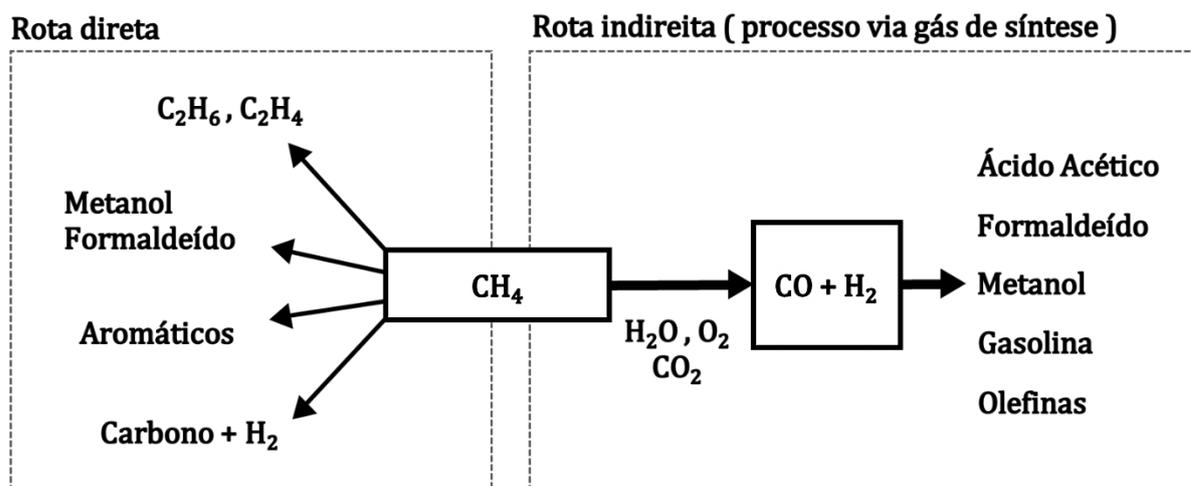
Comparativamente às outras energias de ligação apresentadas, a tarefa não parece ser tão complicada. A energia necessária para dissociar a ligação C-H do metano é apenas 1% maior que a ligação H-H do hidrogênio, molécula relativamente fácil de ser ativada via catálise. Além disso, a ligação C-H é significativamente mais fraca que a ligação O-O do oxigênio molecular.

Apesar da energia para quebra da ligação C-H não parecer tão elevada, outros fatores também contribuem para aumentar a estabilidade dessa molécula. O metano tem quatro ligações equivalentes C-H com comprimento de ligação de 1,087 Å e um ângulo de ligação H-C-H de 109,5° (SCHWACH; PAN; BAO, 2017). A ligação C-H no metano é fracamente polarizada ($2,84 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$), o que resulta em um momento dipolar igual a zero, devido à simetria da geometria tetraédrica. Dificuldades na ativação do metano podem ser interpretadas em termos de orbitais moleculares. Como o nível do menor orbital molecular desocupado (LUMO) é alto e o do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) é baixo, é difícil doar um elétron para o LUMO e remover um elétron do HOMO (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016; SCHWACH; PAN; BAO, 2017). Assim, trata-se de um ácido extremamente fraco ($\text{pK}_a = 40$), com um elevado potencial de ionização (12,6 eV) e baixa afinidade eletrônica (- 1,9 eV). Por fim, o metano não apresenta grupos funcionais que o torne mais lábil, e é resistente a ataques nucleofílicos e eletrofílicos (HAMMOND; CONRAD; HERMANS, 2012; HORN; SCHLÖGL, 2015; SCHWACH; PAN; BAO, 2017).

Portanto, reações a partir do metano necessitam de condições drásticas para a ativação da ligação C-H, como elevadas temperaturas e uso de reagentes agressivos (ex. uso de superácidos e/ou radicais) (HORN; SCHLÖGL, 2015). Como consequência dessa estratégia, os produtos, naturalmente mais reativos que o metano, são ainda mais facilmente ativados que o reagente. Desse modo, o uso dessas condições resulta em um meio de difícil controle de seletividade (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016).

Devido às dificuldades para a ativação do metano, existe um pequeno número de rotas conhecidas para a sua conversão. Em geral, a conversão do metano pode ocorrer de modo direto ou indireto, como observado na Figura 2 (TAKANABE, 2012).

Figura 2 – Rotas de conversão do metano.



Fonte: Adaptado de Takanabe, 2012

A conversão indireta do metano requer como primeira etapa a formação do gás de síntese (CO e H_2), seja através da reforma a vapor, reforma seca, oxidação parcial ou por meio da combinação desses processos. A partir desses novos reagentes é possível obter olefinas, gasolina, diesel, entre outros produtos oxigenados através da síntese de Fischer-Tropsch (ORTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONIOLO, 2021). Além disso, o gás de síntese pode ser convertido a metanol, muito utilizado como intermediário para a produção de olefinas, gasolina e compostos aromáticos (SCHWACH; PAN; BAO, 2017; ORTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONIOLO, 2021). Outro importante processo baseado no gás de síntese é a reação de Haber-Bosch para a produção de amônia, e a hidroformilação (oxo síntese ou processo oxo) para produção de álcoois e aldeídos de cadeia longa (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016).

Com exceção da oxidação parcial (levemente exotérmica), todos os processos para a obtenção do gás de síntese são bastante endotérmicos, requerendo elevadas temperaturas e pressões para atingir bons valores de conversão do metano (15 – 40 atm, 630 – 930 °C) (LUNSFORD, 2000; ORTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONIOLO, 2021). Essas reações também apresentam muitos problemas relacionados a formação de coque e sinterização dos catalisadores, levando a sua desativação ao longo do tempo (SCHWACH; PAN; BAO, 2017; ORTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONIOLO, 2021).

As vias de conversão direta do metano podem ser empregadas em diversas condições diferentes dependendo do produto desejado. Essas rotas são mais vantajosas economicamente e mais simples que as reações de conversão indireta porque não necessitam produzir o gás de síntese como intermediário (MUNIZ, 2007; ORTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONIOLO, 2021).

Rotas não-oxidativas, como na reação de desidro-aromatização do metano (ou pirólise), são interessantes da perspectiva operacional, por demandarem menor quantidade de reagentes e apresentarem menor risco de explosões e emissões de compostos CO_x (ORTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONIOLO, 2021). Por outro lado, a baixa conversão do metano não justifica os custos associados às etapas de separação dos produtos, além da elevada formação de coque e problemas de estabilidade dos catalisadores para essa reação (MESTERS, 2016; ORTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONIOLO, 2021). Dentre as rotas potenciais de conversão do metano, as vias oxidativas são mais vantajosas devido a termodinâmica mais favorável e a prevalência atual de processos oxidativos em aplicações industriais (HAMMOND; CONRAD; HERMANS, 2012). Além disso, essas vias apresentam maior versatilidade de condições operacionais, necessidade de menores temperaturas de reação e apresentam melhores resultados de conversão do metano (ORTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONIOLO, 2021). Alguns exemplos de reações oxidativas são a oxidação parcial do metano à metanol ou formaldeído e o acoplamento oxidativo do metano.

Dada a sua desejabilidade como um dos principais reagentes químicos de diversos processos industriais, o eteno apresenta, tipicamente, valor comercial muito maior do que outros compostos C1-oxigenados, como o metanol. O acoplamento oxidativo do metano oferece a perspectiva tentadora de produção de eteno através de um único processo de conversão do metano. Espera-se que isso leve a grandes reduções nos custos operacionais e, portanto, benefícios econômicos para a produção de olefinas (HAMMOND; CONRAD; HERMANS, 2012).

2.3 Acoplamento oxidativo do metano

A reação de acoplamento oxidativo do metano (AOM) é realizada em torno de 500 – 1000 °C, na presença de oxigênio, produzindo hidrocarbonetos C2 (etano e eteno) em uma reação radicalar sequencial (HORN; SCHLÖGL, 2015; OLIVOS-SUAREZ et al., 2016). Dentre os possíveis subprodutos da reação pode-se listar os CO_x (CO e CO₂) e hidrocarbonetos de maior massa molecular (C3+) (KARAKAYA et al., 2017). As reações de obtenção do etano, eteno e a reação global do AOM encontram-se evidenciadas nas Reações 1, 2 e 3, respectivamente (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016).





O eteno é um importante produto da reação de AOM, que apresenta grande interesse comercial, utilizado para a produção de vários intermediários químicos e polímeros. Como exemplo, é utilizado para a síntese do polietileno ((CH₂-CH₂)_n) e sua oligomerização pode contribuir para a produção de gasolina (C₅-C₁₀) e diesel (C₁₀-C₂₀) (KARAKAYA et al., 2017). Atualmente ele é produzido majoritariamente via craqueamento a vapor do etano e da nafta. Nesses processos há a conversão térmica dos reagentes (> 750 °C), via mecanismo radicalar em fase gasosa, produzindo eteno, olefinas de cadeia curta e H₂ (GAO et al., 2019). Esse processo é altamente endotérmico, e associado às metodologias de purificação dos produtos, emite grandes quantidades de CO₂ na atmosfera, cerca de 2 – 3 vezes a mais que a quantidade de eteno produzida (GALADIMA; MURAZA, 2016; GAO et al., 2019).

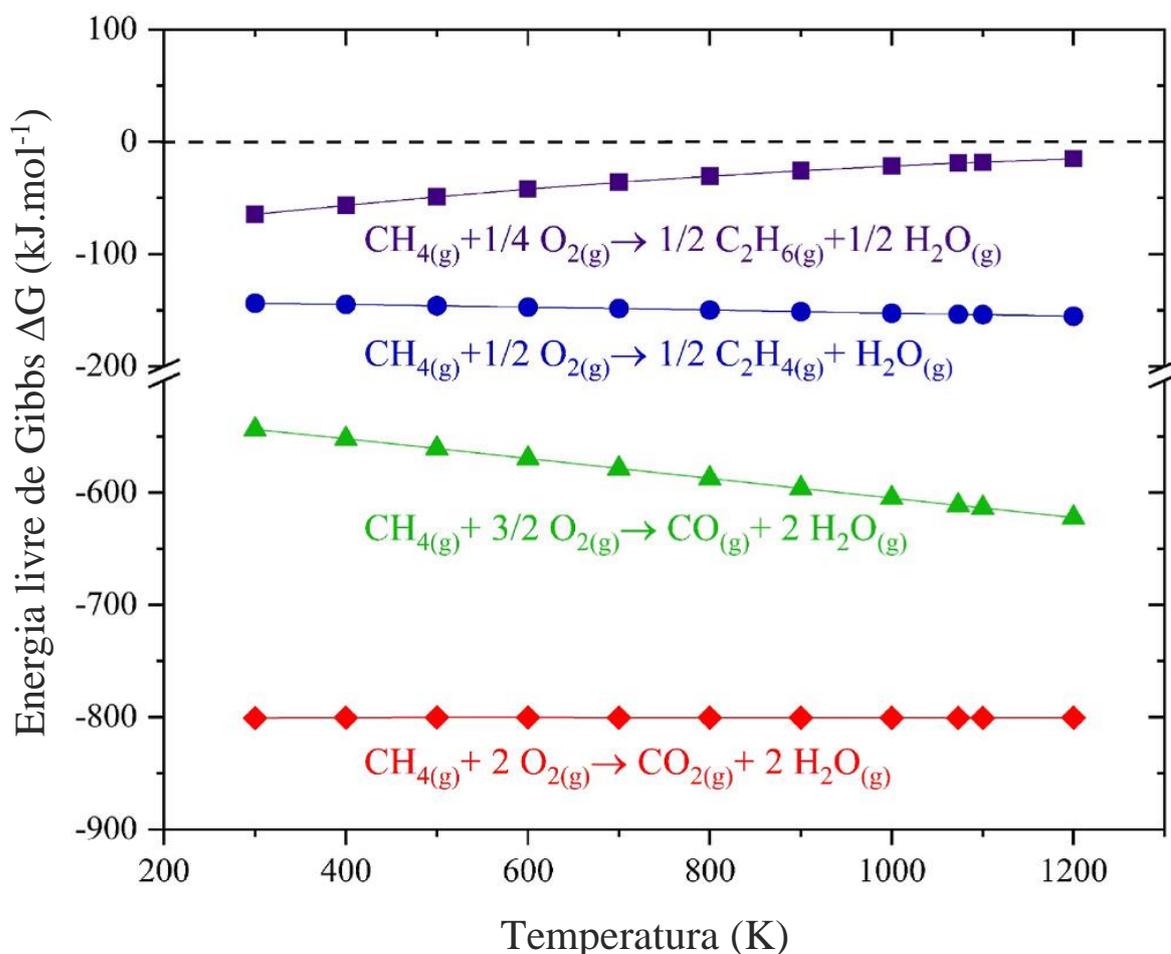
Vias indiretas de conversão do metano a partir do gás de síntese também podem ser utilizadas para a produção do eteno. Entretanto, essa abordagem requer a remoção do oxigênio do CO para a produção de hidrocarbonetos. A redução do CO pode ser realizada pelo H₂ ou por meio de uma segunda molécula de CO, que pode agir como agente redutor. Isso reduz a eficiência de utilização do átomo de carbono ou conduz ao consumo elevado de H₂, muitas vezes produzido a partir de recursos fósseis, que é acompanhado da emissão de CO₂. Assim, a rota indireta é caracterizada pela adição do átomo de oxigênio ao carbono do metano para formar o gás de síntese, seguida da remoção do oxigênio do CO para formar hidrocarbonetos. Portanto, a conversão direta de metano em hidrocarbonetos, sem passar pela etapa intermediária de produção do gás de síntese, seria potencialmente mais econômica e mais correta ambientalmente (SCHWACH; PAN; BAO, 2017).

2.4 Aspectos termodinâmicos

A questão energética é a maior vantagem que se apresenta ao utilizar o AOM frente às outras rotas de conversão do metano. A entalpia de formação da molécula de água ($\Delta H_f = - 285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) contrabalança a de quebra da ligação da molécula de metano e somada às contribuições das reações de acoplamento dos radicais metila em fase gasosa, tornam a variação da entalpia final negativa. Isso permite que a reação possa ser conduzida em temperaturas menores que outras reações com metano (cerca de 800 °C), além de menor necessidade de alimentação externa de calor (TAKANABE, 2012).

Mas, a termodinâmica também é responsável por um dos maiores desafios associados a reação de AOM: a obtenção de melhores valores de rendimento a C2. Valores baixos de rendimento a C2 foram obtidos no AOM para praticamente todos os catalisadores já testados, ainda muito distantes do limite termodinâmico de 28 – 30% (GAO et al., 2019). Através da análise da Figura 3 pode-se vislumbrar o motivo desse desafio (RTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONILOLO). A formação dos produtos indesejáveis (CO e CO₂) é termodinamicamente mais favorável que a formação do etano e eteno, afetando, portanto, a seletividade da reação. Além disso, o aumento da temperatura favorece ainda mais a formação de compostos CO, enquanto a formação de etano se torna ainda menos favorável (FARRELL; IGENEGBAI; LINIC, 2016).

Figura 3 – Variação na energia livre de Gibbs (ΔG) como função da temperatura para um conjunto de reações em potencial que ocorrem no processo de AOM a 1 atm.



Fonte: Adaptado de Ortiz-Bravo, Chagas & Toniolo, 2021

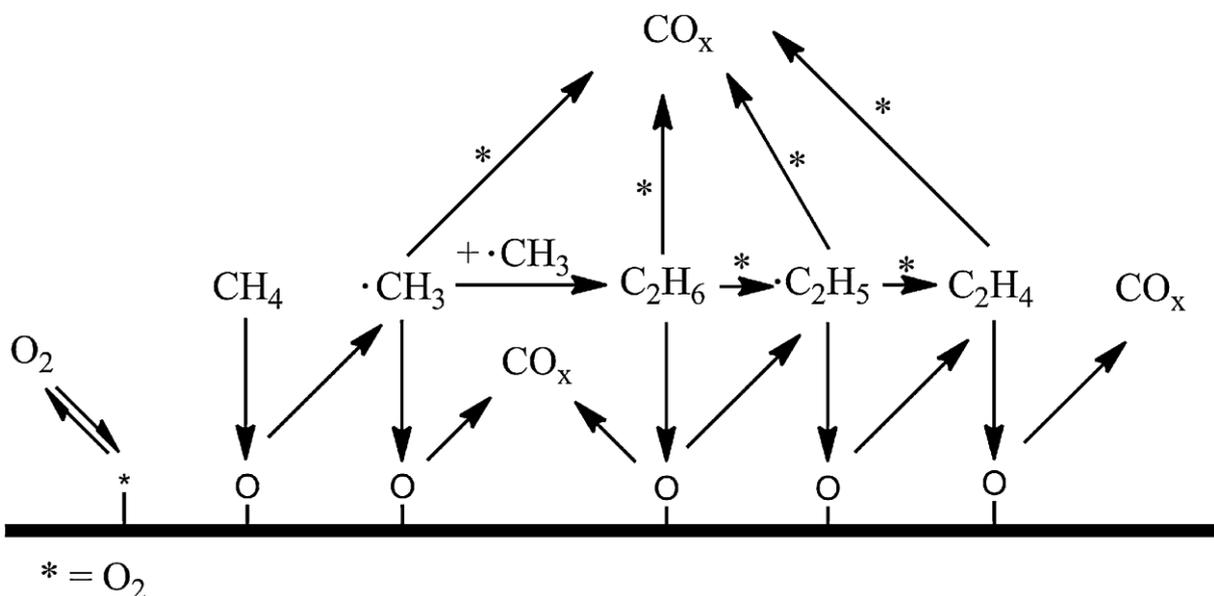
Associado a esses fatores, há o agravante de serem processos catalíticos que englobam uma significativa quantidade de conversões químicas sequenciais. Assim, o produto indesejado

pode ser formado a partir do produto desejado, e, por ser termodinamicamente mais estável, resulta em problemas entre a conversão e seletividade. Dessa forma, qualquer catalisador que opere com altas conversões de metano exibe baixos valores de seletividade a C2 e, apenas operando a baixos valores de conversão do metano é possível obter valores altos de seletividade a C2 (FARRELL; IGENEGBAI; LINIC, 2016).

2.5 Mecanismo de reação do AOM e aspectos cinéticos

Apesar de discrepâncias em relação aos detalhes do mecanismo da reação de AOM, a maioria dos estudos aponta que os catalisadores são óxidos metálicos que apresentam sítios ativos que removem homoliticamente o hidrogênio do metano, liberando radicais metila em fase gasosa. Durante essa etapa, o radical acopla com outra metila levando a formação do etano. Uma vez que os sítios ativos são capazes de remover o hidrogênio de qualquer hidrocarboneto, o etano passa pelas mesmas etapas de abstração que o metano sobre a superfície do catalisador e por desidrogenação oxidativa chega-se ao eteno (TAKANABE, 2012), como apresentado na Figura 4 (BECK et al., 2014). Os compostos CO_x podem ser derivados de vários caminhos reacionais diferentes. Os radicais metila ou os compostos C2 podem ser reativados na superfície do catalisador ou mesmo interagir com espécies de oxigênio em fase gasosa (ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021).

Figura 4 – Modelo reacional simplificado para a reação de AOM.



Fonte: Beck et. al., 2014

O estudo do mecanismo e limitações cinéticas do AOM é desafiador devido ao complexo conjunto de caminhos reacionais dessa rota (ORTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONIOLO, 2021). Em primeiro lugar, o mecanismo reacional do AOM envolve uma etapa heterogênea (sobre a superfície do catalisador) e uma etapa homogênea (em fase gasosa) com forte influência entre si. Além disso, as reações radicalares que ocorrem em fase gasosa são muito rápidas, o que impede a identificação de todas as espécies intermediárias formadas (ORTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONIOLO, 2021). Por fim, a quantidade de radicais formados pode ser exorbitante, chegando a 269 espécies radicais formadas via 1582 reações paralelas, segundo o modelo microcinético proposto por Dooley e colaboradores (2010).

Outros fatores também contribuem para a falta de experimentos cinéticos rigorosos no AOM. Um exemplo é a dificuldade de controle da temperatura local devido a formação de *hot spots* criados pelas reações altamente exotérmicas de oxidação completa. Outros fatores, como a deposição de carbono e a baixa estabilidade térmica de alguns catalisadores, resultam em uma rápida mudança de natureza e número de sítios ativos, modificando os caminhos reacionais (FARRELL; IGENEGBAI; LINIC, 2016).

Há muito debate na literatura quanto ao mecanismo de ativação da ligação C-H, em especial sobre rotas de ativação via quebra homolítica ou heterolítica (KARAKAYA et al., 2017). Em geral, espécies eletrofílicas de oxigênio geralmente ativam o metano por uma via homolítica enquanto oxigênios nucleofílicos formam metoxi-grupos que levam a caminhos reacionais pouco seletivos (SCHWACH; PAN; BAO, 2017). A formação do radical metila via rota heterogênea ocorre através de um mecanismo de reação Eley-Rideal e é iniciada pela reação com o oxigênio da superfície do catalisador (O(s)) (Reação 4).



Já em fase gasosa, a dissociação homolítica da ligação C-H ocorre preferencialmente. Devido ao elevado potencial de ionização e pequena eletroafinidade do metano, a entalpia para a dissociação heterolítica é alta. Por exemplo, a desprotonação não catalítica da reação do metano (em fase gasosa) tem entalpia padrão de reação de $\sim 1745 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para formação do ânion metila e próton. A dissociação do metano em cátion metila e um hidreto é apenas levemente menos endoenergética com $\sim 1460 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (SCHWACH; PAN; BAO, 2017). A química da fase gasosa contribui para a formação do radical metila através de mecanismos oxidativos e não-oxidativos. O metano pode ser atacado em fase gasosa tanto pelo O_2 quanto

por radicais de oxigênio (KARAKAYA et al., 2017). Exemplos de rotas de ativação do metano em fase gasosa são destacadas nas Reações 5 – 10.



As reações radicalares seguem três etapas principais: a iniciação, propagação e terminação. Após a iniciação das reações radicalares (formação do radical metila), a propagação ocorre levando a formação de novos radicais, que possuem baixo controle de seletividade, podendo seguir centenas de rotas reacionais. Finalmente, na etapa de terminação, os radicais metila se recombinam em fase gasosa formando o etano, como apresentado na Reação 11. Por meio da rota homogênea, o eteno é formado por processo desidrogenativo através de reação com $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ e $\text{CH}_3\cdot$, passando pelo radical etila como intermediário ($\text{C}_2\text{H}_5\cdot$). O radical etila também pode ser formado a partir da reação do etano com a superfície do catalisador.

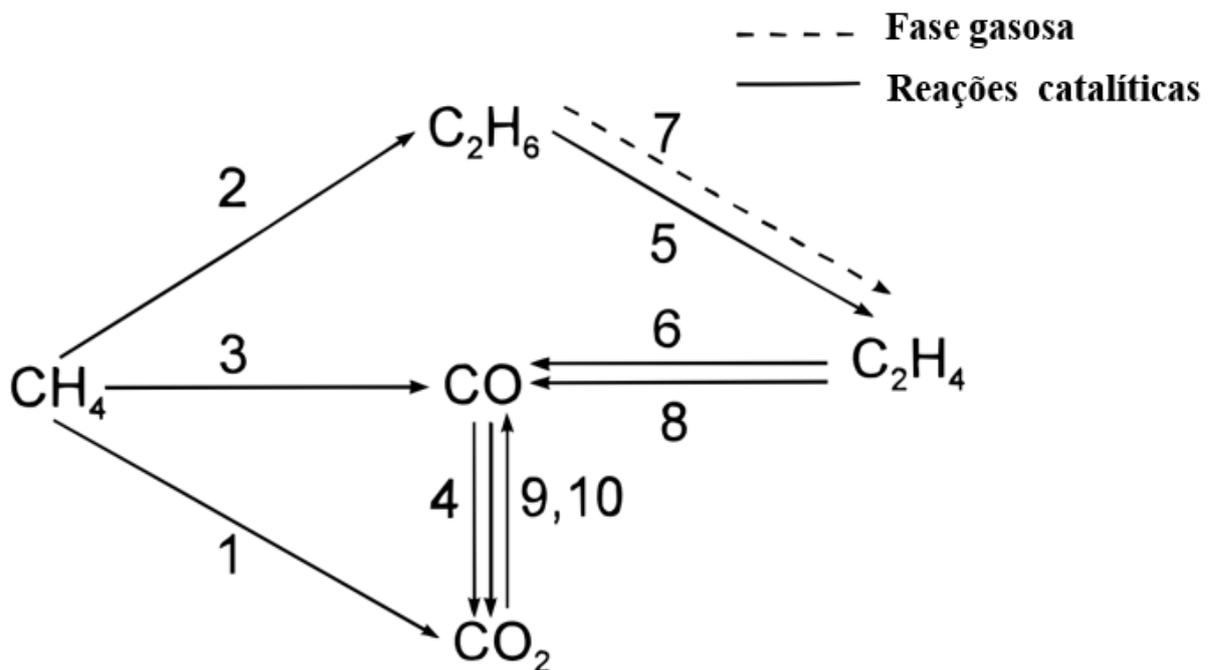


No modelo cinético proposto por Karakaya e colaboradores (2017), a formação dos subprodutos CO_x e hidrocarbonetos C_2+ ocorrem praticamente simultaneamente. Rotas homogêneas e heterogêneas incluem a formação direta e indireta de compostos CO_x . A oxidação direta via fase gasosa é dominada pela reação do radical metila com o O_2 formando espécies $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ e $\text{CH}_2\text{O}\cdot$ e a rota indireta por meio da reação do eteno com O_2 , $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ e $\text{CH}_3\cdot$, formando a espécie $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$. Na superfície do catalisador, a oxidação direta ocorre pela reação do radical metila com o $\text{O}(\text{s})$ formando a espécie $\text{CH}_3\text{O}(\text{s})$ e indireta via reação do eteno com $\text{O}(\text{s})$, formando espécies $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ ou $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{s})$ (KARAKAYA et al., 2017). A contribuição de cada rota dependerá da concentração de oxigênio e temperatura de reação. Rotas diretas de oxidação via fase gasosa são dominantes em temperaturas relativamente baixas (660°C). Contribuições diretas e indiretas via rotas heterogêneas são pequenas nessa temperatura. Com o aumento da temperatura para 760°C há o aumento da contribuição das rotas indiretas, em fase gasosa, e diretas, na superfície do catalisador. Em 790°C há predominância do mecanismo oxidativo direto em fase gasosa. Logo, mecanismos via fase gasosa parecem ter maior

influência para a formação de subprodutos que as rotas heterogêneas (KARAKAYA et al., 2017).

Um modelo cinético interessante foi proposto por Stansch, Mleczko & Baerns (1997) utilizando o catalisador $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$. Baseado nos seus resultados os autores desenvolveram um modelo cinético conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Esquema reacional do modelo cinético proposto por Stansch, Mleczko & Baerns (1997).



Fonte: Adaptado de Stansch, Mleczko & Baerns, 1997

Apesar de relativamente simples, esse modelo tem se provado suficientemente descritor dos dados experimentais observados para outros óxidos do AOM. Segundo o modelo proposto, o AOM pode ser descrito por 10 etapas reacionais com o metano sendo convertido via 3 reações paralelas. A etapa 1 é uma rota não seletiva de oxidação completa do metano a CO_2 , assim como ocorre na etapa 3, para a formação de CO . Já na etapa 2 o metano é convertido seletivamente a etano. Nas etapas consecutivas, o etano pode ser convertido a eteno por duas rotas paralelas, através da desidrogenação oxidativa via rota heterogênea (etapa 5) ou via desidrogenação térmica em fase gasosa (etapa 7). Nesse modelo foram negligenciadas as reações de conversão direta do etano a CO e CO_2 . A oxidação do eteno pode ocorrer em duas etapas paralelas através da reação com O_2 (etapa 6) ou com água através da reforma a vapor do eteno a CO (etapa 8). Ainda de acordo com o modelo proposto, o CO pode reagir com O_2 para a formação de CO_2 (etapa 4), ou por meio da reação de deslocamento gás água (etapas 9 e 10

por ser reversível) (STANSCH; MLECZKO; BAERNS, 1997). Por fim, pode-se notar que o modelo também desconsidera possíveis rotas de formação de coque.

Através desse modelo pode-se observar que as reações que levam a formação dos CO_x exibem aproximadamente dependência de primeira ordem com a pressão parcial de O_2 , enquanto as reações para formação dos produtos C_2 apresentam dependência de $\sim 1/2$ ordem (FARRELL; IGENEGBAI; LINIC, 2016). Portanto, há uma preferência termodinâmica e cinética de formação de CO_x .

Assim, ainda há alguns obstáculos a serem superados para que se obtenha um processo de AOM com resultados mais promissores. Dentre elas pode-se citar o desafio da obtenção do rendimento e seletividade almejados relacionados à termodinâmica e cinética da reação (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016). Outros impasses estão associados à dificuldade de encontrar catalisadores seletivos e resistentes à desativação ao longo do tempo. Isso ocorre em virtude das condições reacionais, principalmente devido a processos de agregação das partículas do catalisador, que resultam na diminuição da sua área específica de superfície (CHOUDHARY; UPHADE, 2004).

2.6 A influência das condições reacionais no AOM

As condições reacionais nas quais o AOM será empregado também afetam significativamente o desempenho dos catalisadores utilizados nessa reação. Suzuki e colaboradores (2019) desenvolveram uma abordagem estatística (aprendizado de máquina) para avaliar composições e condições reacionais do AOM da literatura. Baseados no ajuste do modelo estatístico que previa o desempenho de catalisadores no AOM, os autores observaram que havia uma forte dependência das condições experimentais para a obtenção de boas previsões catalíticas (SUZUKI et al., 2019). Assim, parâmetros de reação como a razão CH_4/O_2 , temperatura de reação, uso de diluentes, entre outros, são importantes fatores a serem considerados para obter melhores valores de seletividade em reações de AOM.

Razões elevadas de O_2/CH_4 levam a uma oxidação excessiva dos produtos gerando baixa seletividade da reação (CHOUDHARY; UPHADE, 2004). Em contrapartida, razões elevadas de CH_4/O_2 resultam em maiores valores de seletividade a C_2 , porém, acompanhados de menores valores de rendimento a esses hidrocarbonetos. Isso acontece devido a uma menor regeneração das vacâncias de oxigênio formadas na superfície ao longo da reação, exaurindo os sítios ativos para a ativação do metano (resultando em menores valores de conversão do metano) (CHOUDHARY; UPHADE, 2004).

Como o aumento da conversão leva a uma diminuição da seletividade (CHOUDHARY; UPHADE, 2004), essa última é considerada mais importante porque o metano não reagido pode ser reaproveitado em um processo de reciclo. Além disso, o AOM pode ser acoplado a um segundo processo de conversão dos reagentes não convertidos e subprodutos indesejados. Por exemplo, o AOM pode ser acoplado a uma reação de reforma do metano não convertido usando o subproduto CO_2 como reagente para produzir gás de síntese (FARRELL; IGENEGBAI; LINIC, 2016).

Variações na temperatura também afetam a distribuição dos produtos formados. O aumento da temperatura pode favorecer a formação de eteno em relação ao CO_2 . Isso ocorre principalmente devido ao favorecimento da dessorção dos radicais etílicos formados na superfície do catalisador reduzindo a formação de precursores responsáveis pela formação do CO_2 (CIAMBELLI et al., 2000). Dentre os problemas relacionados à temperatura tem-se a criação de *hot spots*, principalmente devido à reação global ser exotérmica e colaborar para o aumento da temperatura em pontos específicos reacionais. Esse processo dificulta o controle térmico e leva a uma maior desativação, principalmente por sinterização ou sublimação da fase ativa.

O uso de diluentes, como o uso de gases inertes (N_2 e He) ou quartzo moído misturado ao catalisador no reator, apresentam-se como uma forma de contornar esse problema (CHOUDHARY; UPHADE, 2004). Por outro lado, sistemas catalíticos muito diluídos apresentam maiores custos operacionais correlacionados a processos de purificação.

Assim, a partir dessa análise inicial pode ser observado que modificações nas condições reacionais apresentam vantagens e desvantagens na variação de cada parâmetro. O uso de ferramentas estatísticas de otimização é uma excelente opção para a obtenção do máximo potencial de cada item. A utilização de um método multivariado permite variar os parâmetros que afetam a reação e entender a extensão da sua influência através do uso do menor número de experimentos possíveis para extrair essas informações (BREITKREITZ; SOUZA; POPPI, 2014). Todos os parâmetros podem ser variados simultaneamente em um conjunto de experimentos pré-determinados e através da construção de um modelo matemático, os resultados que descrevem o comportamento do sistema podem ser investigados. Esses experimentos apresentam muitas vantagens em relação às abordagens univariadas como a investigação dos efeitos de interação entre as variáveis e a sistematização do trabalho, atribuindo pesos iguais para todas as variáveis estudadas (BREITKREITZ; SOUZA; POPPI, 2014). Além disso, os tratamentos matemáticos dos resultados obtidos permitem a construção de uma superfície de resposta que descreve a propriedade de interesse em função dos fatores

variados. Isso permite a previsão de resultados dentro de toda a região experimental utilizada e não apenas os pontos específicos nos quais os experimentos foram realizados (BREITKREITZ; SOUZA; POPPI, 2014).

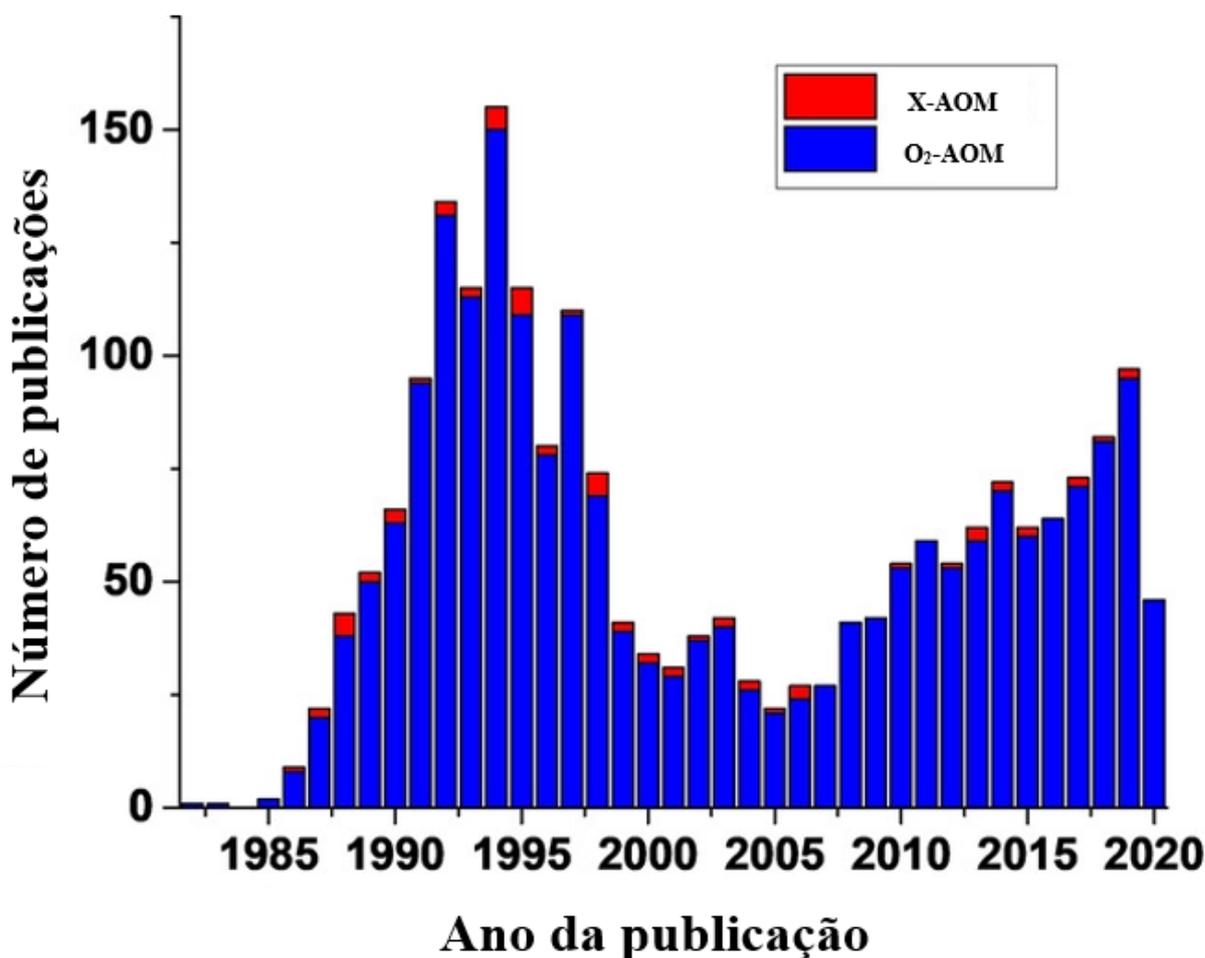
2.7 Acoplamento oxidativo do metano com oxidantes alternativos

Uma estratégia interessante para aumentar a seletividade no AOM é modificar a espécie oxidante empregada. A substituição do O_2 por oxidantes menos agressivos, como o CO_2 , N_2O ou S_2 , tem sido utilizada como uma maneira de otimizar a seletividade a C_2 através da diminuição dos processos de superoxidação. Melhores desempenhos catalíticos podem ser consequência das mudanças na termodinâmica reacional ou variações nas espécies de oxigênio do sítio ativo para reação, ou uma combinação de ambos os fatores (ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021).

Poucos trabalhos foram desenvolvidos variando esse parâmetro, como pode ser observado pela Figura 6, que sumariza os trabalhos de AOM ao longo dos anos, subdividindo-o com relação ao oxidante empregado (ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021). O AOM começou a ser estudado por volta de 1980 e apresentou seu auge entre 1990 e 1995, com queda do interesse a partir dessa data. Por volta de 2005 o interesse nessa reação voltou a crescer devido a revolução do gás de xisto (*shale gas*) (ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021). Desde os primeiros anos foram investigados oxidantes alternativos, mas sempre com um volume de publicações muito menor do que as publicações do AOM tradicional, utilizando O_2 como oxidante.

A reação de regeneração do sítio ativo com o CO_2 , assim como a reação geral do AOM usando CO_2 são apresentadas pelas Reações 12 e 13, respectivamente (YABE et al., 2017). O CO_2 é um oxidante barato, não-tóxico, abundante e interessante do ponto de vista ambiental. Por ser um dos componentes principais do biogás, junto com o metano, a utilização de ambos os gases durante a reação do AOM seria interessante para evitar gastos com purificações. Além disso, espera-se também que a CO seja o único subproduto do AOM utilizando CO_2 como oxidante. Um benefício adicional para este oxidante é que o CO_2 não induzirá reações radiculares em fase gasosa e, portanto, espera-se que um mecanismo de reação heterogênea domine (HAMMOND; CONRAD; HERMANS, 2012).

Figura 6 – Número de publicações do AOM ao longo dos anos. As barras azuis representam as publicações de AOM utilizando O₂ como oxidante e as barras vermelhas as publicações utilizando oxidantes alternativos.



Fonte: Adaptado de Arinaga, Ziegelski & Marks, 2021

Entretanto, um problema recorrente na utilização do CO₂ como oxidante para o AOM é que ele pode seguir um mecanismo preferencial de formação de depósitos de carbono na superfície do catalisador, como visto na Reação 14 (MUNIZ, 2007), o que poderia levar à sua desativação.



Outra possibilidade é a aplicação do N₂O como oxidante para a reação de AOM. Além das vantagens ambientais da utilização do N₂O, seu mecanismo de regeneração dos sítios ativos

gera superfícies de oxigênio mais seletivas. O desempenho superior com N₂O pode ser explicado pela formação de oxigênio monoatômico a partir da dissociação do N₂O na superfície do catalisador, enquanto espécies de oxigênio biatômicas são originadas pela adsorção do O₂ (LANGFELD et al., 2012). A formação de espécies monoatômicas é facilitada para o N₂O em comparação ao O₂ uma vez que a energia de ligação O-N é muito menor (167,4 kJ.mol⁻¹) que a energia de ligação O-O no O₂ (498,4 kJ.mol⁻¹) (LIU et al., 2010). Espécies monoatômicas atuam melhor para a ativação do metano, enquanto espécies biatômicas apresentam maior influência para a obtenção dos compostos CO_x (LANGFELD et al., 2012).

A maioria dos catalisadores testados até o presente momento indica que a utilização do N₂O resulta em uma diminuição da conversão do metano e aumento da seletividade a C₂ quando comparado ao O₂ (YAMAMOTO et al., 1993; FERREIRA et al., 2017; ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021). A Tabela 3 sumariza as variações nas energias de Gibbs da reação de AOM e das reações de superoxidação utilizando o O₂ e o N₂O como oxidantes (ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021). Diferenças na termodinâmica dos dois processos são indicativos iniciais de variações na distribuição dos produtos das reações. Segundo a Tabela 3, a reação de AOM com N₂O apresenta-se como um processo mais espontâneo que o AOM com O₂. Entretanto, variações na cinética de reação e da ativação do oxidante também afetam os mecanismos de reação dessas duas rotas (ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021).

Tabela 3 – Energia livre de Gibbs (ΔG) para as reações de acoplamento oxidativo do metano e oxidação completa do metano e eteno usando O₂ e N₂O como oxidantes.

Reações com O₂	ΔG_{rxn} at 800 °C (kJ.mol⁻¹)
2 CH ₄ + O ₂ → C ₂ H ₄ + 2 H ₂ O	-307
2 CH ₄ + ½ O ₂ → C ₂ H ₆ + H ₂ O	-114
CH ₄ + 2 O ₂ → CO ₂ + 2 H ₂ O	-792
C ₂ H ₄ + 3 O ₂ → 2 CO ₂ + 2 H ₂ O	-1294
Reações com N₂O	ΔG_{rxn} at 800 °C (kJ.mol⁻¹)
2 CH ₄ + 2 N ₂ O → C ₂ H ₄ + 2 H ₂ O + 2 N ₂	-622,7
2 CH ₄ + N ₂ O → C ₂ H ₆ + H ₂ O + N ₂	-279
CH ₄ + 4 N ₂ O → CO ₂ + 2 H ₂ O + 4 N ₂	-1432
C ₂ H ₄ + 6 N ₂ O → 2 CO ₂ + 2 H ₂ O + 6 N ₂	-2242

Fonte: Adaptado de Arinaga, Ziegelski & Marks, 2021

Muitas semelhanças podem ser destacadas entre as reações de AOM que utilizam O_2 e N_2O como oxidantes. A basicidade da superfície e a quantidade e labilidade dos oxigênios são fatores importantes que afetam a reatividade e a seletividade para ambos os sistemas. Além disso, o papel tanto do O_2 quanto do N_2O na reposição/formação de espécies ativas de oxigênio na superfície tem sido enfatizado (ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021). No entanto, o alto custo desse oxidante desafia a sua aplicação prática. Além disso, como a ativação do N_2O leva a formação de N_2 , que dilui os produtos, esse processo exigiria etapas adicionais de separação. No entanto, o AOM com N_2O é um processo útil para estudar o papel das espécies de oxigênio adsorvidas e destaca que altos rendimentos de C2 são possíveis se a presença de espécies de oxigênio não seletivas for controlada (ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021).

2.8 Características importantes dos sítios ativos do AOM

Os sítios ativos responsáveis pela ativação da ligação C-H de moléculas de metano da reação de AOM são, em geral, atribuídas a espécies de oxigênio reativos disponíveis na superfície do catalisador (GAMBO et al., 2018). Diferentes opiniões são reportadas na literatura em relação à natureza desses sítios ativos devido a presença de diferentes espécies de oxigênios e como cada uma pode ter um papel diferente dentro dos possíveis caminhos oxidativos. Dentre essas espécies estão incluídas: oxigênio chemisorvido (O_2^{-1}), oxigênio adsorvido dissociativamente (O^{-1}), íons oxigênio adsorvidos (O^{2-}) e oxigênios da rede dos catalisadores (O^{2-}) (GAMBO et al., 2018).

Muitos estudos, teóricos e experimentais, tem surgido na tentativa de esclarecer os principais papéis dessas espécies de oxigênio na reação de AOM. O trabalho de Osada e colaboradores (1990) investigou catalisadores Y_2O_3-CaO e, segundo suas interpretações, as espécies superóxido (O_2^{-1}) poderiam desempenhar um papel importante na conversão seletiva do metano. Yang e colaboradores (1994) concordaram com essa interpretação e associaram as espécies de superóxido como sítios ativos seletivos para ativação de metano.

Gordienko e colaboradores (2016) estudaram a contribuição de oxigênios da rede dos catalisadores e revelaram que os catalisadores sintetizados tinham dois tipos de espécies de oxigênio ligados à superfície (fraca e fortemente ligados). Além disso, estabeleceram correlações entre a seletividade da reação e a temperatura de redução. Como a temperatura de redução se refere a temperatura de ativação de cada espécie de oxigênio, essa descoberta indicava que cada espécie era responsável por uma rota diferente na reação de AOM. Apesar da contribuição de espécies fortemente ligadas não poderem ser completamente acessadas, o

estudo deles revelou que espécies de oxigênio fracamente ligadas contribuíam consideravelmente para melhores atividades e estabilidades na performance de catalisadores no AOM (GORDIENKO et al., 2016).

O Trabalho de Kim e colaboradores (2017) estudou catalisadores LaXO_3 ($X = \text{Al}, \text{Fe}$ ou Ni) na reação de AOM e através de testes catalíticos sem uso de oxidantes mostrou que o metano pode reagir direto com espécies de oxigênio da rede desses catalisadores. Dependendo do cátion em X as propriedades desses oxigênios variavam, levando a formação de diferentes produtos. Variações nas energias de ligação dos oxigênios da rede foram observadas para os três catalisadores e resultaram em diferentes valores de conversão de metano e seletividade a C2. LaAlO_3 apresentou a maior energia de ligação, indicando que o sítio ativo possuía caráter mais eletrofílico, seguido do LaFeO_3 e LaNiO_3 , que apresentou caráter mais nucleofílico. Correlacionando com os resultados catalíticos, espécies de oxigênio da rede com maior caráter eletrofílico são responsáveis por seletivamente produzirem hidrocarbonetos C2 a partir do metano, espécies moderadas preferem produzir CO e espécies nucleofílicas produzem mais CO_2 . Por fim, baseado em suas descobertas os autores atribuíram essa diferença a maior facilidade de espécies de oxigênio eletrofílicas encontradas na superfície favorecerem a formação dos radicais metila, etapa limitante da velocidade de reação (KIM et al., 2017).

Dessa forma pode-se compreender que as espécies de oxigênio da rede dos catalisadores são seletivas para a reação de AOM. A extensão da contribuição desses oxigênios depende da sua disponibilidade para participar do processo de quebra da ligação C-H do metano. Assim, a concentração de vacâncias de oxigênio, especialmente em altas temperaturas, pode ser correlacionada com a abundância dessas espécies de oxigênio e sua disponibilidade como sítios ativos. Consequentemente, catalisadores eficientes no AOM devem possuir alta concentração de vacâncias de oxigênio na temperatura de reação (GAMBO et al., 2018).

As vacâncias de oxigênio na superfície dos catalisadores também são formadas ao longo da reação quando o oxigênio do sítio ativo deixa a estrutura na forma de água e podem ser preenchidas pelo oxigênio em fase gasosa ou por oxigênio do *bulk* do óxido que migra para a superfície (KIM et al., 2017). Embora a primeira opção seja favorecida cineticamente, a migração ocorre quando não há alimentação suficiente de oxigênio durante a reação. O rápido reciclo do catalisador é interessante para atingir maiores valores de conversão do metano. Entretanto, esse tipo de superfície óxida favorece a formação dos CO_x , enquanto uma superfície com maior quantidade de oxigênio da rede cristalina favorece a liberação do radical metila antes de sua completa oxidação (KIM et al., 2017). Devido a isso, uma boa mobilidade de oxigênio

apresenta-se como uma característica importante para o desenvolvimento de um bom catalisador para as reações de AOM.

De fato, variações na seletividade a C₂ são dependentes da habilidade (ou melhor, a inabilidade) do radical metila ser adsorvido e oxidado pela superfície do catalisador. Há um balanço entre a energia de ativação da ligação C-H, que determina a conversão, e a energia de adsorção dos radicais metila, que determinam a seletividade da reação (KUMAR et al., 2016). Kumar e colaboradores (2016) estudaram diversos óxidos puros e dopados através de DFT. Os autores observaram que maiores atividades no AOM eram obtidas com o aumento da redutibilidade da superfície óxida e estabeleceram uma correlação entre a energia para ativação da ligação C-H e a energia para formação de vacâncias de oxigênio, associada a redutibilidade do catalisador. Entretanto, acima de uma certa concentração de vacâncias de oxigênio, a barreira de ativação do metano se torna independente da sua distribuição e a partir de um certo grau de redutibilidade, a oxidação do metano é favorecida, formando maiores quantidade de compostos CO_x. Assim, a redutibilidade é um fator a ser otimizado para a obtenção de melhores rendimentos a C₂ (KUMAR et al., 2016).

A natureza ácida/básica dos sítios ativos também é uma característica importante para catalisadores empregados na reação de AOM. Além da influência das vacâncias de oxigênio, a basicidade é determinada pela força de ligação entre as espécies catiônicas e aniônicas presentes na rede do óxido. Resultados teóricos indicam que catalisadores básicos apresentam maior seletividade para C₂ em comparação aos catalisadores ácidos (GAMBO et al., 2018). O uso de substituintes apropriados pode alterar a organização dos cátions na rede cristalina e conseqüentemente a estrutura eletrônica do óxido. A adição de cátions de menor valência na estrutura de óxidos resulta em menores valores de coordenação do oxigênio, enfraquecendo sua ligação e tornando-o mais básico (GAMBO et al., 2018). Recentemente, estudos teóricos (utilizando DFT) e estudos experimentais, com viés mais fundamentalista, têm providenciado grandes descobertas na correlação entre as propriedades de catalisadores e sua atividade no AOM, além de descobertas no mecanismo de reação (GAMBO et al., 2018). Em geral, os sítios ativos dos catalisadores geralmente facilitam as reações químicas via interações eletrônicas com as moléculas reagentes e isso depende fortemente do seu arranjo eletrônico (GAMBO et al., 2018).

2.9 Catalisadores para o AOM

O estudo pioneiro de catalisadores para aplicação na reação de AOM foi desenvolvido por volta de 1980 pelos pesquisadores Keller & Bhasin e Hinsien & Baerns, propondo um mecanismo de ativação do metano e regeneração dos catalisadores, que é aceito até hoje (FARRELL; IGENEGBAI; LINIC, 2016). Desde os primeiros trabalhos publicados desse processo, a maioria dos esforços de pesquisa tem se concentrado na identificação de catalisadores que maximizam o rendimento do etano e do eteno (hidrocarbonetos C₂). Estes estudos mostraram que catalisadores mistos de óxido metálicos, como Li/MgO e Mn/Na₂WO₄/SiO₂, operando a temperaturas entre 670 e 950 °C, em geral, apresentam os maiores rendimentos C₂ relatados (FARRELL; IGENEGBAI; LINIC, 2016). Muitos estudos utilizaram o catalisador Li/MgO como referência, em especial nos anos 1980. Entretanto, a baixa estabilidade térmica desses materiais resulta na desativação dos catalisadores por mudanças morfológicas e químicas acima de 634 °C (ORTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONIOLO, 2021). Por outro lado, Mn/Na₂WO₄/SiO₂ é considerado o catalisador mais promissor para o AOM, com elevados rendimentos a C₂ (14 a 27%) e alta estabilidade (até 500 h) (ORTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONIOLO, 2021). No entanto, os sítios ativos desse catalisador ainda não foram esclarecidos devido à sua complexidade estrutural. Portanto, há a necessidade de uma pesquisa mais fundamental para esclarecer os sítios cataliticamente ativos para o AOM. Assim, a investigação dos sítios ativos através de estruturas relativamente mais simples e claras, como óxidos metálicos puros ou catalisadores do tipo perovskita, são ideais (CHO et al., 2021).

Dentre as principais características para a obtenção de catalisadores eficientes para o AOM, estes devem apresentar estabilidade química, térmica e hidrotérmica, fortes sítios ativos de caráter básico, mobilidade de oxigênio e a presença de uma superfície de íons oxigênio (IVANOV et al., 2014). Segundo Hammond e colaboradores (2012) dentre as principais estratégias para a obtenção de um catalisador eficiente para reações de AOM está o uso de efeitos sinérgicos entre:

- (a) fortes óxidos básicos como MgO e La₂O₃ que resultam em um catalisador com maior suscetibilidade para quebrar a ligação C-H;
- (b) Dopantes incorporados, em pequenas concentrações, à estrutura do óxido como Ce, Na, Li, Mn e W;
- (c) Outros possíveis promotores que auxiliam os catalisadores quanto à atividade ou estabilidade.

Ito e colaboradores (1985) estudaram catalisadores de 1%Li/MgO e obtiveram 54,7% de seletividade a C2 e 4,4% de conversão do metano a 650 °C. Em comparação, o MgO puro não apresentou formação de compostos C2 e obteve apenas 1% de conversão do metano. Assim, os resultados obtidos com o catalisador Li/MgO motivaram o desenvolvimento de novos catalisadores através da dopagem do óxido de MgO (ITO et al., 1985).

Catalisadores de MgO promovidos com Ca foram estudados por Cho e colaboradores (2021). Novamente foi obtido baixo desempenho no AOM para o catalisador MgO puro, enquanto a adição de 1% de Ca como promotor levou o rendimento a C2 para 14,1%. Essa variação foi atribuída ao aumento da quantidade de vacâncias de oxigênio com a adição do Ca à rede, resultando em sítios de basicidade moderada. Entretanto, o uso de maiores teores de Ca poderia levar a formação de vacâncias de oxigênio com basicidade forte, como observado para as amostras contendo 10% de Ca, que obtiveram maiores seletividades a CO_x (aproximadamente 12% de rendimento a C2) (CHO et al., 2021).

A basicidade dos óxidos de terras raras os tornou potenciais catalisadores para as reações de AOM e muitos estudos foram realizados sobre estes catalisadores e sua interação com MgO. Choudhary e colaboradores (1997) estudaram catalisadores de MgO promovidos com terras raras (La, Ce, Nd, Eu e Yb) aplicados na reação AOM. As condições reacionais empregadas foram de T = 800 °C, CH₄/O₂ = 8 e GHSV = 51600 cm³.g⁻¹.h⁻¹. De acordo com o estudo, as propriedades catalíticas e de superfícies são influenciadas pelo tipo de promotor e sua concentração. O uso desses promotores resultou em um aumento da seletividade a C2, em especial para os catalisadores La-MgO, Ce-MgO e Eu-MgO (69,8%, 65,7% e 68,2% de seletividade a C2, respectivamente contra 37,6% do MgO não promovido) (CHOUDHARY; RANE; CHAUDHARI, 1997). Estudos posteriores sobre MgO promovidos com La também mostraram um aumento da estabilidade térmica do catalisador, melhorando assim sua seletividade a C2 por resistir à sinterização e desativação por mais tempo durante a reação (testes de até 120 h de duração) (CHOUDHARY; UPHADE, 2004).

Estudos sobre a ativação do etano para a formação do eteno também demonstraram que a adição de La em MgO aumenta a produção do eteno através de uma estabilização da superfície catalítica. A produtividade de eteno passou de 1,7 kg.kg⁻¹.h⁻¹ para o MgO puro para 5,6 e 3,6 kg.kg⁻¹.h⁻¹ para as amostras contendo 5% e 10% de La, respectivamente em reações realizadas a 700 °C. Isso resulta em uma maior atividade catalítica por área específica de superfície dos catalisadores em comparação aos óxidos de Mg ou La puros (CIAMBELLI et al., 2000).

Becker e Baerns (1991) estudaram catalisadores La/CaO e Sr-La/CaO e reportaram uma seletividade e rendimento a C2+ de 76% e 9%, respectivamente a 740 °C (para o La/CaO). Os

autores mostraram que o desempenho dos catalisadores no AOM dependia da composição de La na superfície e da formação de íons superóxidos como sítios ativos. Entretanto, íons superóxidos foram posteriormente atribuídos a processos de oxidação completa do metano a compostos CO_x . A adição de 20% de Sr na rede do catalisador La/CaO aumentou a conversão do metano (passou de 37% para 43%) e a seletividade a C2 (passou de 15% para 20%). Os autores atribuíram os resultados ao aumento da quantidade de sítios básicos, porém, maiores quantidades de Sr levaram a diminuição da atividade catalítica devido a formação de carbonatos estáveis na superfície, inativos no AOM (BECKER; BAERNS, 1991).

Dedov e colaboradores (2003) demonstraram que a dopagem de Ce em 10% sobre os óxidos de lantânio resultou em um aumento da conversão do metano e do rendimento de C2+ (rendimento a C2 de 10,4% para o La_2O_3 contra 17,2% do La-Ce), apesar do CeO_2 puro não apresentar atividade catalítica para as reações de AOM. Os dados são referentes as reações entre 820-825 °C e $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 7,2-13,7$. O trabalho também apresentou resultados que indicam que catalisadores La-Ce/MgO têm conversões de metano comparáveis ao La/MgO (11,2% e 14,1%, respectivamente), porém são mais seletivos a hidrocarbonetos C2+ (67,6% e 45,0%) (DEDOV et al., 2003).

Estudos sobre óxidos mistos de Mg e Ti foram realizados por Jeon e colaboradores (2013). Os autores demonstraram que catalisadores suportados em $\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_y$ apresentam maior rendimento a C2 (17,9 %) em comparação à atividade de outros catalisadores com diferentes frações de Mg e Ti como óxidos de suporte (2,4% e 4,3% para o Ti e Mg puros, respectivamente). A melhor atividade apresentada pode ser explicada devido a força de ligação mais fraca com a superfície de oxigênio em comparação as outras frações de Mg/Ti estudadas. Por fim, a mistura dos dois óxidos ainda resultou em um óxido com basicidade mais acentuada do que os óxidos puros de Mg, que aumenta a sua seletividade para reações de AOM (JEON et al., 2013).

Um estudo estatístico sobre os catalisadores da literatura para o AOM foi realizado por Zavyalova e colaboradores (2011). Os autores estudaram um conjunto de dados contendo 1868 catalisadores compostos por 68 elementos diferentes, sendo 61 cátions e 7 ânions excluindo o oxigênio. Dos 1868 catalisadores, apenas 317 obtiveram rendimentos de C2 $\geq 15\%$ e seletividades a C2 $\geq 50\%$. Poucas variações nas composições dos catalisadores de alto desempenho foram observadas e uma maior frequência de ocorrência de alguns elementos específicos, como La, Ba, Sr, Cl, Mn e F, foi observada. O trabalho concluiu que os catalisadores baseados em Mg e La podem apresentar os maiores valores de seletividade a C2, de 72 a 82%, e de rendimento a C2, na faixa entre 16 e 26%. Além disso, foi observado um

efeito sinérgico da combinação dos elementos La e Sr, resultando em uma seletividade a C2 média de 68%, enquanto a média dos elementos isolados é menor (ZAVYALOVA et al., 2011).

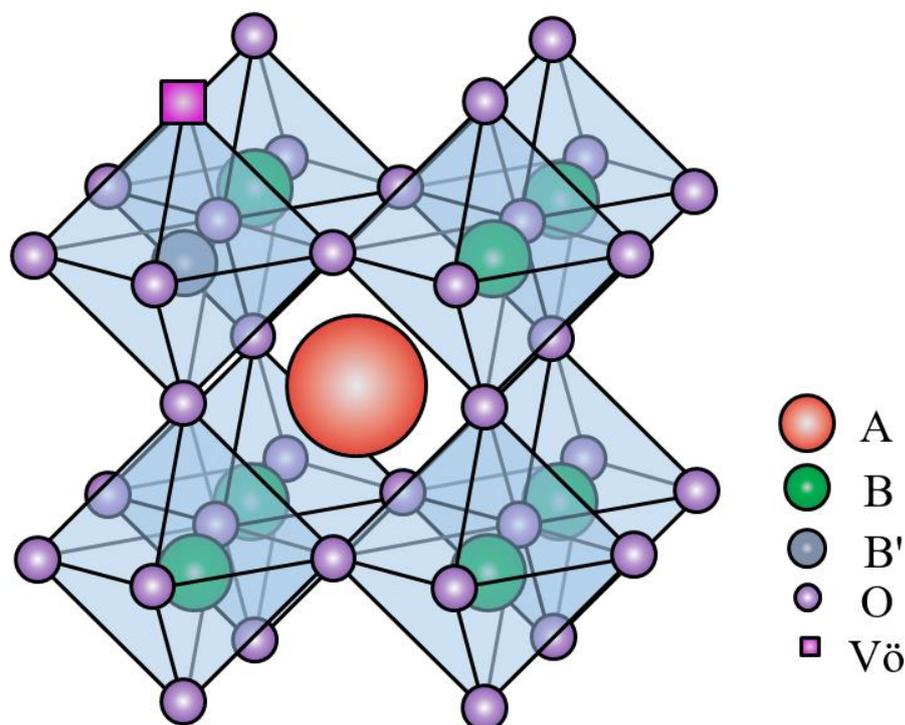
Em relação à aplicação industrial, em 2015, a empresa pioneira norte-americana Siluria Technologies Inc. iniciou a operação de uma planta de demonstração para ilustrar a viabilidade da aplicabilidade industrial da reação de AOM, utilizando metano proveniente do gás natural. A planta foi projetada para uma produção anual de eteno superior a 350 toneladas. Infelizmente, não há informações disponíveis sobre o tipo de catalisador utilizado. De acordo com várias patentes, a Siluria Technologies Inc. usa catalisadores de nanofios operando a temperaturas mais baixas do que os materiais convencionais. Com base nos dados disponíveis nessas patentes, tais materiais não parecem ter um desempenho superior aos catalisadores apresentados na literatura (KONDRATENKO et al., 2017).

2.10 Óxidos com estrutura perovskita

Perovskita é o nome dado a óxidos mistos organizados segundo a fórmula estrutural ABO_3 (ou A_2BO_4). Nessa estrutura o sítio A é ocupado por um cátion com número de coordenação 12 e o sítio B por um cátion com número de coordenação 6, ambos coordenados com ânions oxigênio (ZHU et al., 2014). A estrutura da perovskita localiza o cátion A coordenado a oito octaedros e o cátion B no centro deles, como observado na Figura 7. Embora a maioria dos compostos do tipo perovskita sejam óxidos, alguns carbetos, nitretos, haletos e hidretos também se cristalizam nesta estrutura (PEÑA; FIERRO, 2001).

Óxidos mistos com a estrutura perovskita apresentam ampla diversidade de propriedades já que cerca de 90% dos elementos naturais metálicos da tabela periódica são conhecidos por serem estáveis nessa estrutura. Além disso há a possibilidade de sintetizar perovskitas multicomponentes através da substituição parcial dos cátions dos sítios A e/ou B, dando origem a compostos substituídos com fórmula de $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$ (PEÑA; FIERRO, 2001).

Figura 7 – Estrutura ideal de um óxido do tipo perovskita.



Fonte: Autoria própria

A substituição de cátions dos sítios A e/ou B cria defeitos eletrônicos e vacâncias de oxigênio, alterando o desempenho catalítico desses óxidos. A substituição parcial dos cátions do sítio A pode criar defeitos estruturais associados à estequiometria da estrutura, afetando a mobilidade de oxigênio. A introdução de metais alcalinos ou lantanídeos no sítio A tem otimizado a mobilidade de oxigênio e a transferência de elétrons de catalisadores. Além disso, a substituição de cátions do sítio B pode afetar a capacidade de armazenamento de oxigênio do óxido (LIM et al., 2019).

Fung e colaboradores (2018) realizaram estudos teóricos sobre o efeito dos cátions do sítio A e B de óxidos tipo perovskita para a ativação do metano. Os autores concluíram que o sítio A apresenta pequena influência para melhora dos resultados catalíticos com a alteração dos elementos, mas é importante para diminuir o estado de oxidação do cátion do sítio B. O cátion do sítio B, entretanto, apresenta forte influência sobre a redutibilidade do catalisador. Isso deve-se a ligação B-O ser mais curta do que as ligações A-O, proporcionando um canal mais eficiente para a transferência de elétrons (FUNG et al., 2018).

Porém, o grau de substituição nos sítios A e/ou B não são ilimitados porque isso poderia levar a um desvio da estrutura e seu consequente rompimento (ZHU et al., 2014). Uma estrutura do tipo perovskita idealizada possui estrutura cúbica e grupo espacial $Pm3mOh$. A distância B-

O deve ser igual a $a/2$ (a é o parâmetro de célula de uma estrutura cristalina cúbica) enquanto a distância entre A-O deve ser de $\sqrt{a}/2$ (PEÑA; FIERRO, 2001). Como uma medida do desvio da idealidade, Goldschmidt introduziu o conceito de fator de tolerância (t), conforme apresentado na Equação 1, sendo r_A , r_B e r_O respectivos aos raios iônicos dos cátions do sítio A, B e do oxigênio. Apesar da perovskita ideal apresentar $t = 1$, valores podem variar entre $0,75 < t < 1$ (PEÑA; FIERRO, 2001).

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (\text{Equação 1})$$

A perovskita ideal cúbica, com $t = 1$ e ligações B-O-B lineares com ângulo de ligação de 180° gera uma rede cristalina não tensionada, tornando os sítios de oxigênios iguais e permitem suas movimentações. A diminuição do raio iônico dos cátions do sítio A e/ou o aumento dos raios iônicos dos cátions do sítio B desviam o valor de t para valores menores que 1. Como consequência, o octaedro BO_6 é distorcido para diminuir o espaço extra gerado pelo cátion em A, resultando em um ângulo de ligação B-O-B menor que 180° . Logo, perovskitas com t mais próximos de 1 apresentam íons oxigênio com maior condutividade.

Além do valor de t , muitos pesquisadores reportaram que o espaço vazio nas células unitárias das perovskitas afetavam esse valor de condutividade. Assim, o conceito de volume livre da rede foi introduzido, sendo definido pelo volume da célula unitária menos o volume dos íons que a constitui como um parâmetro para explicar a condutividade em perovskitas. Grandes valores de volume livre de rede representavam maior espaço disponível para a movimentação do ânion e, portanto, menores energias de ativação eram necessárias para sua movimentação. Como conclusão, para altos valores de condutividade do íon oxigênio, t deve ser próximo de 1 e o volume livre de rede deve ser alto, e isso resulta em altos valores de conversão do metano (SIM et al., 2020a). A Tabela 4 apresenta o fator de tolerância e o volume livre específico (obtido via divisão do volume livre de rede pelo volume da célula unitária) para catalisadores do tipo perovskita com diferentes composições.

Tabela 4 – Fator de tolerância (t) e volume livre específico (V_{SF}) de catalisadores óxidos do tipo perovskita.

Catalisador	Fator de tolerância	Volume livre específico (V_{SF})
LaAlO ₃	1,010	0,138
PrAlO ₃	0,990	0,134
NdAlO ₃	0,976	0,129
SmAlO ₃	0,965	0,124
GdAlO ₃	0,960	0,122
LaGaO ₃	0,966	0,206
LaInO ₃	0,887	0,321
CaZrO ₃	0,914	0,273
SrZrO ₃	0,947	0,277
BaZrO ₃	1,004	0,269

Fonte: Adaptado de Sim et. al., 2020a

A condutividade dos óxidos pode ser modificada a partir das substituições. A mudança das propriedades eletrônicas do óxido (como mudanças no nível de Fermi e condutividade elétrica) é influenciada principalmente pela diferença entre a valência do dopante catiônico e da matriz a ser substituída. Dopantes doadores de elétrons elevam o nível de Fermi e agem como um “trap” (centros localizados) de buracos livres, enquanto dopantes aceptores abaixam o nível de Fermi e permitem prender elétrons livres (SCHWACH; PAN; BAO, 2017). Além da condutividade, as substituições também podem resultar em um aumento da quantidade de vacâncias de oxigênio, mobilidade eletrônica dentro da rede e até mesmo o enfraquecimento das ligações dos oxigênios da rede e, assim, tornar os átomos de oxigênio vizinhos mais reativos (HAMMOND; CONRAD; HERMANS, 2012). Um dopante adequado deve, portanto, ter uma valência mais baixa (menor carga formal), alta eletropositividade, entalpia de ionização baixa e uma estrutura diferente do cátion presente a ser substituído (HAMMOND; CONRAD; HERMANS, 2012).

O trabalho de Borchert e Baerns (1997) estudou óxidos de La₂O₃ dopados com cátions de baixa valência (Zn²⁺ e Sr²⁺) e alta valência (Ti⁴⁺ e Nb⁵⁺). A inserção dos dopantes de baixa valência resultou em um aumento do número de vacâncias de oxigênio, diminuindo a energia de ativação do metano, enquanto o comportamento contrário foi observado para os dopantes de alta valência. Como a ativação do metano é uma etapa limitante da reação de AOM, o uso de

dopantes de baixa valência parece ser uma estratégia interessante para a obtenção de melhores performances no AOM (ORTIZ-BRAVO; CHAGAS; TONIOLO, 2021).

Como os óxidos do tipo perovskita são formados por praticamente dois ou mais óxidos simples com elevados pontos de fusão, sua preparação deve ser conduzida em elevadas temperaturas e por longos tempos de calcinação, resultando em baixas áreas específicas de superfície (ZHU et al., 2014). Logo, perovskitas apresentam baixa eficiência em reações catalíticas que requerem alta área específica de superfície para contato do substrato. A utilização desses óxidos na catálise heterogênea teve início entre 1952 e 1953 nos trabalhos de Parravano e colaboradores, que relataram as performances catalíticas de NaNbO_3 , KNbO_3 e LaFeO_3 para oxidação de CO. Desde então, uma grande quantidade de pesquisas usando óxidos do tipo perovskita como catalisador para reações heterogêneas surgiram (ZHU et al., 2014).

Óxidos do tipo perovskita são potenciais catalisadores para a reação de AOM porque apresentam boa estabilidade térmica e química, além de uma estrutura apropriada que permite a criação de defeitos eletrônicos e vacâncias de oxigênio através da substituição dos cátions A e B (IVANOV et al., 2014; XU et al., 2021). Trabalhos utilizando catalisadores do tipo perovskita podem ser encontrados na literatura e algumas perovskitas com determinadas composições são relatadas como catalisadores promissores para a reação de AOM.

Por exemplo, catalisadores do tipo perovskita contendo Ti têm sido amplamente explorados para a reação de AOM. Verificou-se que, dopando Li^+ ou Mg^{2+} em CaTiO_3 aumenta o rendimento a C2, estando intimamente relacionados à sua condutividade tipo p (XU et al., 2021). Ding e colaboradores (1993) investigaram perovskitas contendo Ti e metais alcalinos terrosos preparados por dois métodos diferentes e descobriram que composições de superfície contendo alta quantidade de Ti^{4+} leva à oxidação completa do metano, e alta concentração superficial de alcalinos terrosos é benéfica para a formação de hidrocarbonetos C2. Os autores também descobriram que perovskitas em camada (Sr_2TiO_4 e Sr_2SnO_4) apresentam melhor desempenho catalítico do que as perovskitas correspondentes (SrTiO_3 e SrSnO_3), e concluíram que espécies O_2^{2-} eram os sítios ativos responsáveis pela formação dos compostos C2 (DING; CHEN; FU, 1993).

Ivanov e colaboradores (2014) estudaram a substituição de SrTiO_3 com Mg, Al, Ca, Ba e Pb. Foi observada uma melhora na atividade catalítica para o AOM, principalmente em relação as substituições feitas com Mg e Al (seletividades a C2 passaram de 46,8% do SrTiO_3 para 65,3% para o $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$ e 70,2% para o $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$) (IVANOV et al., 2014). Estudos anteriores haviam mostrado que o SrTiO_3 é um catalisador ativo para oxidações totais de CH_4 levando à pouca produção de compostos C2. Entretanto, substituições na rede do óxido

resultam em um elevado aumento em seletividade para compostos C₂, com poucas alterações nos valores de conversão do CH₄ (YU et al., 1993).

A promoção do catalisador BaSrTiO₃ com Mg, Li e Na também foi estudada por Fakhroueian e colaboradores (2008), indicando que a promoção aumentou a basicidade na superfície dos catalisadores. Mais recentemente Kim e colaboradores (2017) estudaram catalisadores LaAlO₃, LaFeO₃ e LaNiO₃ e observaram que a mudança do cátion B apresentou grande mudança na eletronegatividade do sítio catalítico. O catalisador LaAlO₃ apresentou o melhor resultado catalítico (aproximadamente 25% de conversão de metano e 40% de seletividade a C₂ à 800 °C) devido à maior quantidade de oxigênios da rede cristalina como sítios ativos disponíveis em comparação aos outros catalisadores (KIM et al., 2017).

Xu e colaboradores (2019) estudaram os catalisadores La₂B₂O₇ (B = Ce, Zr e Ti) entre 550 e 800 °C. Valores de conversão do metano e seletividade a C₂ seguiram a ordem La₂Ce₂O₇ > La₂Zn₂O₇ > La₂Ti₂O₇ em todas as temperaturas. La₂Ce₂O₇ apresentou 17,2% de rendimento a C₂ a 800°C. Diferenças são atribuídas à natureza e quantidade de sítios ativos disponíveis em cada catalisador, que foi atribuído a espécie O₂⁻, identificada via espectroscopia Raman, EPR, DRIFTS *in situ* e XPS (XU et al., 2019).

As propriedades dos sítios ativos de catalisadores BaSnO₃ com BaBr₂ também foram estudadas por Xu e colaboradores (2021). Em comparação com o BaSnO₃ puro, todos os catalisadores modificados apresentam desempenho significativamente melhor no AOM, particularmente com seletividade de eteno extremamente alta (passando de 49,3% do BaSnO₃ puro para 68,6% para BaBr₂:BaSnO₃ =3:7 em reação realizada a 800 °C). As análises de DTP-O₂, DTP-CO₂ e de condutividade elétrica indicaram que a adição de BaBr₂ pode aumentar a concentração de vacância de oxigênio no BaSnO₃, o que facilita a conversão de oxigênios da rede em espécies mais ativas no AOM (XU et al., 2021).

Uma série de catalisadores Sr/Sm₂Zr₂O₇ com diferentes concentrações de Sr foi estudado no AOM por Hao e colaboradores (2021). Efeitos sinérgicos entre a basicidade e o aumento da quantidade de vacâncias de oxigênio tiveram um importante papel do desempenho desses catalisadores. A melhor performance catalítica foi obtida para o 7,6%Sr/Sm₂Zr₂O₇ com 39,1% de conversão do metano e 47% de seletividade a C₂, em reação realizada a 750 °C (HAO et al., 2021).

O trabalho de Sim e colaboradores (2020b) estudou os óxidos LaAlO₃ sintetizados variando diversas condições de calcinação como a fração de O₂ utilizada, tempo e temperatura. À medida que o tempo de calcinação e a temperatura aumentaram também aumentou a atividade catalítica do LaAlO₃, que apresentava boa homogeneidade e alta cristalinidade. O LaAlO₃

calcinado a 1350 °C por 24 h apresentou a maior seletividade e rendimento a C2 (aproximadamente 40% e 14%, respectivamente). Assim, segundo o autor, a formação de sítios ativos seletivos para a produção de C2 é mais determinante para a performance do catalisador do que aumentar a quantidade e exposição desses sítios ao aumentar a área específica de superfície (SIM et al., 2020b).

Sim e colaboradores (2020a) também estudaram 10 diferentes composições de perovskitas no AOM (ABO_3 , sendo A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Ca, Sr e Ba e B = Al, Ga, In e Zr). Os resultados mostraram que as espécies de oxigênio de rede dos catalisadores são responsáveis pela conversão seletiva de metano, em particular, espécies com energias de ligação moderadas são mais seletivas no AOM para produzir hidrocarbonetos C2. Entre os catalisadores testados, o catalisador $CaZrO_3$ apresentou o maior rendimento a C2, atingindo 14,2%. Correlações entre as vacâncias de oxigênio e a condutividade dos oxigênios dessas perovskitas poderiam ser os fatores-chave que determinam a atividade catalítica e devem, portanto, precisar ser precisamente controladas para o desenho sistemático dos catalisadores eficientes no AOM (SIM et al., 2020a).

Assim, muitas pesquisas foram realizadas buscando catalisadores que tivessem melhores rendimentos de C2 e maior estabilidade. Além disso, o sítio ativo responsável pela ativação do metano também foi extensivamente estudado. Entretanto, devido a sua grande potencialidade para a produção limpa do eteno, assim como a enorme disponibilidade de metano como matéria prima, mais pesquisas nessa área ainda são necessárias para obtenção dos resultados mais próximos ao limite termodinâmico. Dentre as possibilidades de pesquisa, deve-se priorizar os estudos da compreensão da natureza dos sítios ativos, além de abordagens de ajuste da basicidade, mobilidade de oxigênio e redutibilidade da superfície do óxido. Além disso, o estudo das condições reacionais e diferentes oxidantes parece sub-representada. Por fim, explorar novas estratégias para obtenção de catalisadores mais estáveis e que sejam ativos em temperaturas menores de reação são importantes para futuras aplicações industriais (GAMBO et al., 2018).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho é estudar como substituições parciais na rede de catalisadores óxidos do tipo perovskita podem influenciar sua atividade nas reações de acoplamento oxidativo do metano.

3.2 Objetivos específicos

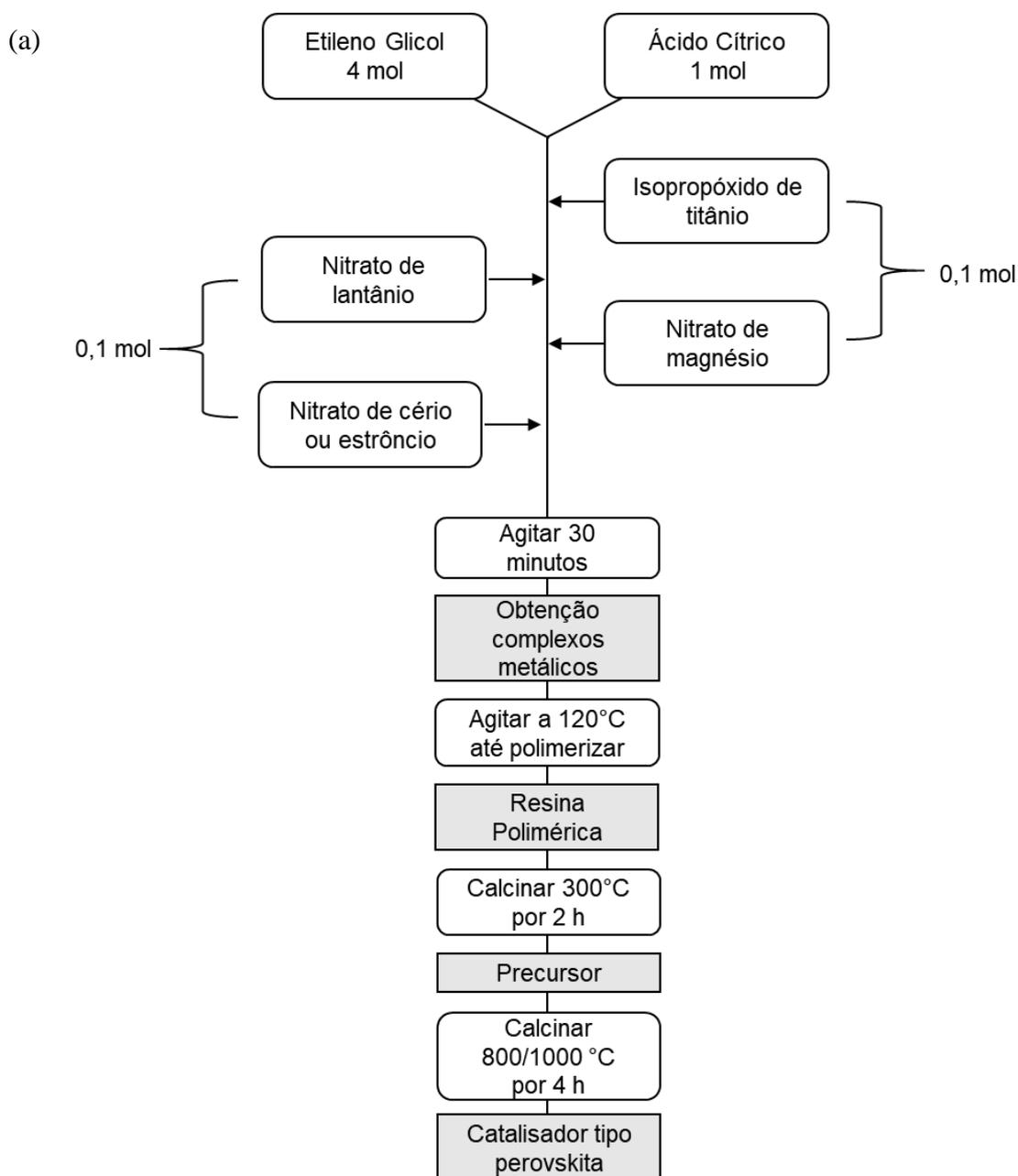
- Estudar catalisadores óxidos do tipo perovskita baseados na estrutura $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Realizar substituições parciais do cátion La^{3+} por $\text{Ce}^{3+/4+}$ ou Sr^{2+} (sítio A) e do cátion Ti^{4+} por Mg^{2+} (sítio B), obtendo catalisadores com estrutura $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+\delta}$ (sendo A = Ce ou Sr; $y = 0, 0,05$ ou $0,1$ e $x = 0, 0,25$ ou $0,5$);
- Avaliar as variações nas propriedades estruturais, eletrônicas e de superfície resultantes da substituição dos cátions em cada sítio da estrutura e verificar possíveis efeitos sinérgicos resultantes da substituição em ambos os sítios;
- Analisar o comportamento dos catalisadores na reação de acoplamento oxidativo do metano (AOM) e compreender quais propriedades físico-químicas estão correlacionadas à melhores valores de conversão do metano e seletividade a C2;
- Estudar quais parâmetros reacionais apresentam maior influência para o aumento da seletividade a C2 (temperatura, razão entre reagente alimentados e tipo de oxidante empregado);
- Otimizar a seletividade a C2 através de técnicas de análise multivariada (planejamento fatorial de experimentos e método de superfície de resposta);
- Avaliar a estabilidade do catalisador na condição otimizada para aplicação em uma reação de longo período.

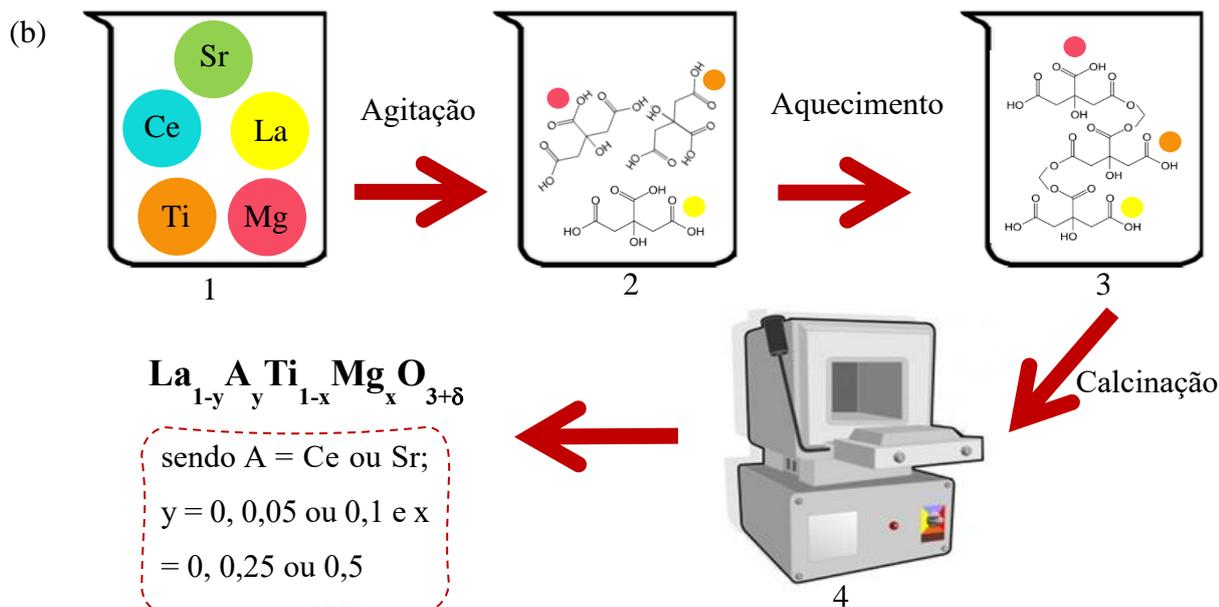
4 METODOLOGIA

4.1 Síntese

Os catalisadores $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+\delta}$ (sendo $\text{A} = \text{Ce}$ ou Sr ; $y = 0, 0,05$ ou $0,1$ e $x = 0, 0,25$ ou $0,5$) foram sintetizados pelo método Pechini (MILANOVA et al., 1996), conforme esquematizado na Figura 8.

Figura 8 – (a) Fluxograma e (b) esquema ilustrativo do procedimento utilizado para preparação dos catalisadores $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+\delta}$,





- 1 Solução dos cátions precursores em ácido cítrico e etileno glicol
- 2 Formação do complexo metal-citrato
- 3 Polimerização
- 4 Calcinação em duas etapas

Fonte: Autoria própria

Conforme apresentado na Figura 8, quantidades adequadas de isopropóxido de titânio, nitrato de lantânio, nitrato de cério, nitrato de estrôncio e nitrato de magnésio foram adicionadas à uma solução de etileno glicol e ácido cítrico anidro sob agitação constante e temperatura ambiente. A razão molar utilizada de etileno glicol/ácido cítrico/quantidade total de cátions foi de 20:5:1. Cálculos para a determinação da quantidade de cada cátion adicionado foram realizados baseados na taxa de substituição molar desejada em cada sítio. Especificações sobre a massa molar, teor e marca dos reagentes utilizados estão resumidos na Tabela 5.

Após a solubilização (complexação do ácido cítrico e dos cátions precursores formando quelatos (citratos), conforme ilustrado na Figura 8(b) item 2), a solução permaneceu sob agitação constante por 30 min. Após esse período foi transferida para um banho de glicerol à 120 °C e foi mantida sob agitação até a completa polimerização (esterificação dos citratos em presença do etileno glicol e calor (Figura 8(b) item 3)). Por fim, a amostra foi calcinada em atmosfera de ar comprimido a 300 °C por 2 h (rampa de 2 °C.min⁻¹) para a obtenção dos precursores dos catalisadores. Esses precursores foram macerados e calcinados novamente em atmosfera de ar comprimido por 4 h (rampa de 4 °C.min⁻¹) em temperaturas distintas, dependendo da amostra (800 ou 1000 °C).

Tabela 5 – Especificações dos reagentes químicos utilizados na síntese dos catalisadores.

Reagente	Fórmula	MM ^a (g.mol ⁻¹)	Teor	Marca
Etileno glicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	P.A.	Synth
Ácido cítrico anidro	C ₆ H ₈ O ₇	192,12	P.A.	Synth
Isopropóxido de titânio	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	284,22	97%	Sigma-Aldrich
Nitrato de lantânio	La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	433,01	99%	Vetec
Nitrato de cério	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	434,22	99,5%	Alfa Aesar
Nitrato de estrôncio	Sr(NO ₃) ₂	211,63	99%	Vetec
Nitrato de magnésio	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	256,40	98%	Alfa Aesar

a. Massa molar

Fonte: Autoria própria

Foram preparadas as seguintes amostras: catalisador do tipo perovskita La₂Ti₂O₇ sem adição de substituintes (LTO), com 25 e 50% de substituição molar de Mg no sítio do Ti (LTM25O e LTM50O, respectivamente), com 5 e 10% de substituição molar de Ce no sítio do La (LC5TO e LC10TO, respectivamente) e com 5 e 10 % de substituição molar de Sr no sítio do La (LS5TO e LS10TO, respectivamente). Finalmente, para as amostras substituídas com 10% de Ce e 10% de Sr, também foram realizadas a substituição molar do Mg no sítio do Ti em 50%, gerando amostras substituídas em ambos os sítios (LC10TM50O e LS10TM50O, respectivamente). As nomenclaturas dos materiais obtidos, assim como a temperatura final de calcinação utilizada estão resumidas na Tabela 6.

Tabela 6 – Nomenclatura e temperatura de calcinação dos catalisadores sintetizados.

Fórmula química	Nomenclatura	Temperaturas de calcinação (°C)
La ₂ Ti ₂ O ₇	LTO	800
LaTi _{0,75} Mg _{0,25} O _{3+δ}	LTM25O	800
LaTi _{0,5} Mg _{0,5} O _{3+δ}	LTM50O	800
La _{0,95} Ce _{0,05} TiO _{3+δ}	LC5TO	1000
La _{0,9} Ce _{0,1} TiO _{3+δ}	LC10TO	1000
La _{0,95} Sr _{0,05} TiO _{3+δ}	LS5TO	1000
La _{0,9} Sr _{0,1} TiO _{3+δ}	LS10TO	1000
La _{0,9} Ce _{0,1} Ti _{0,5} Mg _{0,5} O _{3+δ}	LC10TM50O	1000
La _{0,9} Sr _{0,1} Ti _{0,5} Mg _{0,5} O _{3+δ}	LS10TM50O	1000

Fonte: Autoria própria

4.2 Caracterização dos materiais

- Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas para avaliar a temperatura de formação da estrutura óxida desejada, sem alterações adicionais na composição química do catalisador e avaliar a estabilidade térmica das amostras. As análises foram realizadas em um equipamento METTLER TOLEDO, com o software STAR[®] System. Nos ensaios, utilizou-se entre 7,0 e 10,0 mg de amostra colocada em cadinhos de platina em atmosfera de ar sintético que então, passou por aquecimento, de 25 °C a 1100 °C em uma rampa de temperatura de 10 °C.min⁻¹.

- Difração de raios X (DRX) e refinamento de Rietveld

Com o objetivo de avaliar as fases cristalinas presentes na amostra foram realizadas análises de difração de raios X (DRX) no difratômetro modelo Rigaku Multiflex 600, com radiação Cu-K α $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, voltagem de 40 kV e corrente do tubo de 15 mA. A velocidade de varredura foi de 0,02°.s⁻¹ e valores de 2 Θ variaram entre 10 e 80°. Os padrões de difração obtidos foram tratados posteriormente através do método de refinamento de Rietveld, usando o programa Topas Academic V.5. Através dele foi possível determinar a porcentagem de cada fase cristalina, analisar variações nos parâmetros de rede e determinar o tamanho médio de cristalito para todos os planos cristalográficos presentes na amostra.

Através do arquivo CIF resultante do refinamento de Rietveld das amostras foram modeladas as células unitárias dos catalisadores utilizando o programa VESTA, versão 3.5.7. A modelagem permitiu o cálculo do comprimento e ângulo das ligações B-O-B e determinação do grau de distorção do octaedro BO₆ para avaliar possíveis variações decorrentes da inserção dos substituintes na rede.

- Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

A análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foi realizada como forma de avaliar a composição química do *bulk* dos catalisadores de forma semiquantitativa. Para as análises, os catalisadores foram compactados na forma de pastilhas. Estas pastilhas foram colocadas em um porta-amostra do tipo “stub” contendo uma fita de carbono dupla face. O equipamento utilizado foi um EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 300) com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window) com resolução

de 133 eV a 5,9 KeV e área de 10 mm² acoplada a um microscópio eletrônico de varredura Cambridge, modelo ZEISS LEO 440. A área da amostra analisada foi de 320 x 320 μm. Para calibração, utilizou-se um padrão de Co, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, tempo morto de 30%, corrente de 2,82 A e sonda de 2,5 nA.

- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada com o propósito de determinar a composição atômica da superfície e avaliar possíveis variações nas suas propriedades com a adição dos substituintes, como variações na energia de ligação ou formação de vacâncias de oxigênio. As análises foram realizadas em uma câmara de ultra vácuo a uma pressão de 2×10^{-7} Pa usando um espectrômetro comercial ScientaOmicron ESCA+. A linha monocromática Al K α foi utilizada, e a energia de passe do analisador foi definida para 50 eV. A linha de base dos espectros La 3d, Ti 2p, C 1s e O 1s foi subtraída usando a equação de Shirley. A escala de energia de ligação do espectro foi corrigida utilizando-se o grupo de hidrocarbonetos C1s (284,8 eV). A composição atômica da camada superficial (<5 nm) foi determinada pelas proporções relativas das áreas do espectro corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield, com uma precisão de $\pm 5\%$. Os espectros foram deconvoluídos usando uma função Voigtiana, combinando as funções gaussiana (70%) e lorentziana (30%).

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia dos catalisadores sintetizados, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram realizadas em um equipamento ZEISS LEO 440 com detector OXFORD 7060, operando com feixe de elétrons de 20 kV. As amostras foram recobertas com 6 nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 e mantidas em um dessecador até o momento da análise.

- Microscopia eletrônica de transmissão (MET/EDX)

Com o objetivo de avaliar a morfologia e distribuição dos elementos nos catalisadores sintetizados, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão acoplada à técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MET/EDX). As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão da JEOL, modelo 2100, acoplado a

um espectrômetro dispersivo de raios X (EDX) da Thermo Scientific, operando com fonte de hexaborato de lantânio (LaB₆) e uma aceleração de 200 kV.

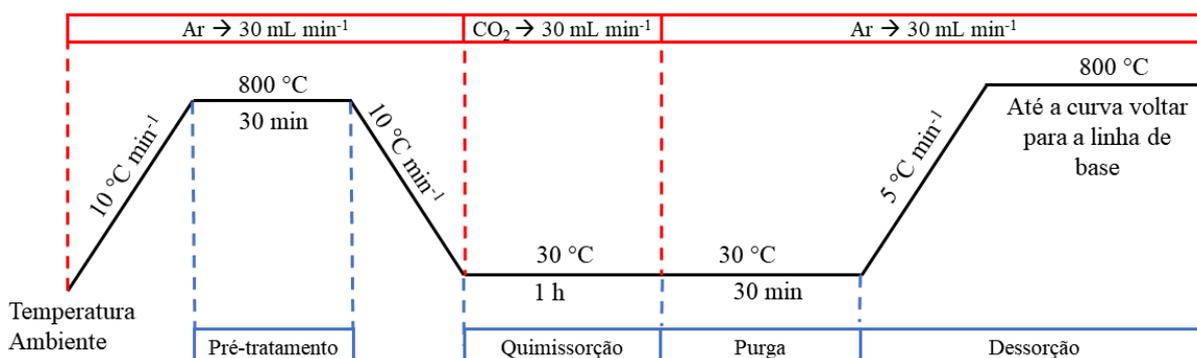
- Fisissorção de N₂

Para a determinação da área específica de superfície foi utilizado o método BET através da fisissorção de N₂, em um equipamento Quantachrome NOVA 1000 v.10.02. Inicialmente, a amostra foi condicionada em um tubo de quartzo, aquecida e desgaseificada para a limpeza da superfície. Durante essa etapa, a amostra foi mantida a 250 °C por 2 h em condições de vácuo. A seguir, a amostra foi submetida ao processo de adsorção ao ser resfriada até a temperatura do nitrogênio líquido (T = 77 K) e a análise iniciou com a passagem do gás adsorbato N₂. Para calcular a área específica de superfície das amostras foi utilizado o método BET (iniciais dos pesquisadores Brunauer, Emmett e Teller).

- Dessorção a temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂)

Para quantificar e avaliar a distribuição de sítios básicos na superfície dos catalisadores foram realizadas análises de dessorção à temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂) no equipamento Micromeritics Pulse ChemiSorb 2750. A Figura 9 apresenta um resumo das etapas necessárias para realização da análise.

Figura 9 – Esquema com detalhamento das condições empregadas em cada etapa das análises de DTP-CO₂.



Fonte: Autoria própria

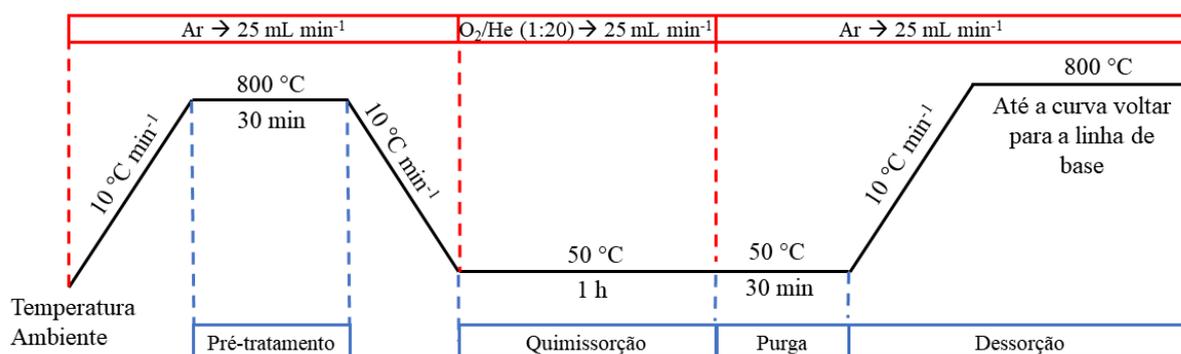
200 mg de amostra foi inserida em um reator de quartzo, colocado em um forno elétrico anexado ao equipamento. Para realizar o pré-tratamento, a amostra foi aquecida sob fluxo de Ar até 800 °C e mantida nessa temperatura por 30 min. Após essa etapa, a amostra foi resfriada até 30 °C e mantida sob fluxo de CO₂ durante 1 h, seguida de fluxo de Ar por 30 min. Por fim

a amostra foi aquecida sob fluxo de Ar até 800 °C. A temperatura final foi mantida até que não houvesse mais dessorção de CO₂ verificada pela estabilização no sinal gerado pelo detector de condutividade térmica.

- Dessorção a temperatura programada de O₂ (DTP-O₂)

Para entender as propriedades dos oxigênios dos catalisadores foram realizadas análises de dessorção à temperatura programada de O₂ (DTP-O₂) no equipamento Micromeritics Pulse ChemiSorb 2750. A Figura 10 apresenta um resumo das etapas necessárias para realização da análise. 50 mg de amostra foi inserida em um reator de quartzo, colocado em um forno elétrico anexado ao equipamento. Para realizar o pré-tratamento, a amostra foi aquecida sob fluxo de Ar até 800 °C a 10 °C.min⁻¹ e mantida nessa temperatura por 30 min. Após essa etapa, a amostra foi resfriada até 50 °C e mantida sob fluxo de O₂/He (1:20) durante 1 h, seguida de fluxo de Ar por 30 min. Por fim a amostra foi aquecida sob fluxo de Ar até 800 °C. A temperatura final foi mantida até que não houvesse mais dessorção de O₂ verificada pela estabilização no sinal gerado pelo detector de condutividade térmica.

Figura 10 – Esquema com detalhamento das condições empregadas em cada etapa das análises de DTP-O₂.

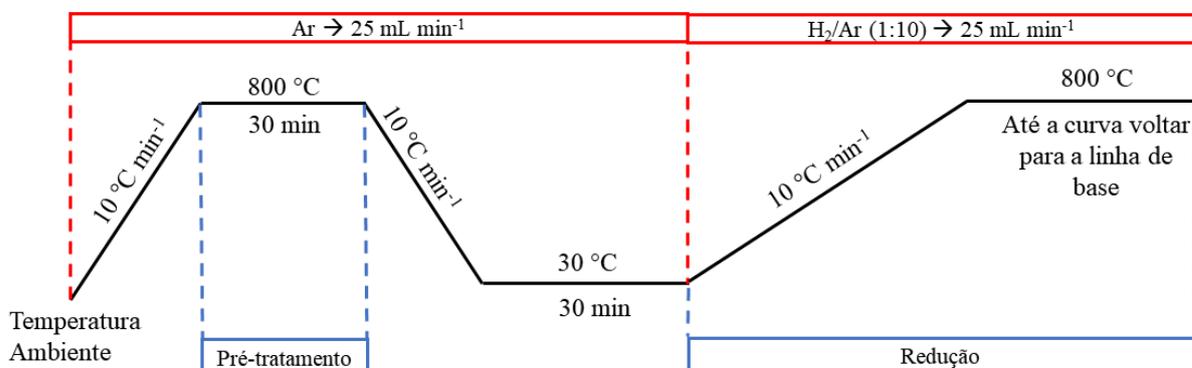


Fonte: Autoria própria

- Redução a temperatura programada (RTP-H₂)

Para estudar a redutibilidade dos catalisadores foram realizadas análises de redução à temperatura programada com H₂ (RTP-H₂) no equipamento Micromeritics Pulse ChemiSorb 2750. A Figura 11 apresenta um resumo das etapas necessárias para realização da análise.

Figura 11 – Esquema com detalhamento das condições empregadas em cada etapa das análises de RTP-H₂.



Fonte: Autoria própria

50 mg de amostra foi inserida em um reator de quartzo, colocado em um forno elétrico anexado ao equipamento. Para realizar o pré-tratamento, a amostra foi aquecida sob fluxo de Ar até 800 °C e mantida nessa temperatura por 30 min. Após essa etapa, a amostra foi resfriada até 30 °C e mantida nessa temperatura 30 min. Por fim a amostra foi aquecida sob fluxo de H₂/Ar (1:10) até 800 °C. Essa temperatura final foi mantida até que não houvesse mais consumo de H₂ verificado pela estabilização no sinal gerado pelo detector de condutividade térmica.

- Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas para complementar o estudo das fases cristalinas dos materiais e verificar possíveis variações da força de ligação entre metal-oxigênio provenientes da substituição parcial dos cátions da rede dos catalisadores. As análises foram realizadas em um espectrômetro Raman B&W Tek modelo BWS 415-785H com resolução de 3,5 cm⁻¹, comprimento de onda de excitação de 785 nm, tempo de integração de 60 s e potência do laser entre 60 e 100 mW. Os dados obtidos foram tratados pelo software B&WSpec 4,03_23_C. A posição exata das bandas foram determinadas via deconvolução utilizando curvas com geometria lorentziana.

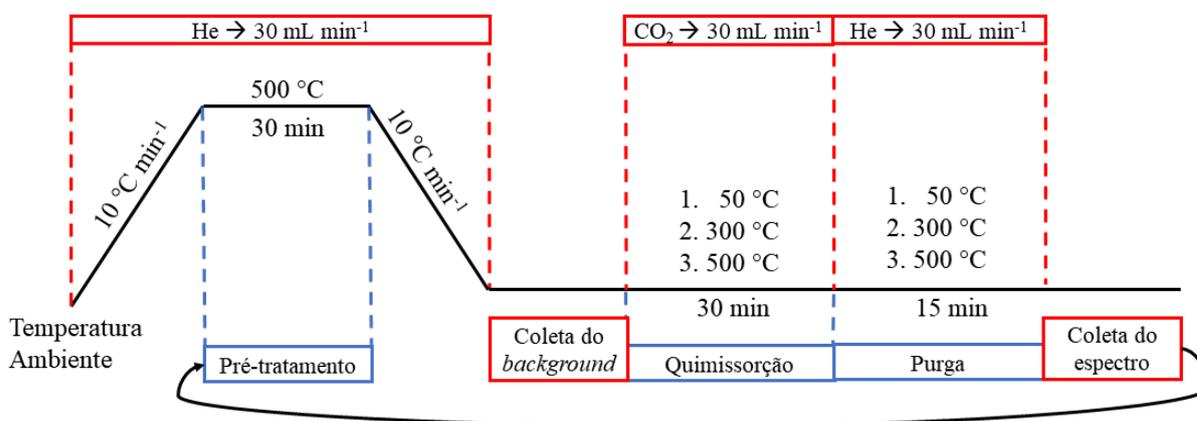
- Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no espectrofotômetro Shimadzu de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com resolução de 4 cm⁻¹ e 256 scans no modo de absorbância.

i) Com a finalidade de verificar possíveis variações da força de ligação entre metal-oxigênio provenientes da substituição parcial dos cátions da rede dos catalisadores foram realizadas análises no modo de absorvância. Espectros das amostras foram coletados à temperatura ambiente na região entre 4000 e 400 cm^{-1} e pastilhas de KBr foram usadas como *background*.

ii) Para estudar as espécies ativas de oxigênio na superfície dos catalisadores foram realizadas análises no modo de reflectância difusa (DRIFTS). Análises foram realizadas utilizando o CO_2 como molécula sonda e os espectros foram coletados após quimissorção *in situ* na região entre 2000 e 1000 cm^{-1} . A Figura 12 apresenta um resumo das etapas necessárias para realização da análise. Inicialmente a amostra foi aquecida em He até 500 °C e mantido nessa temperatura por 30 min. A amostra foi resfriada até 50 °C e mantida sob fluxo de CO_2 durante 30 min, seguida de fluxo de He por 15 min. Processo foi repetido para quimissorções em 300 e 500 °C. Amostras antes da etapa de quimissorção foram usadas como *background* em cada temperatura. Dados foram tratados utilizando as funções Smooth e Kubelka Munk.

Figura 12 – Esquema com detalhamento das condições empregadas em cada etapa das análises de DRIFTS utilizando CO_2 como molécula sonda.

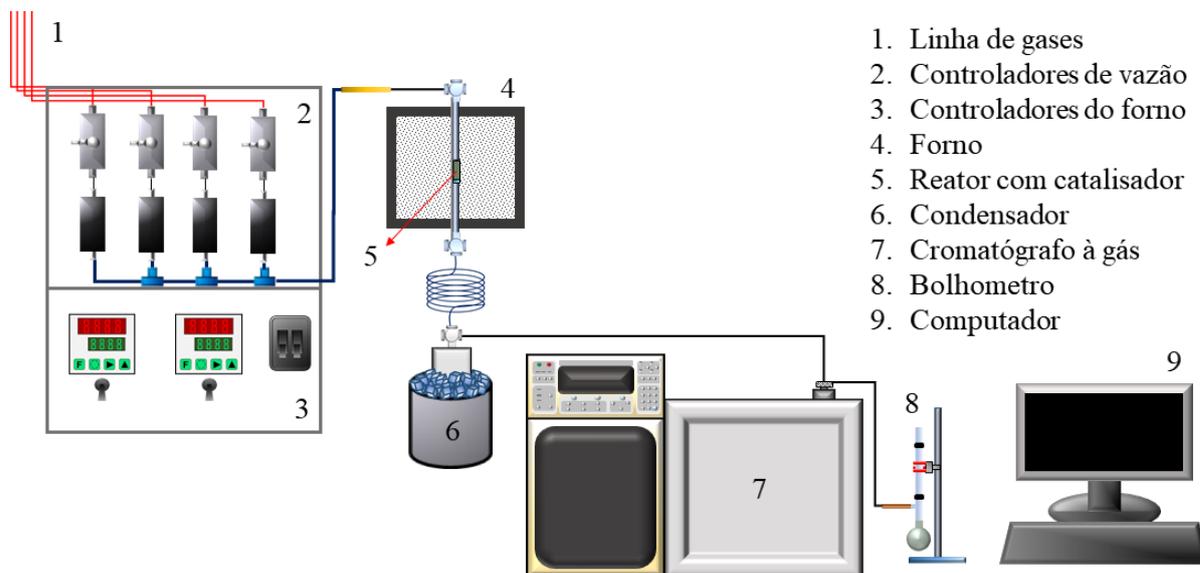


Fonte: Autoria própria

4.3 Testes catalíticos

Para avaliar a atividade dos catalisadores sintetizados na reação do acoplamento oxidativo do metano (AOM) foi utilizada a linha de reação apresentada na Figura 13 (FERREIRA, 2018).

Figura 13 – Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos.



1. Linha de gases
2. Controladores de vazão
3. Controladores do forno
4. Forno
5. Reator com catalisador
6. Condensador
7. Cromatógrafo à gás
8. Bolhometro
9. Computador

Fonte: Adaptado de Ferreira, 2018

Os gases efluentes do reator foram analisados em linha por cromatografia a gás, utilizando-se um cromatógrafo Varian Chrompack, modelo CP-3800. O cromatógrafo contém dois detectores de condutividade térmica e duas colunas empacotadas: peneira molecular 13X e Porapak N. Os resultados coletados são integrados em tempo real com auxílio de um software adequado.

A atividade catalítica foi calculada através das Equações 2, 3 e 4, representando conversão de metano, seletividade em C₂ e seletividade em CO_x, respectivamente.

$$X(\%) = \frac{\text{número de mol de CH}_4 \text{ convertido}}{\text{número de mols de CH}_4 \text{ alimentado}} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 2})$$

$$S_{C_2}(\%) = \frac{2, \text{número de mols de C}_2 \text{ formado}}{\text{número de mols de CH}_4 \text{ convertido}} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 3})$$

$$S_{CO_x}(\%) = \frac{\text{número de mols de CO}_x \text{ formado}}{\text{número de mols de CH}_4 \text{ convertido}} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 4})$$

4.3.1 Influência dos substituintes e desempenho dos óxidos puros

Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de quartzo (leito fixo) com 150 mg de catalisador e 200 mg de quartzo moído. As condições de reação empregadas foram de: GHSV (*gas hour space velocity*) = 30000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, razão molar CH₄/O₂ = 3,5,

empregando ar comprimido como fonte de O₂ (aproximadamente 20% de O₂) sob a temperatura de 800 °C por 5 h.

4.3.2 Otimização quimiométrica dos parâmetros de reação

O catalisador LS10TM500 foi utilizado nos testes de otimização do processo de acoplamento oxidativo do metano. Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de quartzo (leito fixo) com 150 mg de catalisador e 200 mg de quartzo moído. O estudo do efeito de diferentes condições reacionais foi realizado através de otimização quimiométrica pelo software Chemoface versão 1.6.1. Foi utilizado um planejamento fatorial completo 2³ com ponto central, resultando em um total de 11 testes catalíticos. Os parâmetros reacionais variados foram: razão entre metano e oxidante alimentado (CH₄/O_x), porcentagem de N₂O alimentado em relação à quantidade total de oxidante (N₂O + ar sintético) e temperatura de reação. Para o cálculo do primeiro fator foi considerando a estequiometria entre carbono e oxigênio (1:2:1 para CH₄, O₂ e N₂O, respectivamente) e para o segundo fator a estequiometria do oxigênio (2:1 para O₂ e N₂O, respectivamente). A Tabela 7 mostra a matriz de planejamento experimental, com os limites inferiores (-), superiores (+) e ponto central (0) de cada fator.

Tabela 7 – Matriz de planejamento fatorial completo 2³ com ponto central para otimização das condições reacionais do acoplamento oxidativo do metano.

Fator	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
CH ₄ /O _x	1	2,5	4
N ₂ O (%)	0	50	100
Temperatura (° C)	700	800	900

Fonte: Autoria própria

4.3.3 Teste de estabilidade

A condição otimizada foi testada durante 12 h para avaliar a estabilidade catalítica do catalisador LS10TM500. Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de quartzo (leito fixo) com 150 mg de catalisador e 200 mg de quartzo moído. As condições de reação empregadas foram de GHSV = 30000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, razão molar CH₄/N₂O = 4 e T = 700 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentadas as análises e discussões dos resultados referentes aos catalisadores $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+\delta}$ (sendo $\text{A} = \text{Ce}$ ou Sr ; $y = 0, 0,05$ ou $0,1$ e $x = 0, 0,25$ ou $0,5$). Serão abordadas as caracterizações desses materiais e seus desempenhos catalíticos na reação do acoplamento oxidativo do metano (AOM).

5.1 Caracterização dos catalisadores

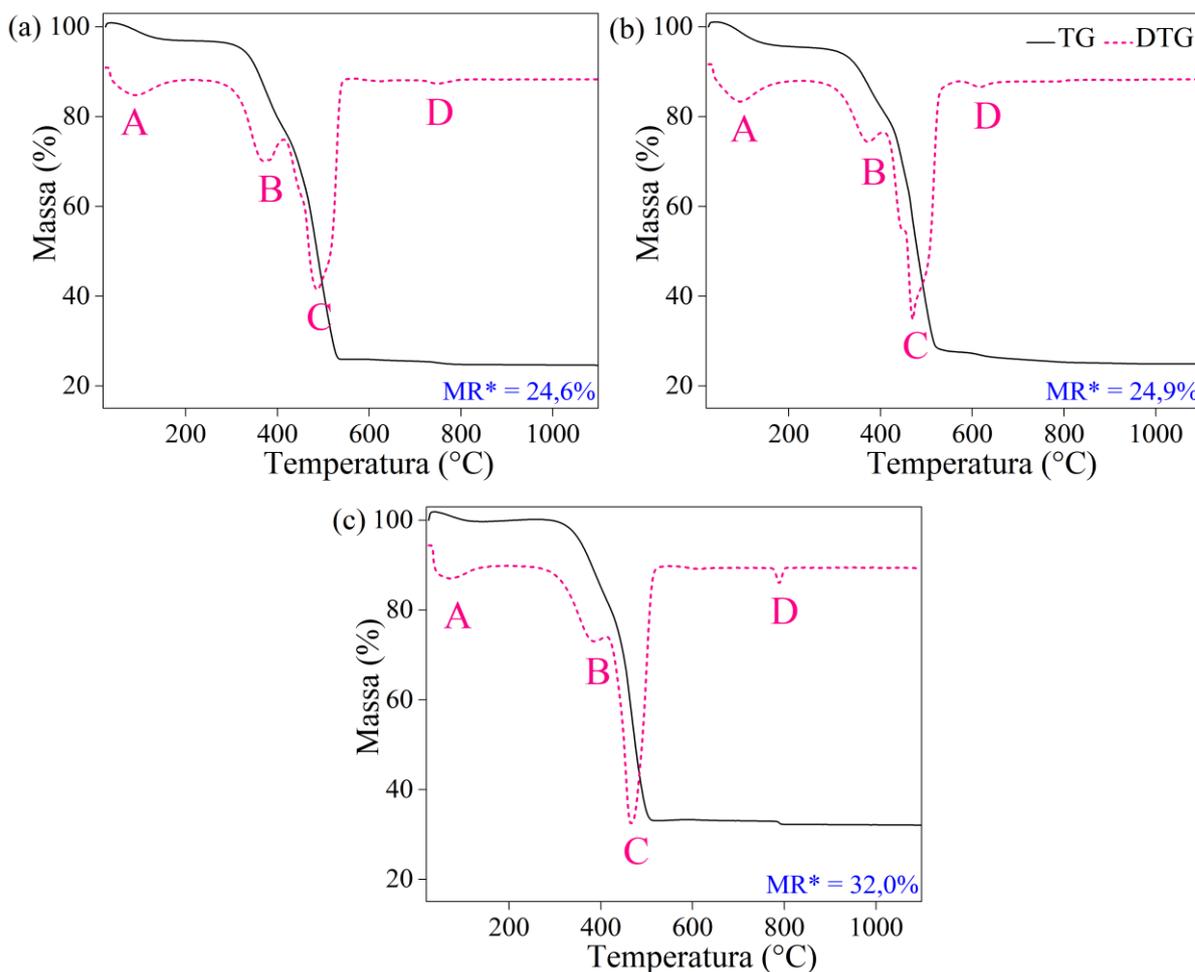
5.1.1 Catalisadores $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ substituídos no sítio B (Mg)

Nessa seção serão abordadas as caracterizações dos catalisadores do tipo perovskita $\text{LaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0, 0,25$ e $0,5$), denominados respectivamente como LTO, LTM250 e LTM500.

A Figura 14 mostra o comportamento térmico dos precursores do catalisador puro e dos substituídos com Mg, obtidos via análise termogravimétrica (TG/DTG). As análises foram realizadas com o objetivo de determinar a temperatura de calcinação das amostras. Os resultados mostram que, na temperatura final das análises ($1100\text{ }^\circ\text{C}$), as massas residuais obtidas foram de $32,0\%$, $24,6\%$ e $24,9\%$, respectivamente para os precursores dos catalisadores LTO, LTM250 e LTM500. Esses resultados são condizentes com o método de síntese empregado (método Pechini) que apresenta elevada carga orgânica.

As curvas de TG/DTG apresentam perfis semelhantes entre si e podem ser divididas, de forma geral, em quatro regiões principais de perda de massa, conforme destacado na Figura 14. Entre $30\text{ }^\circ\text{C}$ e $150\text{ }^\circ\text{C}$ é observada uma pequena perda de massa ($A \cong 4\%$) devido à desidratação e evaporação dos compostos orgânicos voláteis presentes nas amostras (BRADHA et al., 2015; HENAO et al., 2019). Duas perdas de massa maiores também são observadas entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$ ($B \cong 17\%$ e $C \cong 50\%$) devido a oxidação de compostos orgânicos derivados do etileno glicol, ácido cítrico e do nitrato presentes no método de síntese (BRADHA et al., 2015; HENAO et al., 2019). Para os precursores dos catalisadores LTM250 e LTM500, pode-se observar o aparecimento de um ombro na perda de massa C, que aumenta junto com o teor de Mg nas amostras. Isso pode estar relacionado ao aumento da quantidade de nitrato proveniente da adição do nitrato de magnésio em substituição ao isopropóxido de titânio durante a síntese desses materiais.

Figura 14 – Curvas de TG e DTG para os catalisadores (a) LTM25O, (b) LTM50O e (c) LTO.



* Massa residual da amostra à 1100 °C

Fonte: Autoria própria

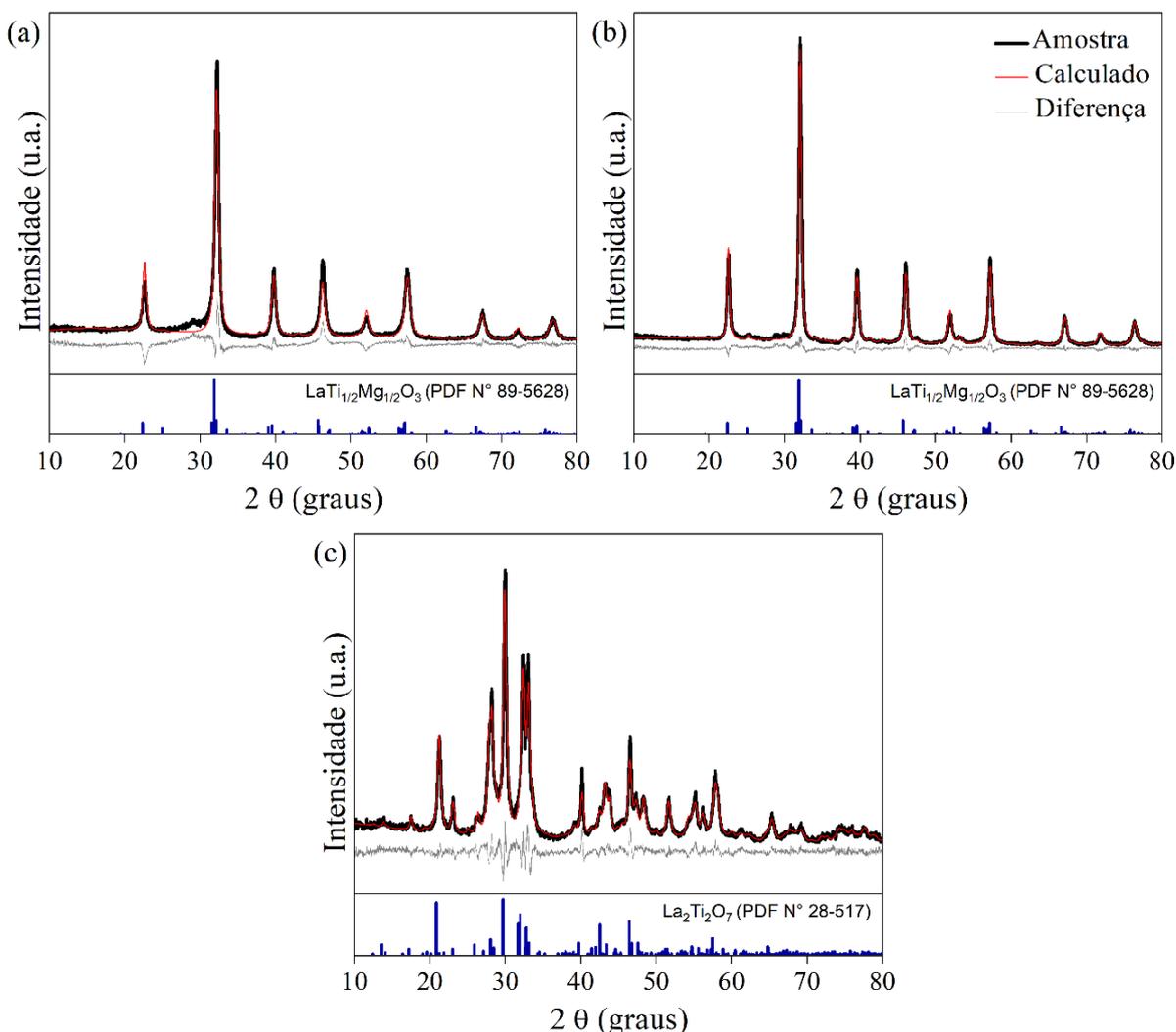
Uma quarta região de perda de massa pode ser observada entre 600 °C e 800 °C ($D \cong 1\%$), que pode ser atribuída às reações de combustão, perdas de oxigênios e rearranjos nas estruturas dos materiais para a obtenção dos óxidos mistos tipo perovskita (HERRERA; JIMÉNEZ-MIER; CHAVIRA, 2014; SILVA et al., 2019). A inserção e aumento do teor de Mg nas amostras deslocou essa perda de massa para temperaturas menores, indicando que a presença do substituinte facilitou a formação da fase cristalina.

Dessa forma, a temperatura de 800 °C foi escolhida para a calcinação a fim de garantir a estabilidade térmica das amostras durante a reação, sem comprometer severamente as suas áreas específicas de superfície.

Após a calcinação das amostras a 800 °C por 4 h, foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) com o intuito de obter informações estruturais baseadas nas fases cristalinas.

Os difratogramas para o catalisador puro e os substituídos com Mg, assim como seus respectivos ajustes via refinamento de Rietveld, podem ser observados na Figura 15.

Figura 15 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos catalisadores (a) LTM250, (b) LTM500 e (c) LTO, tratados via refinamento de Rietveld.



Fonte: Autoria própria

A amostra LTO apresentou padrões de difração condizentes com a estrutura do óxido tipo perovskita em camada $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (PDF N° 28-517), correspondente ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P112_1$. O refinamento de Rietveld da amostra apresentou parâmetros de rede muito próximos dos encontrados na literatura, com $a = 7,82 \text{ \AA}$, $b = 12,98 \text{ \AA}$, $c = 5,53 \text{ \AA}$ e $\gamma = 98,6^\circ$ (ZHANG et al., 2007; HAVELIA et al., 2008; GAO et al., 2014). LTM250 e LTM500 apresentaram padrões de difração condizentes com a estrutura do óxido do tipo perovskita $\text{LaTi}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_3$ (PDF N° 89-5628) correspondente ao sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial $Pbnm$. Tais amostras apresentaram parâmetros de rede muito

próximos entre si, sendo $a = 5,55 \text{ \AA}$, $b = 5,58 \text{ \AA}$ e $c = 7,84 \text{ \AA}$ para o LTM25O e $a = 5,60 \text{ \AA}$, $b = 5,57 \text{ \AA}$ e $c = 7,86 \text{ \AA}$ para o LTM50O. Os resultados apontam à existência de uma única fase correspondente ao óxido do tipo perovskita esperado, sem a presença de óxidos puros cristalinos segregados para os três catalisadores.

A Tabela 8 apresenta os resultados dos parâmetros de rede dos catalisadores obtidos via refinamento de Rietveld. A substituição do Ti^{4+} pelo Mg^{2+} , com raios iônicos de $0,605 \text{ \AA}$ e $0,720 \text{ \AA}$, respectivamente, resultou na alteração do sistema cristalino monoclinico, referente a amostra LTO, para um sistema cristalino ortorrômbico para as amostras LTM25O e LTM50O. Além disso, observa-se na Tabela 8 que a mudança do sistema cristalino resultou em um aumento do tamanho médio do cristalito e em uma diminuição do volume da célula unitária. Entretanto, efeitos contrários são observados entre as amostras LTM25O e LTM50O, que apresentam o mesmo sistema cristalino. Tal comportamento pode ser explicado devido a diferença do tamanho dos raios iônicos dos cátions da rede, uma vez que o Mg^{2+} apresenta raio iônico maior que o Ti^{4+} . Outra variável que também pode influenciar no aumento do volume da célula unitária é a força de ligação entre o metal e o oxigênio (M-O) da estrutura. A diminuição da força de ligação M-O resulta em um maior comprimento de ligação, e portanto, em um aumento do volume da célula unitária, conforme observado.

Tabela 8 – Parâmetros de rede obtidos via refinamento de Rietveld dos padrões de DRX do catalisador puro e dos substituídos com Mg.

Catalisador	Parâmetros de rede				V (\AA^3)	TC ^a (nm)
	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	γ (\AA)		
LTO	7,82	12,98	5,53	98,6	555,14	13,6
LTM25O	5,55	5,58	7,84	-	242,70	20,2
LTM50O	5,60	5,57	7,86	-	245,08	18,2

a. Tamanho médio do cristalito

Fonte: Autoria própria

A composição química (*bulk*) dos catalisadores foi analisada via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). A Tabela 9 apresenta as razões molares entre os elementos La, Ti e Mg nas amostras e mostra que esses valores estão de acordo com o esperado para a estrutura do óxido do tipo perovskita (ABO_3), cuja proporção molar entre os elementos do sítio A e sítio B deve ser igual a 1. Observa-se que a soma da porcentagem de cátions do sítio B (Ti e Mg) aproxima-se da porcentagem de cátion do sítio A (La), o que está de acordo com o

proposto pela estrutura desejada. Também se observa que a substituição de Mg no sítio B está próxima ao esperado para cada catalisador (28,0% e 51,0% contra os 25% e 50% esperados), indicando que o método de síntese empregado foi adequado. Dessa forma, através dos dados obtidos via EDX e DRX, assim como as alterações do volume da célula unitária observado no refinamento de Rietveld, pode-se inferir que a substituição foi obtida com sucesso.

Tabela 9 – Composição química^a do catalisador puro e dos substituídos com Mg obtida via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).

Catalisador	La (%)	Ti (%)	Mg (%)	La/ (Mg+Ti)	Subst. em B (%) ^b
LTO	47,7	52,3	0,0	0,9	0
LTM25O	54,3	32,8	12,9	1,2	28,0
LTM50O	52,6	23,1	24,3	1,1	51,0

a. Determinada via MEV/EDX. O erro estimado para análises de MEV/EDX está entre 1–5% para todos os elementos; b. $Mg / (Mg+Ti) \times 100\%$

Fonte: Autoria própria

A Tabela 10 apresenta os resultados da composição química de superfície desses catalisadores, determinados via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Observa-se um enriquecimento de Mg na superfície dos catalisadores em relação à suas composições de *bulk* (48,3% contra 24,3% para o catalisador LTM50O). Consequentemente, a porcentagem de substituição no sítio B na superfície aumentou para 56,0 % e 75,0 % (contra 28,0 % e 51,0 % observados na Tabela 9) para LTM25O e LTM50O, respectivamente.

Tabela 10 – Composição química de superfície^a do catalisador puro e dos substituídos com Mg obtida via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

Catalisador	La (%)	Ti (%)	Mg (%)	La/(Mg+Ti)	Subst. em B (%) ^c
LTO	51,4	48,6	0,0	1,1	0
LTM25O	45,5	23,9	30,6	0,8	56,0
LTM50O	35,5	16,2	48,3	0,5	75,0

a. Determinada por XPS. A composição atômica da camada da superfície (<5 nm) tem erro estimado de $\pm 5\%$;
b. $Mg / (Mg+Ti) \times 100\%$

Fonte: Autoria própria

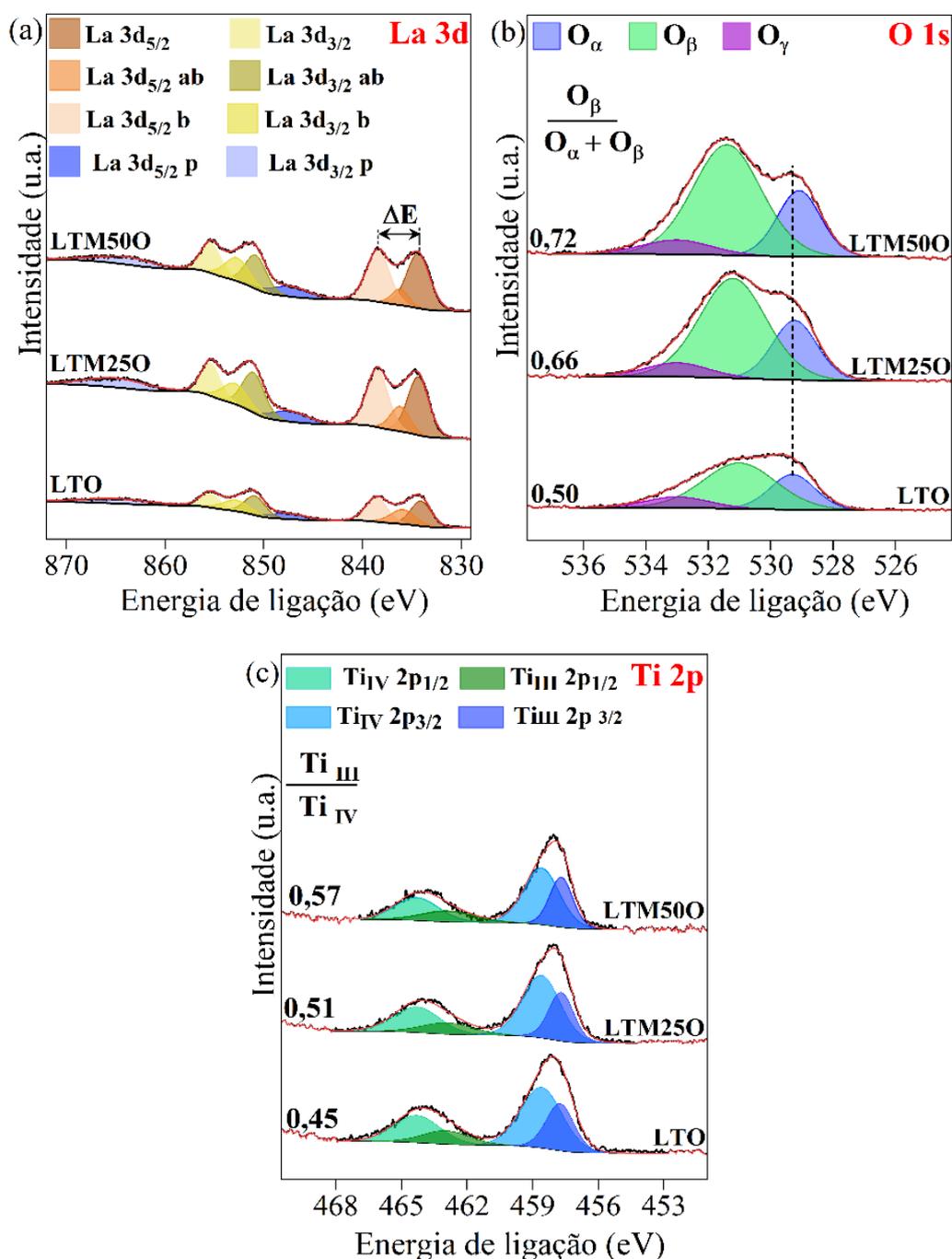
Os espectros de XPS dos catalisadores LTO, LTM25O e LTM50O são apresentados na Figura 16. O espectro La 3d na Figura 16(a), exibe quatro contribuições de pico para cada

componente spin-orbita ($3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$): dois picos principais (amarelo escuro e laranja escuro) correspondentes à ocupação $3d^9 4f^0$, quatro picos satélites (amarelo, amarelo claro, laranja e laranja claro) correspondem aos orbitais ligantes (b) e antiligantes (ab) devido à transferência de carga $3d^9 4f^1 L$, e dois picos plasmon (p) (azul e azul claro) (POPESCU et al., 2015). A magnitude da divisão dos multipletos (ΔE) entre os picos principais e satélites nos espectros La 3d depende fortemente do tipo de compostos de lantânio presentes, com valores típicos de 4,6, 3,9 e 3,5 eV, para La_2O_3 puro, $\text{La}(\text{OH})_3$ e $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, respectivamente (LI et al., 2019). Foi notado uma diminuição no ΔE dos catalisadores, indo de 4,5 eV para LTO a 4,1 e 4,0 eV para LTM250 e LTM500, respectivamente, indicando que a presença de Mg está induzindo o aumento da formação de hidroxilas e carbonatos próximo ao La^{3+} na estrutura.

A Figura 16(b) mostra os espectros O 1s de alta resolução e revelam as contribuições de três componentes principais, em torno de 529,3, 531,2 e 533 eV, relacionados ao oxigênio da rede (O_α), grupos hidroxila e carbonato (O_β), e água adsorvida (O_γ), respectivamente (LÓPEZ et al., 2015). A presença de grupos hidroxila e carbonato bidentados estão frequentemente relacionadas à adsorção dissociativa de H_2O e à adsorção de CO_2 sobre os defeitos estruturais criados pelas vacâncias de oxigênio (SCHAUB et al., 2001; LIU et al., 2018). A razão entre $\text{O}_\beta / \text{O}_\alpha + \text{O}_\beta$ foi de 0,50 para 0,66 e 0,72 para o LTO, LTM250 e LTM500, respectivamente, o que indica a geração de uma alta densidade de vacâncias de oxigênio adicionais (KIM et al., 2018) nos catalisadores com Mg na composição. Além disso, observou-se uma mudança das energias de ligação das contribuições associadas ao oxigênio da rede para valores mais baixos com o aumento do teor de Mg nos catalisadores, provavelmente associado à contribuição do O-Mg^{2+} na estrutura. Isso porque o oxigênio de rede em óxidos de magnésio tem menor energia de ligação (~529,4 eV (FEBVRIER; JENSEN; EKLUND, 2017)) do que correspondente em óxidos de titânio (~530 eV (WIATROWSKI et al., 2018)).

A Figura 16(c) apresenta o espectro de Ti 2p com quatro contribuições: em 464,3 e 458,6 eV correspondentes ao Ti^{4+} $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ e em 463,4 e 457,7 eV correspondentes ao Ti^{3+} $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$, respectivamente (DONG et al., 2017). Observa-se que, com a inserção do Mg na rede houve um aumento da quantidade de Ti^{3+} na superfície pelo aumento da razão $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ de 0,45 para 0,51 e 0,57 respectivos às amostras LTO, LTM250 e LTM500. A inserção de um substituinte de baixa valência na rede de materiais contendo cátions redutíveis (como é o caso do Ti) pode favorecer a sua redução (MCFARLAND; METIU, 2013).

Figura 16 – Espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) nos núcleos (a) La 3d, (b) O 1s e (c) Ti 2p do catalisador puro e dos substituídos no sítio B.



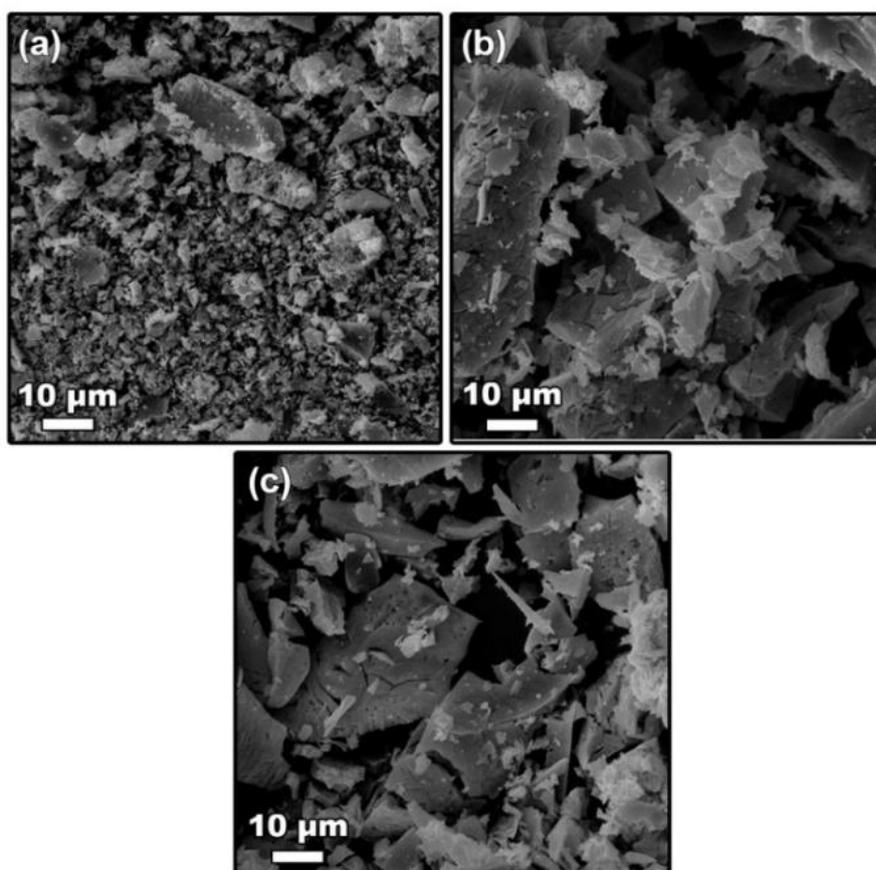
Fonte: Autoria própria

A correlação entre a substituição do Ti por Mg e o aumento da formação de espécies Ti³⁺ pode também englobar um terceiro fator: as vacâncias de oxigênio. Isso acontece porque uma possível rota para a redução do Ti⁴⁺ à Ti³⁺ pode estar associada às vacâncias de oxigênio presentes na superfície dos catalisadores, geradas a partir da inserção e aumento da quantidade de Mg. Por meio desse mecanismo, os dois elétrons extras presentes nas vacâncias de oxigênio

são transferidos para dois átomos de Ti^{4+} adjacentes e formam espécies Ti^{3+} (XU et al., 2017). Dessa forma, o aumento da quantidade de vacâncias de oxigênio pode ser correlacionado a um aumento da formação de defeitos Ti^{3+} . Por outro lado, a formação das espécies Ti^{3+} indicam que parte das vacâncias de oxigênio (que são sítios ativos da reação) foram consumidas e a performance do catalisador pode ter sido, parcialmente, comprometida.

Para estudar as características morfológicas desses materiais foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 17 apresenta as microestruturas do catalisador puro e dos substituídos com Mg obtidos via MEV com ampliação de 3000 X. Observa-se que as amostras apresentam superfície não uniforme, com morfologia e tamanhos de partículas variados. Um aumento no grau de aglomeração dessas partículas com a inserção do Mg na estrutura pode ser observado, porém, as microestruturas mostram boa similaridade entre as amostras substituídas.

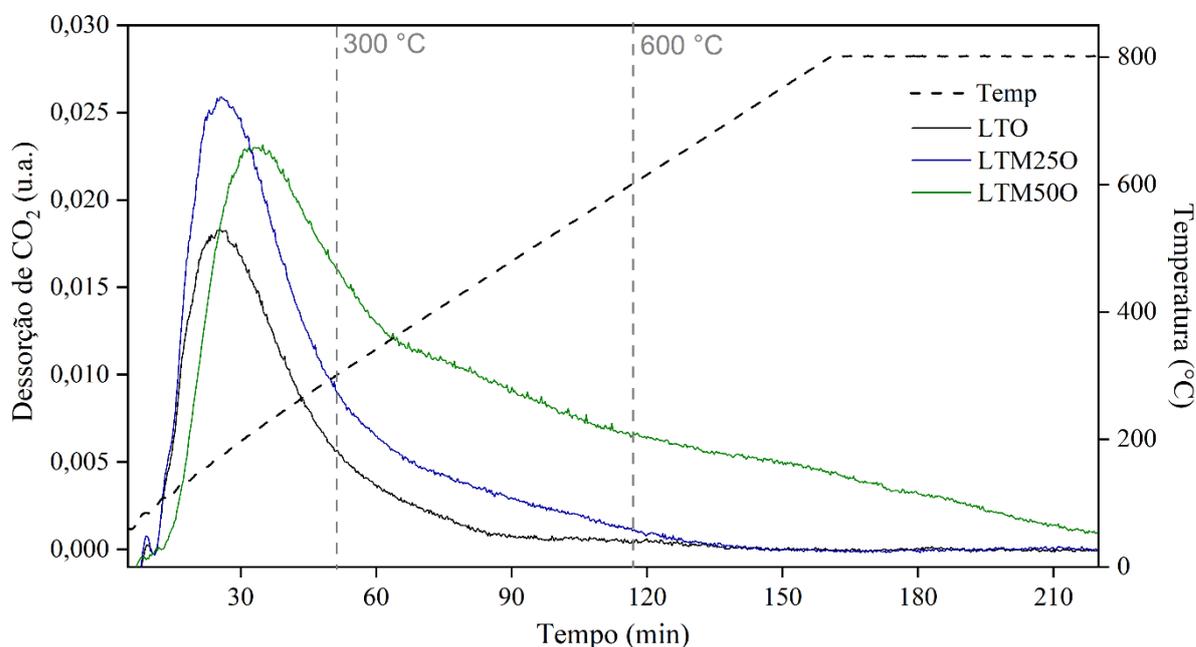
Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras (a) LTO, (b) LTM25O e (c) LTM50O.



As áreas específicas de superfície foram obtidas através do método BET e apresentaram resultados similares entre si: 9, 12 e 5 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para os catalisadores LTO, LTM250 e LTM500, respectivamente. Com base nos resultados morfológicos observados na Figura 17 e levando em consideração a temperatura de calcinação das amostras (800 °C), baixos valores de áreas específicas de superfície eram esperados para esses materiais. Entretanto, esses valores são condizentes com resultados encontrados na literatura para estruturas similares obtida através do mesmo método de síntese (ONOZUKA et al., 2012).

Análises de dessorção à temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2) foram realizadas entre 30 °C e 800 °C com o objetivo de investigar a distribuição dos sítios básicos nas amostras. Em adição, avaliar como as mudanças nas propriedades de superfície, geradas pela inserção do Mg, afetaram a basicidade dos catalisadores. Os perfis de dessorção estão ilustrados na Figura 18 e os dados quantitativos das distribuições dos sítios básicos estão resumidos na Tabela 11.

Figura 18 – Perfis de dessorção à temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2) do catalisador puro e dos substituídos com Mg.



Fonte: Autoria própria

Tabela 11 – Dados quantitativos da análise de dessorção à temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂) do catalisador puro e dos substituídos com Mg.

Catalisador	Quantidade de sítios básicos (mmol. g ⁻¹)			
	Fraco ^a	Moderado ^b	Forte ^c	Total
LTO	19,5 (71,3%)	7,8 (28,7%)	-	27,3
LTM250	27,1 (62,6%)	16,2 (37,4%)	-	43,2
LTM500	31,3 (39,9%)	19,5 (24,9%)	27,6 (35,2%)	78,4

a. Faixa de 50-300 °C; b. Faixa de 300-600 °C; c. Faixa de 600-800 °C

Fonte: A autoria própria

Os perfis de dessorção de CO₂ podem ser divididos de acordo com a força dos sítios básicos, que podem ser atribuídas a três categorias diferentes de acordo com as faixas de temperatura de dessorção: abaixo de 300 °C, entre 300-600 °C e acima de 600 °C, que podem ser associadas à sítios básicos fracos, moderados e fortes, respectivamente (HAO et al., 2021; XU et al., 2021).

A partir da Figura 18 pode-se observar que o aumento do teor de Mg resultou em um aumento da quantidade total de sítios básicos, principalmente dos sítios básicos de força moderada e forte. Na Tabela 11 esses dados são confirmados quantitativamente. Os sítios básicos fracos diminuem de 71,3% para 39,9%, e os sítios básicos moderados e fortes aumentam de 28,7% para 60,1% para os catalisadores LTO e LTM500, respectivamente.

Em especial, maior atenção deve ser dada aos sítios de força moderada, que podem exercer uma influência mais forte sobre o desempenho dos catalisadores na reação de AOM que a quantidade total de sítios básicos. Isso porque os sítios básicos fracos apresentam interação mais fraca para a clivagem da ligação C-H do que os sítios de força moderada e forte. Por outro lado, esse último pode apresentar alto nível de envenenamento por CO₂ durante a reação, sendo inativados ao longo do tempo, conforme o CO₂ é formado como subproduto (PAPA et al., 2010). Portanto, catalisadores com maior quantidade de sítios moderados em sua superfície têm sido apontados como mais vantajosos em relação ao AOM (XU et al., 2019). Assim, foi observado que a quantidade de sítios básicos moderados aumentou com a quantidade de Mg e LTM500 apresentou resultado promissor, com 19,5 mmol.g⁻¹ dos sítios básicos com força moderada.

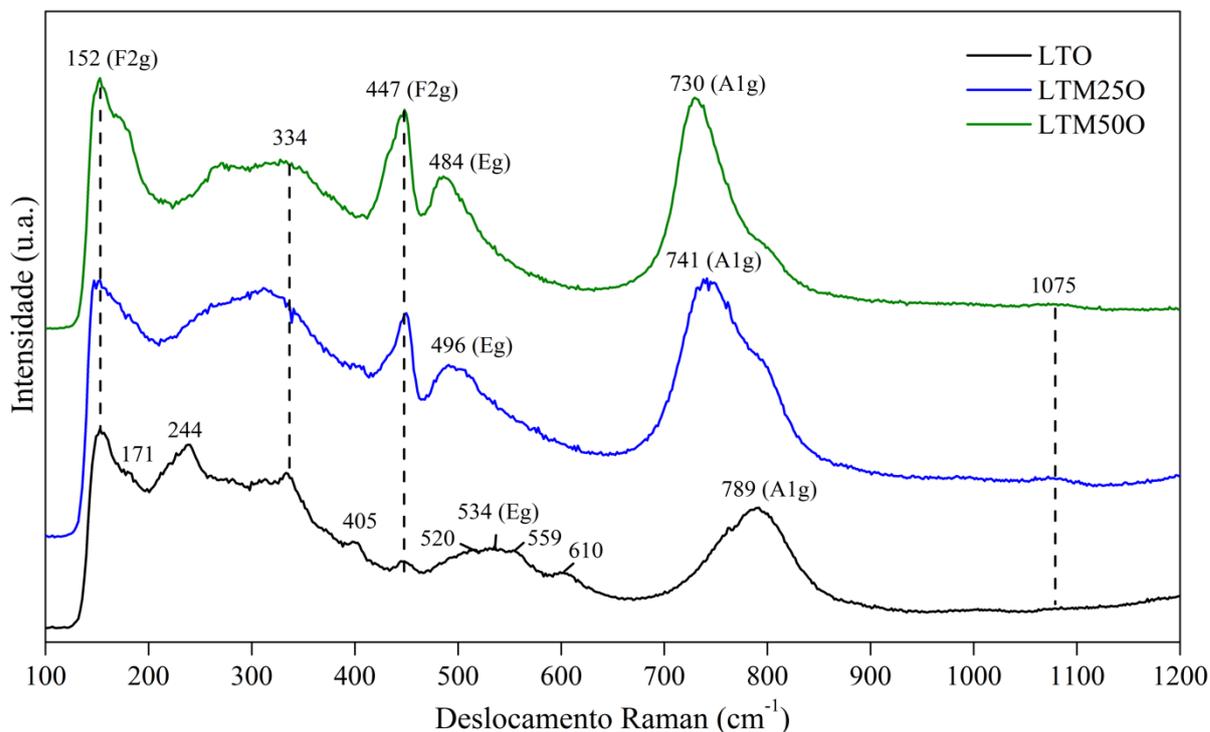
Embora a presença e quantidade de sítios básicos serem, muitas vezes, diretamente associadas à atividade catalítica no AOM (PAPA et al., 2010; JEON et al., 2013; XU et al.,

2019; XI et al., 2021), estudos recentes (KIANI et al., 2020; KOCH et al., 2020) apontam uma nova visão sobre o assunto. Os autores mostram que propriedades estruturais e eletrônicas induzidas por mudanças na superfície dos catalisadores são determinantes para melhorar os resultados de seletividade a C₂, e a basicidade não é, necessariamente, o fator controlador. No caso dos catalisadores LTO, LTM250 e LTM500, as diferenças na quantidade total e na distribuição de força dos sítios básicos são consistentes com as mudanças na distribuição de sítios ativos promovidas pelo Mg, conforme mostrado nas análises de XPS. Isso indica que a reestruturação da superfície está afetando diretamente a basicidade. As vacâncias de oxigênio adicionais provavelmente estão promovendo um aumento da adsorção de CO₂, formando carbonatos estáveis nesses sítios. Dessa forma, esses carbonatos estão sendo dessorvidos em temperaturas mais elevadas, conforme evidenciado pelos perfis de DTP-CO₂.

As análises de espectroscopia Raman e na região do infravermelho (FTIR) no modo absorvância foram realizadas para verificar a influência da substituição molar do Ti pelo Mg na força de ligação entre metal-oxigênio (M-O) na estrutura dos catalisadores. A Figura 19 apresenta os espectros Raman para a amostra pura e as amostras substituídas. A amostra pura apresenta mais modos ativos no Raman, calculados teoricamente, que as amostras substituídas (36 modos para a amostra LTO comparado a 24 modos para as amostras LTM250 e LTM500) (LEVIN et al., 2005; XU et al., 2019). Isso pode ser observado na Figura 19 devido à alteração dos espectros para as amostras substituídas.

As bandas observadas em 334, 405, 447, 520, 534, 559, 610 e 789 cm⁻¹ na amostra pura são características da estrutura de perovskita em camada La₂Ti₂O₇ (XU et al., 2019). As bandas em 171, 244 e 334 cm⁻¹ provavelmente correspondem à vibração da ligação La-O e os modos em 152, 447, 534, 610 e 789 cm⁻¹ podem ser atribuídos ao estiramento do oxigênio da ligação O-Ti-O (CHEN, 2015; XU et al., 2019). A banda a 1075 cm⁻¹ pode ser atribuída ao carbonato de lantânio (CUI; HOPE, 2015). A presença mais proeminente desta banda nos espectros dos catalisadores LTM250 e LTM500 está de acordo com a variação da magnitude da divisão dos multipletos (ΔE) observada nos espectros La 3d da análise de XPS (ver Figura 16), que indicaram um aumento na presença de grupos carbonatos superficiais próximos aos átomos de La com a adição do Mg.

Figura 19 – Espectros Raman dos catalisadores LTO, LTM25O e LTM50O.



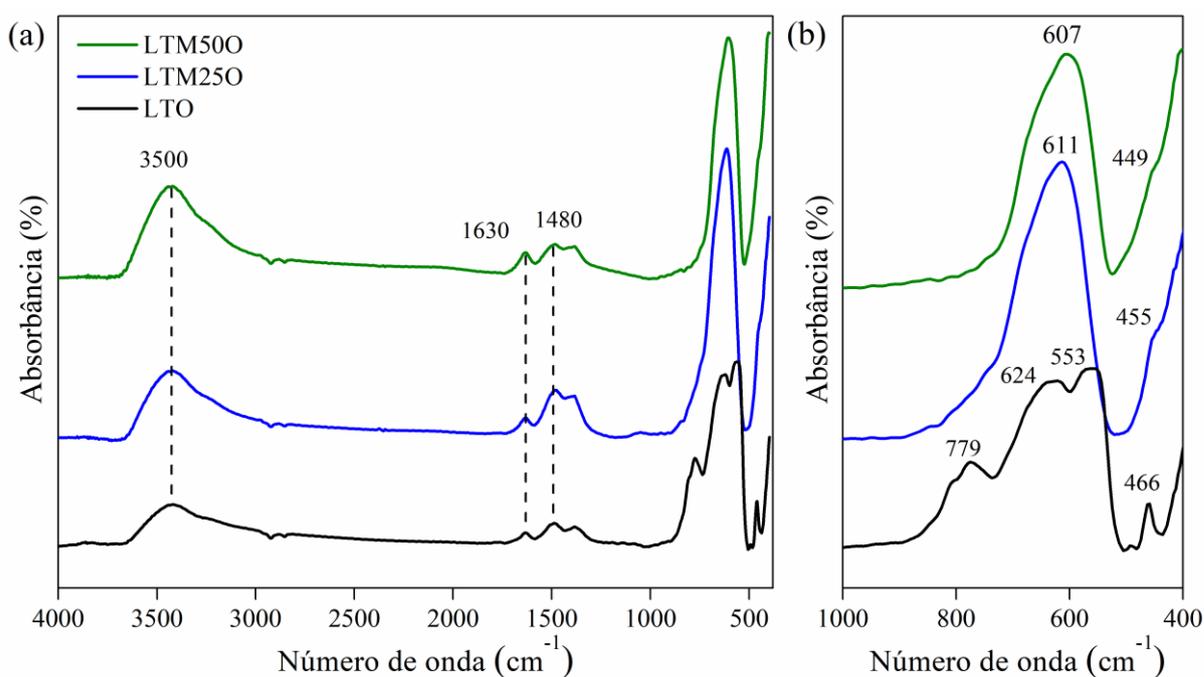
Fonte: Autoria própria

Os espectros Raman mostram 4 bandas intensas com simetrias do tipo F2g, Eg e A1g (BABU et al., 2007). Os modos com maior deslocamento Raman, A1g (789 cm^{-1}) e Eg (534 cm^{-1}), estão relacionados aos modos simétricos e assimétricos de respiração dos oxigênios do octaedro, respectivamente (BABU et al., 2007). Os modos em menores deslocamentos Raman (152 e 447 cm^{-1}) são atribuídos aos do tipo F2g e estão relacionados aos movimentos dos átomos de oxigênio perpendiculares à ligação O-Ti-O (BABU et al., 2007).

Ao analisar as amostras substituídas é possível observar um deslocamento das bandas associadas aos modos Eg e A1g para deslocamentos Raman cada vez menores com o aumento da quantidade de Mg nas amostras. O modo Eg que aparece em 534 cm^{-1} na amostra pura é deslocado para 496 e 484 cm^{-1} para as amostras LTM25O e LTM50O, respectivamente. Comportamento similar é observado para o modo A1g, que aparece inicialmente em 789 cm^{-1} e é deslocado para 741 e 730 cm^{-1} conforme a quantidade de Mg aumenta nas amostras. A contribuição do modo TiO_6 puro ainda pode ser visto para as amostras LTM25O e LTM50O com intensidade decrescente, respectivamente. Bandas adicionais em deslocamentos Raman mais altos são reportados na literatura e podem estar associados a distorções na ligação B-O₆ (BABU et al., 2007).

A Figura 20 apresenta os espectros de infravermelho do catalisador puro e dos substituídos com Mg. De acordo com Souza e colaboradores (2014), a banda com baixa intensidade em aproximadamente 1480 cm^{-1} pode ser atribuída à grupos carbonatos. As bandas em torno de 1630 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} correspondem à ligação O-H (SOUZA et al., 2014). Essas bandas podem estar relacionadas aos modos de vibração da água adsorvida na superfície do material. Patil e colaboradores (2005) também atribuem essa banda a defeitos na estrutura TiO_6 causados por grupos O-H.

Figura 20 – Espectro de infravermelho (FTIR) dos catalisadores LTO, LTM250 e LTM500 na região entre (a) $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ e (b) $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria

Segundo Furuya (1999), o espectro de infravermelho de óxidos do tipo perovskita complexos pode ser dividido em regiões características para modos vibracionais diferentes da estrutura. A região entre 200 e 800 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos vibracionais relacionados aos cátions do sítio B ligados ao oxigênio. A banda em 466 cm^{-1} , observada para o catalisador LTO, pode ser atribuída à vibração de deformação angular da ligação Ti-O (TRIVEDI et al., 2015). Observa-se que, com o aumento da quantidade do substituinte, a banda é deslocada para números de onda cada vez menores (455 e 449 cm^{-1}) e com menor intensidade relativa, indicando uma diminuição da força de ligação M-O com a adição do substituinte (JIM et al., 2009). As bandas em 553 , 624 e 779 cm^{-1} , observadas para o catalisador LTO, correspondem ao estiramento da ligação Ti-O (TRIVEDI et al., 2015). Para as amostras LTM250 e LTM500

são observadas apenas as bandas em 611 e 607 cm^{-1} , respectivamente. Essa alteração do espectro pode ser consequência da mudança nos modos de vibração ativos da ligação M-O devido à contribuição das ligações Ti-O e Mg-O (FURUYA, 1999). Por fim, a banda em 624 cm^{-1} também desloca para números de ondas menores com a adição do Mg.

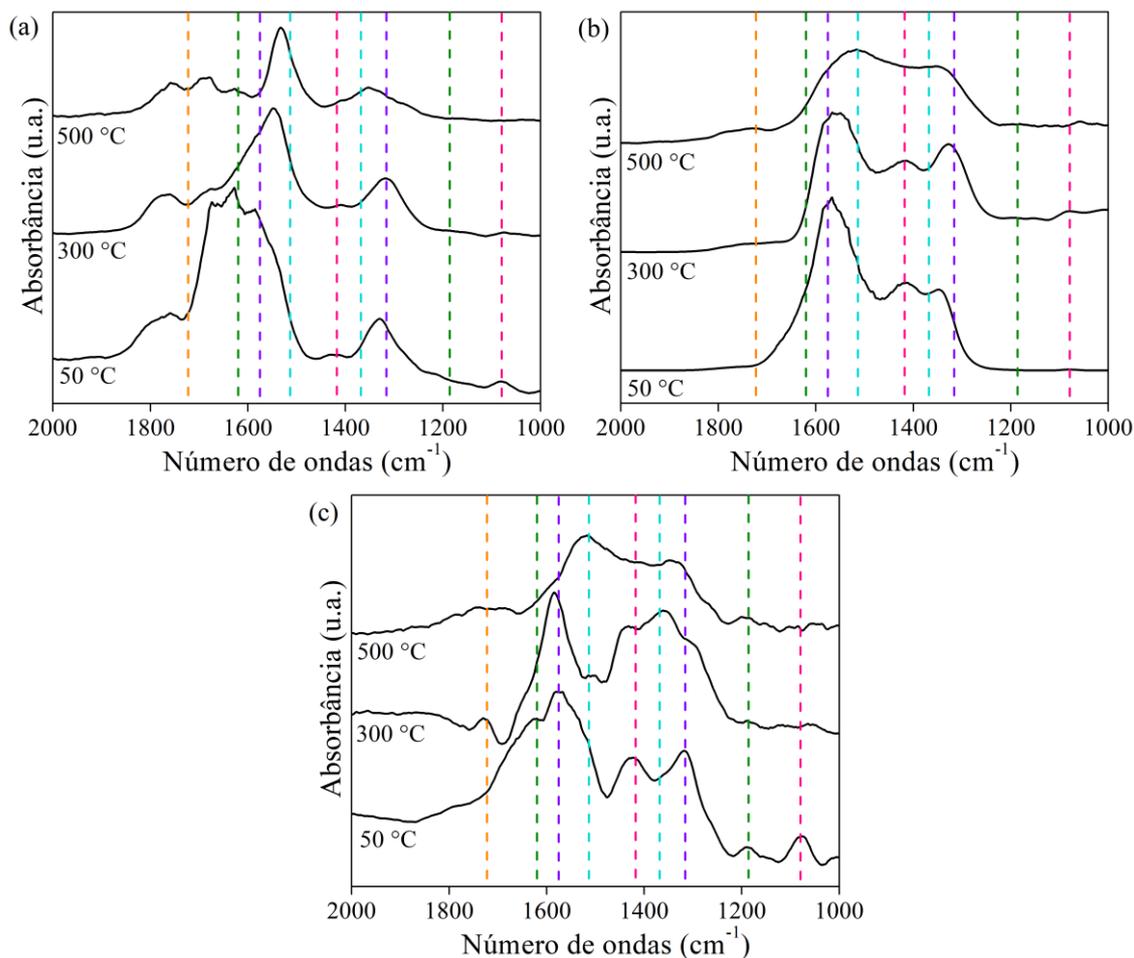
O enfraquecimento da ligação M-O também pode ser observado como um aumento do grau iônico da ligação. Segundo as Leis de Fajans, ligações químicas apresentam caráter transitório entre características iônicas e covalentes dependendo do poder de polarização do cátion e ânion envolvidos na ligação (FAJANS, 2008). Em outras palavras, o poder polarizante de um íon pode ser explicado como a capacidade de deformação da nuvem eletrônica do seu íon complementar. Segundo essas leis, cátions com maiores estados de oxidação e menores raios iônicos, apresentam maior poder polarizante. Quando ligações que compartilham o mesmo ânion são comparadas, o poder polarizante do respectivo cátion é responsável pelo grau de covalência da ligação (FAJANS, 2008). Dessa forma, dado que o Ti^{4+} tem um raio iônico menor que o do Mg^{2+} (0,605 Å e 0,720 Å, respectivamente), pode-se concluir que a inserção de Mg, parcialmente substituindo o Ti, diminuiu o poder de polarização das ligações dos catalisadores com Mg na composição. Assim, o caráter iônico da ligação aumenta e a densidade eletrônica é deslocada em direção ao átomo mais eletronegativo, o oxigênio da rede.

A Figura 21 apresenta os espectros na região do infravermelho *in situ* (DRIFTS) para os três catalisadores após a quimissorção de CO_2 em 50 °C, 300 °C e 500 °C. As análises foram realizadas para estudar as diferentes espécies de oxigênio presentes na superfície. Explicações mais detalhadas sobre essa análise podem ser consultadas no Apêndice A.

Através da análise dos espectros obtidos foram identificadas as seguintes bandas: carbonato monodentado com estiramento simétrico (vs) em 1370 cm^{-1} e estiramento assimétrico (vas) em 1515 cm^{-1} , carbonatos bidentados (vs) em 1315 cm^{-1} e (vas) em 1578 cm^{-1} , carbonato em ponte (vas) em 1722 cm^{-1} , bicarbonato (vs) em 1420 cm^{-1} , (vas) em 1620 cm^{-1} e deformação angular da ligação O-H (νOH) em 1184 cm^{-1} . A banda em 1420 cm^{-1} ainda pode ser atribuída a espécie carbonato livre (vas), assim como a banda em 1078 cm^{-1} (vs) (SU et al., 2008; WALKER et al., 2016).

Os espectros das amostras indicam que a superfície apresenta diferença dos sítios ativos presentes em razão tanto da temperatura, como da composição. Observa-se que o espectro coletado na maior temperatura de análise ainda apresenta diversas bandas relacionadas ao CO_2 quimissorvido, para todas as amostras, devido aos sítios básicos fortes, de acordo com os dados de DTP- CO_2 .

Figura 21 – Espectroscopia na região do infravermelho *in situ* (DRIFTS) para as amostras (a) LTM250, (b) LTM500 e (c) LTO após quimissorção com CO₂ em 50 °C, 300 °C e 500 °C. Linhas tracejadas indicam posição de diferentes bandas: azul - carbonato monodentado, roxo – carbonato bidentado, laranja – carbonato em ponte, verde – bicarbonato, rosa – carbonato livre.



Fonte: Autoria própria

Pode-se observar que os espectros coletados a 50 °C resultaram em bandas de carbonato bidentado com maior intensidade relativa em comparação às outras bandas. Com o aumento da temperatura de quimissorção de CO₂ a intensidade das bandas decresce e observa-se o aumento da intensidade das bandas de carbonato monodentado que se torna a banda mais intensa a 500 °C. Esse comportamento é decorrente da quebra de uma das ligações do carbonato conforme a energia térmica aumenta formando carbonatos monodentados a partir dos carbonatos bidentados (BUSCA; LORENZELLI, 1982).

Bandas relativas a espécies bicarbonato também aparecem com intensidade menor que espécies carbonato e apresentam perda de intensidade com aumento da temperatura. Para a amostra LTM250 (Figura 21(a)) a banda em 1184 cm⁻¹, correspondente à deformação angular

da ligação O-H, desaparece e a intensidade da banda em 1620 cm^{-1} aumenta, com o surgimento de uma banda em 1680 cm^{-1} , também na região das bandas de bicarbonato. Para a amostra LTM500 (Figura 21(b)) as bandas relacionadas à estrutura bicarbonato desaparecem, indicando não haver hidroxilas na superfície desse catalisador.

Bandas de carbonato livre e em ponte aparecem com intensidades relativas menores que bandas anteriores para todas as amostras e apresentam perda da intensidade com o aumento da temperatura.

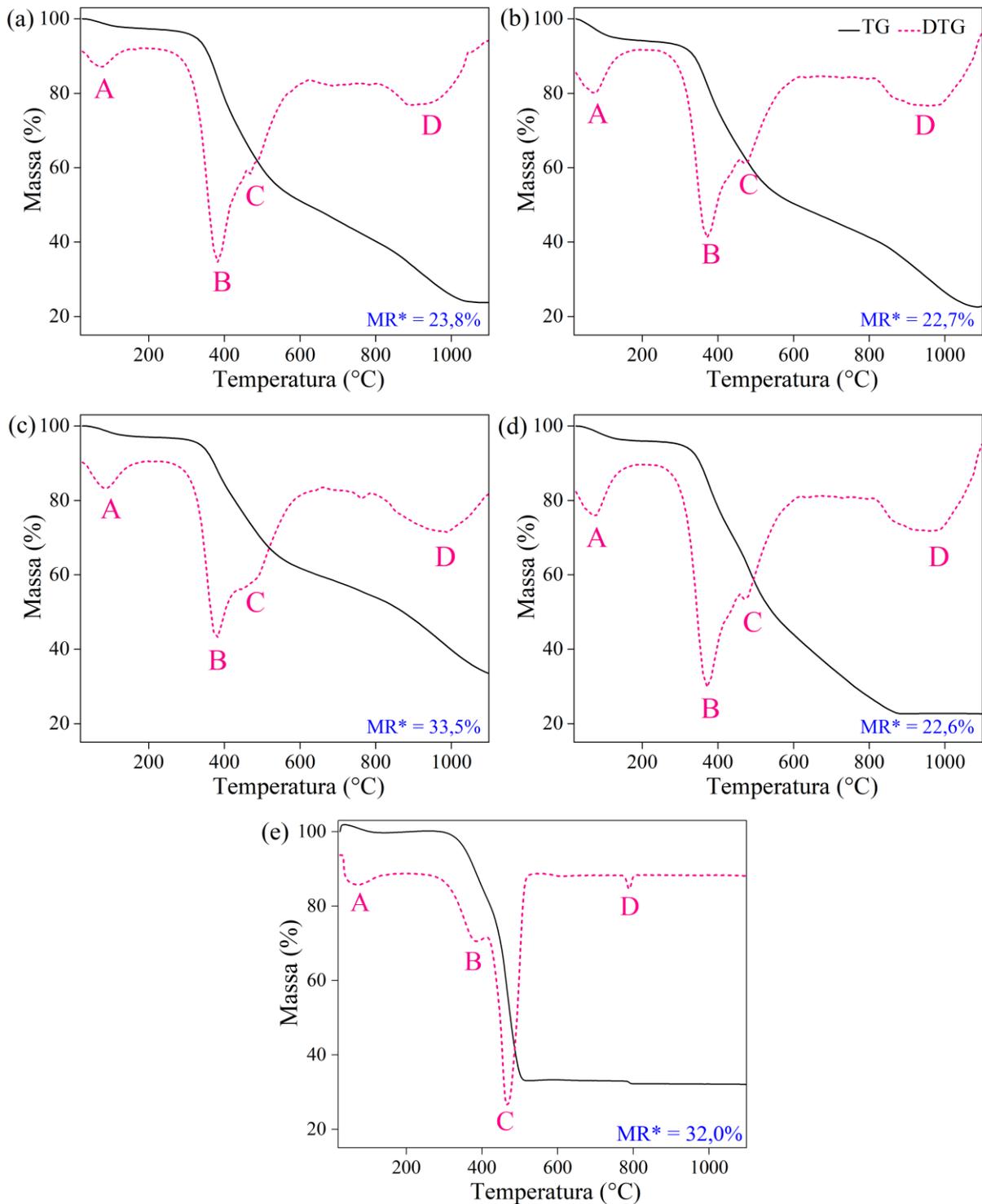
A distância entre as bandas de carbonato monodentado com estiramento simétrico e assimétrico foi medida para as amostras nos espectros coletados a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Variações nesses valores podem ser correlacionadas a variações do poder polarizante do cátion (BUSCA; LORENZELLI, 1982). Observa-se uma diminuição desse valor com o aumento da quantidade de Mg, passando de 190 cm^{-1} , para 185 e 181 cm^{-1} para as amostras LTO, LTM250 e LTM500, respectivamente. Esse resultado indica que o aumento da quantidade de Mg nas amostras resultou em uma diminuição do poder de polarização dos cátions da rede, em conformidade ao observado nas análises de Raman e FTIR no modo de absorbância.

5.1.2 Catalisadores $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ substituídos no sítio A (Ce e Sr)

Nessa seção serão estudados os catalisadores do tipo perovskita $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{TiO}_{3+\delta}$, sendo A = Ce ou Sr e $y = 0,05$ ou $0,1$. Essas amostras foram denominadas como LC5TO, LC10TO, LS5TO e LS10TO. Resultados referentes a amostra LTO também serão apresentados nessa seção como um padrão comparativo e não serão discutidos novamente.

A Figura 22 mostra o comportamento térmico dos precursores do catalisador puro e substituídos com Ce e Sr obtidos via análise termogravimétrica (TG/DTG), com o objetivo de determinar a temperatura de calcinação das amostras. As massas residuais obtidas na temperatura final da análise ($1100\text{ }^\circ\text{C}$) foram de $23,8\%$, $22,7\%$, $33,5\%$ e $22,6\%$ respectivamente para os precursores dos catalisadores LC5TO, LC10TO, LS5TO e LS10TO. Esses resultados são condizentes com a elevada carga orgânica do método de síntese empregado (método Pechini).

Figura 22 – Curvas de TG e DTG para os catalisadores do tipo perovskita (a) LC5TO, (b) LC10TO, (c) LS5TO, (d) LS10TO e (e) LTO.



* Massa residual da amostra à 1100 °C

Fonte: Autoria própria

As curvas de TG/DTG apresentam perfis semelhantes entre si e são similares ao reportado na literatura para as perovskitas $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (FLORIO

et al., 2004; BRADHA et al., 2015). Além disso, as curvas da Figura 22 apresentam padrões similares aos das análises da Figura 14 (TG/DTG das amostras substituídas no sítio B), com o mesmo perfil de perda de massas, subdivididos em 4 regiões (A \cong 5%, B \cong 25%, C \cong 15% e D \cong 20%) (HERRERA; JIMÉNEZ-MIER; CHAVIRA, 2014; BRADHA et al., 2015; HENAO et al., 2019; SILVA et al., 2019). Entretanto, pode-se observar uma inversão das intensidades relativas das regiões de perda de massa B e C em ambas as figuras. Nas amostras substituídas no sítio B (Figura 14) observa-se a maior intensidade relativa da perda de massa C em comparação à B, sendo o inverso do obtido para as amostras substituídas no sítio A (Figura 22). Essa inversão se deve, possivelmente, à diminuição da estabilidade térmica do CO₂ formado a partir da decomposição dos compostos orgânicos presentes nos precursores dos catalisadores com a diminuição da quantidade de La na rede (LIU et al., 2016). Assim, o CO₂ seria desorvido em uma temperatura menor, aumentando a intensidade relativa da perda de massa B.

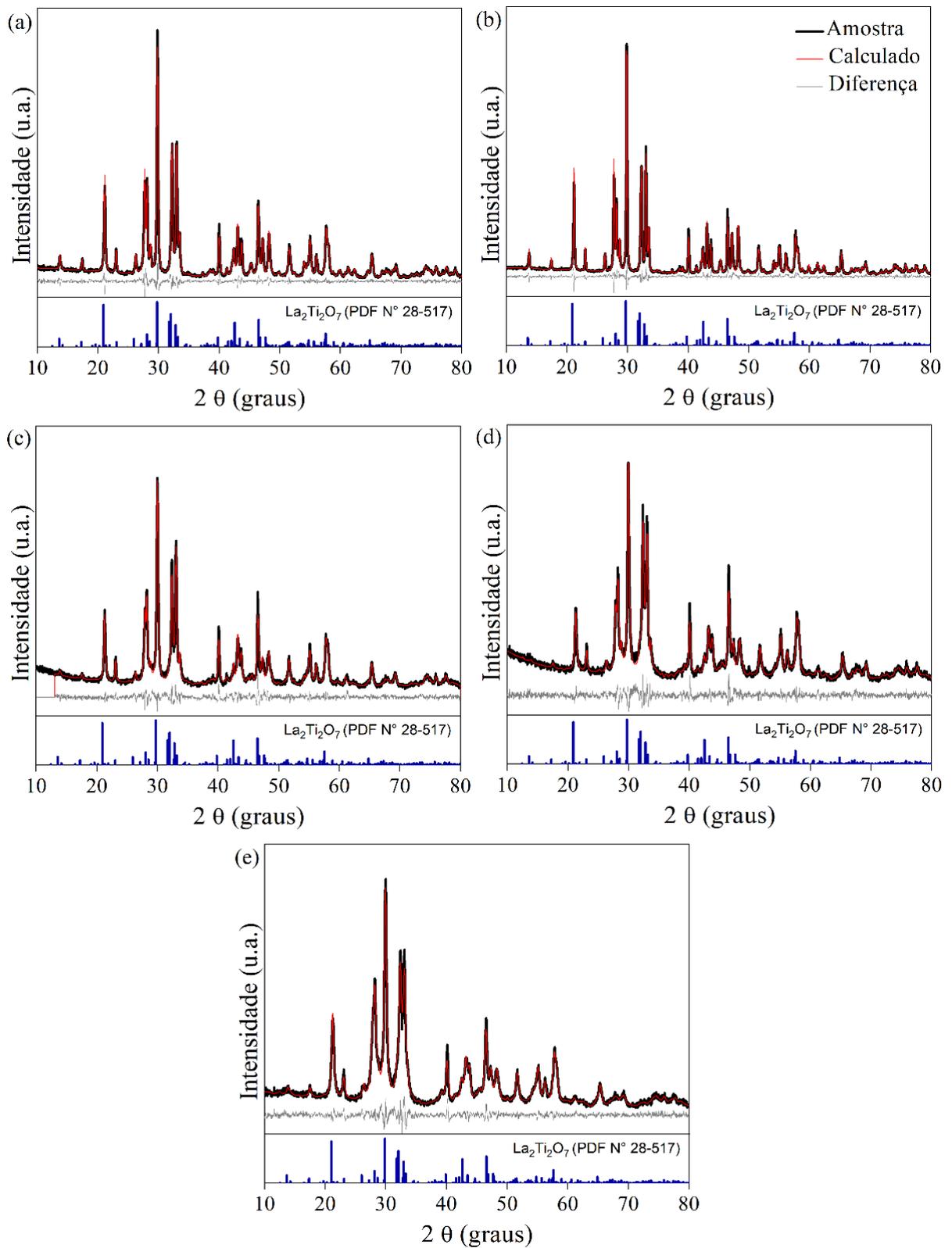
Também observa-se que a perda de massa D apresentou um aumento significativo e se deslocou para temperaturas maiores. Dessa forma, pode-se concluir que a substituição no sítio A da estrutura resultou em um sistema cristalino mais complexo e que demanda maior temperatura para a sua formação.

Assim, a temperatura de 1000 °C foi escolhida para a calcinação a fim de garantir a estabilidade térmica das amostras durante a reação, sem comprometer severamente as suas áreas específicas de superfície.

Após a calcinação das amostras a 1000°C por 4 h, foram realizadas as análises de difração de raios X (DRX) das amostras substituídas com Ce e Sr, complementadas pelo refinamento de Rietveld, como apresentado na Figura 23. As análises foram realizadas com o intuito de se obter informações sobre as fases cristalinas geradas em cada amostra.

Através dos difratogramas apresentados na Figura 23, pode-se observar que houve uma substituição isomórfica do Ce e Sr na estrutura do óxido do tipo perovskita com a manutenção da fase cristalina respectiva à amostra pura. Todas as amostras apresentam padrões de difração similares ao do óxido do tipo perovskita em camada La₂Ti₂O₇ (PDF N° 28-517), correspondente ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial P112₁. Não foi identificada a presença de óxidos puros cristalinos segregados para nenhum dos catalisadores.

Figura 23 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos catalisadores (a) LC5TO, (b) LC10TO, (c) LS5TO, (d) LS10TO e (e) LTO, tratados via refinamento de Rietveld.



Fonte: Autoria própria

Observa-se que com a inserção do Ce na estrutura, há um aumento da cristalinidade das amostras. A inserção do Sr, por outro lado, resultou em uma pequena diminuição na cristalinidade, principalmente observada em ângulos mais baixos (10-20°). Correlações entre a estequiometria e cristalinidade foram relatadas na literatura para filmes finos de óxidos do tipo perovskita. Um estudo, que utilizou o catalisador SrTiO₃ como modelo, observou que o enriquecimento da composição de qualquer um dos cátions da rede (Sr ou Ti) resultaria em uma diminuição da cristalinidade em relação ao óxido estequiométrico (NIU; SAINT-GIRONS; VILQUIN, 2018). Variações na estequiometria de oxigênio também apresentaram influência sobre a cristalinidade de óxidos do tipo perovskita, como observado em estudos com os óxidos PbTiO₃ e BaTiO₃ (NIU; SAINT-GIRONS; VILQUIN, 2018). Essa alteração na cristalinidade foi atribuída ao aumento da formação de vacâncias de oxigênio nesses óxidos após a substituição parcial do cátion do sítio A, resultando em um aumento do volume da célula unitária e consequente diminuição da sua cristalinidade em comparação ao óxido puro.

Os parâmetros de rede dos catalisadores foram obtidos via refinamento de Rietveld dos seus padrões de DRX e são apresentados na Tabela 12. Os parâmetros de rede encontrados para as amostras apresentam pequena variação entre si e são próximos aos observados para o catalisador puro LTO ($a = 7,82 \text{ \AA}$, $b = 12,98 \text{ \AA}$, $c = 5,53 \text{ \AA}$ e $\gamma = 98,6^\circ$).

Tabela 12 – Parâmetros de rede obtidos via refinamento de Rietveld dos padrões de DRX do catalisador puro e dos substituídos com Sr e Ce.

Catalisador	Parâmetros de rede				V (Å ³)	TC ^a (nm)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (Å)		
LTO	7,82	12,98	5,53	98,6	555,14	13,6
LC5TO	7,81	13,00	5,54	98,6	556,22	30,0
LC10TO	7,81	13,00	5,54	98,6	555,22	44,8
LS5TO	7,82	12,97	5,54	98,6	555,54	22,5
LS10TO	7,82	13,00	5,54	98,6	557,31	18,4

a. Tamanho médio do cristalito

Fonte: Autoria própria

O volume da célula unitária e o tamanho médio de cristalito dos catalisadores substituídos são maiores que o observado para o LTO. Entretanto, diferentes efeitos foram observados com a variação da concentração para cada substituinte. Para os catalisadores substituídos com Ce, o tamanho médio do cristalito mudou de 30,0 para 44,8 nm com o aumento

da concentração do substituinte. Por outro lado, para os catalisadores com Sr, o valor desse parâmetro diminuiu, indo de 22,5 para 18,4 nm. Com relação ao volume da célula unitária, o catalisador LC10TO apresentou valor menor ($555,22 \text{ \AA}^3$) que o LC5TO ($556,22 \text{ \AA}^3$). Comportamento inverso foi observado para adições de Sr ($555,54$ e $557,31 \text{ \AA}^3$ para os catalisadores LS5TO e LS10TO, respectivamente).

Schmal e colaboradores (2014) também estudaram perovskitas substituídas com Ce e Sr e resultados similares foram obtidos para as variações no volume da célula unitária. Diferenças nos estados de oxidação e nos raios iônicos de ambos os cátions comparados ao La^{3+} podem ser a causa dessa variação, gerando uma contração da célula unitária para o Ce^{4+} e expansão para o Sr^{2+} . Esses resultados também são condizentes com a variação da cristalinidade das amostras observadas na Figura 23, que podem ser relacionadas às variações do volume da célula unitária, conforme descrito pelos trabalhos de Park e Chadi (1998) e de Zhao e colaboradores (2000).

As análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas para determinar as razões molares entre os elementos La, Sr, Ce e Ti conforme observado na Tabela 13. Os dados apresentam as frações molares desses elementos e os cálculos a partir desses valores para determinar se há excesso de cátions em algum sítio da estrutura, assim como verificar se os valores esperados de substituição foram obtidos.

Tabela 13 – Composição química^a dos catalisadores obtida via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).

Catalisador	La (%)	Ti (%)	A ^b (%)	(La+A)/ Ti	Substituição em A (%) ^c
LTO	47,7	52,3	-	0,9	-
LC5TO	49,9	47,9	2,2	1,1	4,3
LC10TO	46,6	48,7	4,7	1,0	9,2
LS5TO	48,0	47,8	4,3	1,1	8,5
LS10TO	43,3	44,6	12,1	1,2	22,8

a. Determinada via MEV/EDX, O erro estimado para análises de MEV/EDX está entre 1–5% para todos os elementos; b. A = Sr ou Ce; c. $A / (La+A) \times 100\%$

Fonte: Autoria própria

Os resultados mostram que, para as amostras substituídas com Ce, as razões entre esses elementos estão de acordo com o esperado para a estrutura do óxido do tipo perovskita ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$). Observa-se que a soma da porcentagem de cátions do sítio A (La + Ce) aproxima-se

da porcentagem de cátion do sítio B (Ti), seguindo a proporção de 1:1. Um desvio da idealidade é observado para as amostras substituídas com Sr, que apresentam excesso de cátions do sítio A devido ao excesso de Sr na estrutura. A substituição real de Sr no sítio A se encontra em torno do dobro da quantidade esperada inicialmente (8,5 e 22,8% contra 5 e 10% esperados). Como as amostras apresentaram apenas uma fase cristalina e os resultados de EDX indicam a presença de Ce e Sr nas amostras, pode-se inferir que a substituição foi obtida com sucesso.

A Tabela 14 apresenta os resultados da composição química de superfície desses catalisadores, determinados via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Observa-se um enriquecimento de Ce e Sr na superfície em relação à suas composições no *bulk*. Em especial, a amostra LS10TO apresentou 44,4% da superfície composta de Sr (contra os 12,1% determinados via EDX – Tabela 13). Isso indica que a porcentagem de substituição no sítio A na superfície desse catalisador aumentou de 22,8% para 62,3%, sendo muito maior que o observado para as outras amostras, que apresentam resultados similares entre si, entre 14,5 e 19,6%.

Tabela 14 – Composição química de superfície^a dos catalisadores substituídos no sítio A obtida via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

Amostra	La (%)	Ti (%)	A ^b (%)	(La+A)/ Ti	Substituição em A (%) ^c
LTO	51,4	48,6	-	1,1	-
LC5TO	44,6	47,8	7,6	1,1	14,5
LC10TO	38,9	51,6	9,5	0,9	19,6
LS5TO	40,5	50,2	9,3	1,0	18,7
LS10TO	26,8	28,7	44,4	2,5	62,3

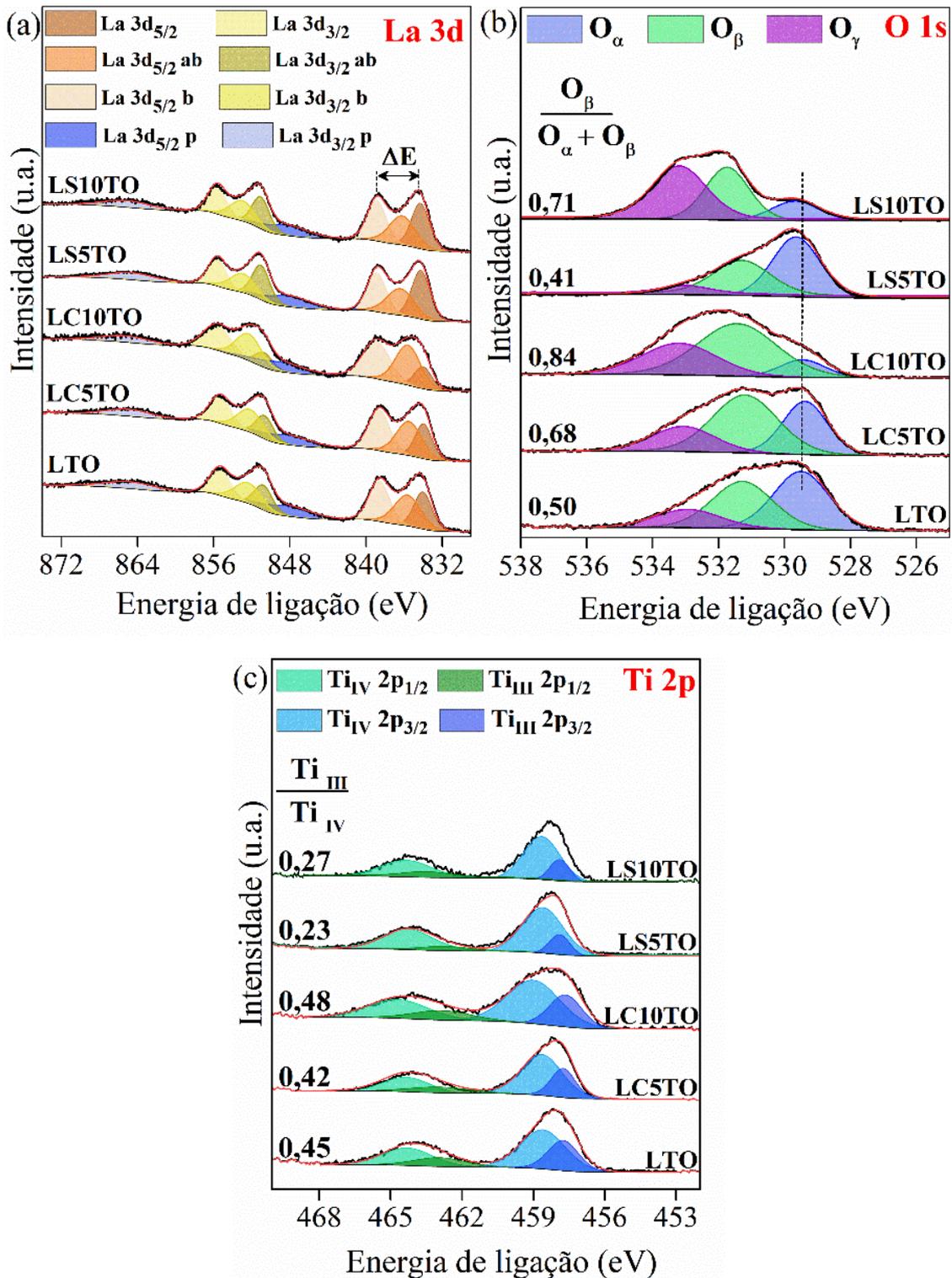
a. Determinada por XPS. A composição atômica da camada da superfície (<5 nm) tem erro estimado de $\pm 5\%$; b. A = Sr ou Ce; c. $A / (La+A) \times 100\%$

Fonte: Autoria própria

Os espectros de XPS dos catalisadores substituídos no sítio A da estrutura perovskita são apresentados na Figura 24. Assim como na Figura 16(a) (Espectro La 3d dos catalisadores substituídos no sítio B), o espectro La 3d (Figura 24(a)), exibe quatro contribuições de pico para cada componente spin-orbita ($3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$): dois picos principais (amarelo escuro e laranja escuro) correspondentes à ocupação $3d^9 4f^0$, quatro picos satélites (amarelo, amarelo claro, laranja e laranja claro) correspondem aos orbitais ligantes (b) e antiligantes (ab) devido à

transferência de carga $3d^9 4f^1 L$, e dois picos plasmon (p) (azul e azul claro) (POPESCU et al., 2015).

Figura 24 – Espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) nos núcleos (a) La 3d, (b) O 1s e (c) Ti 2p dos catalisadores substituídos no sítio A.



A magnitude da divisão dos multipletos (ΔE) entre os picos principais e satélites nos espectros La 3d depende fortemente do tipo de compostos de lantânio presentes, com valores típicos de 4,6, 3,9 e 3,5 eV, para La_2O_3 puro, $\text{La}(\text{OH})_3$ e $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, respectivamente (LI et al., 2019). Foi notado uma diminuição na magnitude da divisão dos multipletos (ΔE) indo de 4,5 eV para LTO a 4,0-4,1 eV para os catalisadores substituídos no sítio A, indicando que a presença dos substituintes está induzindo o aumento da formação de hidroxilas e carbonatos próximo ao La^{3+} na estrutura.

A Figura 24(b) mostra os espectros O 1s de alta resolução e revelam as contribuições de três componentes principais, em torno de 529,3, 531,2 e 533 eV, relacionados ao oxigênio da rede (O_α), grupos hidroxila e carbonato (O_β), e água adsorvida (O_γ), respectivamente (LÓPEZ et al., 2015). A razão entre $\text{O}_\beta / \text{O}_\alpha + \text{O}_\beta$ apresentou um aumento com a inserção do Ce nas amostras (0,68 para LC5TO comparado ao 0,50 do LTO) e uma diminuição com a inserção do Sr (0,41 para LS5TO). Entretanto, com o aumento da quantidade de substituinte nas amostras, foi observado um aumento desse parâmetro, passando para 0,84 para LC10TO e 0,71 para LS10TO. Isso indica que, apesar da presença intrínseca de defeitos estruturais para os óxidos do tipo perovskita, a substituição parcial dos cátions do sítio A leva a um considerável aumento na fração de vacâncias de oxigênio em relação ao material de referência (LTO). Além disso, observou-se uma mudança das energias de ligação das contribuições associadas ao oxigênio da rede para valores mais altos com a inserção e aumento do teor de Sr nos catalisadores.

A Figura 24(c) apresenta o espectro de Ti 2p com quatro contribuições: em 464,3 e 458,6 eV correspondentes ao Ti^{4+} 2p_{1/2} e 2p_{3/2} e em 463,4 e 457,7 eV correspondentes ao Ti^{3+} 2p_{1/2} e 2p_{3/2}, respectivamente (DONG et al., 2017). A razão $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ variou de 0,45 para 0,41 e 0,48 respectivos às amostras LTO, LC5TO e LC10TO. Um mecanismo possível para a redução do Ti^{4+} à Ti^{3+} envolve a transferência dos dois elétrons extras presentes nas vacâncias de oxigênio para dois átomos de Ti^{4+} adjacentes, que formam espécies Ti^{3+} (XU et al., 2017).

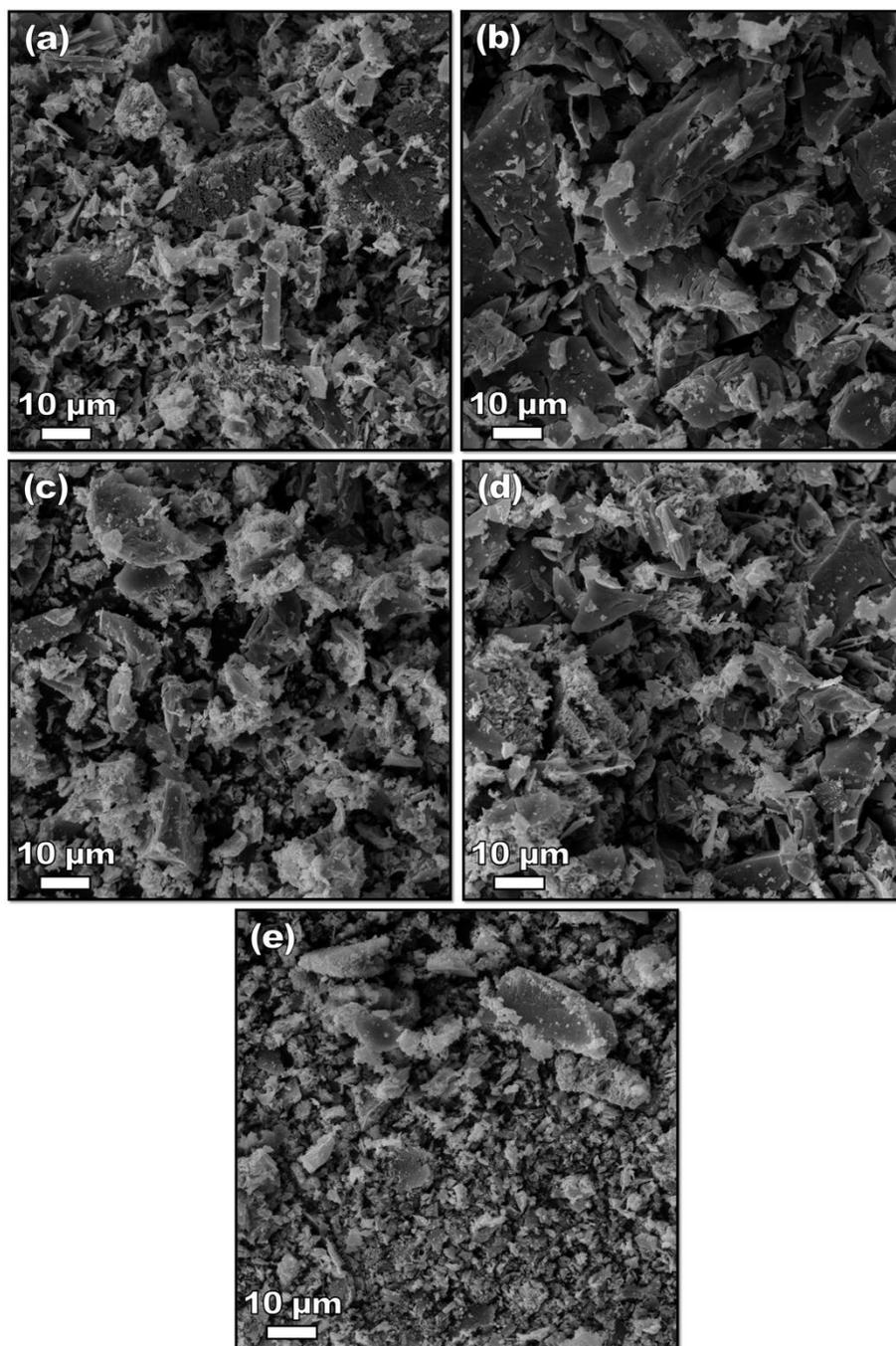
A inserção do Ce na rede resultou em uma pequena variação na quantidade de Ti^{3+} na superfície, mesmo essas amostras tendo apresentado a maior formação de vacâncias de oxigênio em comparação às demais (devido a maior razão $\text{O}_\beta / \text{O}_\alpha + \text{O}_\beta$ apresentada na Figura 24(b)). Esse comportamento é discrepante em relação ao observado após a inserção do Mg na rede (Figura 16(c) – Espectro Ti 2p dos catalisadores substituídos no sítio B), que apresentou correlação entre os dois fatores em questão. Uma possível explicação para essa diferença se deve a maior redutibilidade do par $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ($E^\circ = 1,61$ V à 25°C) em comparação ao $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ($E^\circ = 0,10$ V à 25°C), favorecendo a formação de espécies Ce^{3+} em relação às espécies Ti^{3+} .

Com relação ao Sr, sua inserção na rede dos óxidos do tipo perovskita apresenta uma diminuição significativa da formação de espécies Ti^{3+} na superfície comparada ao LTO (0,23 e 0,27 para o LS5TO e LS10TO, respectivamente). Segundo o trabalho de Gálvez e colaboradores (2015), a substituição parcial de La^{3+} por Sr^{2+} tende a aumentar a concentração de vacância de oxigênio, mas também apresenta influência para o aumento da fração de cátions do sítio B nos estados de oxidação mais elevados. Em outras palavras, a inserção do Sr^{2+} pode ter aumentado a estabilidade da estrutura do óxido do tipo perovskita, desfavorecendo a redução do Ti.

Para avaliar a morfologia e microestrutura das amostras foi realizado a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (ver Figura 25). A Figura 25 mostra que as micrografias das amostras preparadas após tratamento térmico à 1000°C apresentam superfície não uniforme, com morfologia e tamanhos de grãos variados. Observa-se a formação de grãos maiores para a amostra LC10TO que pode ser decorrente do aumento da concentração de Ce na estrutura (MORINAGA et al., 1997).

O crescimento do grão pode ser explicado pela adição de cátions substituintes na rede do óxido que apresentam estado de oxidação e raios iônicos diferentes entre si, gerando imperfeições no cristal. A imperfeição dependerá de diversos fatores, como o tipo e quantidade de substituinte e sua interação com os outros cátions da estrutura. Isso pode resultar em diferentes efeitos, dentre eles, mudanças nos parâmetros da rede e energias de superfície de algumas faces do cristal (GÁLVEZ et al., 2015). Conseqüentemente, há um favorecimento do crescimento das partículas e diminuição da área específica de superfície do óxido, como foi observado para as amostras substituídas com maiores concentrações de Ce.

Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras (a) LC5TO, (b) LC10TO, (c) LS5TO, (d) LS10TO, (e) LTO com ampliação de 3000 X.



Fonte: Autoria própria

Os valores de área específica de superfície das amostras foram obtidas pelo método BET através da análise de fisissorção de N_2 . Os resultados apresentaram dependência com o tipo de cátion substituinte, mas não com a sua quantidade na rede. Os catalisadores substituídos com Ce (LC5TO e LC10TO) e Sr (LS5TO e LS10TO) apresentaram áreas específicas de superfície de 7 e 25 $m^2 \cdot g^{-1}$, respectivamente. As amostras substituídas com Sr apresentaram valores

bastante significativos considerando a estrutura perovskita e a elevada temperatura de calcinação (1000 °C). Comparadas à amostra pura (LTO - 9 m².g⁻¹) houve um aumento no valor desse parâmetro com a inserção de Sr e uma pequena diminuição com a inserção de Ce. Isso é condizente com os resultados de DRX e refinamento de Rietveld, que mostram um aumento da cristalinidade para as amostras LC5TO e LC10TO e diminuição para as amostras LS5TO e LS10TO comparadas ao LTO.

Análises de dessorção à temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂) foram realizadas entre 30 °C e 800 °C com o objetivo de investigar a distribuição dos sítios básicos nas amostras e avaliar quais as consequências das mudanças nas propriedades de superfície geradas pela inserção do Ce e Sr na basicidade dos catalisadores. Os perfis de dessorção estão ilustrados nas Figuras 26 e 27 e os dados quantitativos das distribuições dos sítios básicos estão resumidos na Tabela 15.

Os perfis de dessorção de CO₂ podem ser divididos de acordo com a força dos sítios básicos, que podem ser atribuídas a três categorias diferentes de acordo com as faixas de temperatura de desorção: abaixo de 300 °C, entre 300-600 °C e acima de 600 °C, que podem ser associadas à sítios básicos fracos, moderados e fortes, respectivamente (HAO et al., 2021; XU et al., 2021).

Figura 26 – Perfis de dessorção à temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂) do catalisador puro e dos substituídos com Ce.

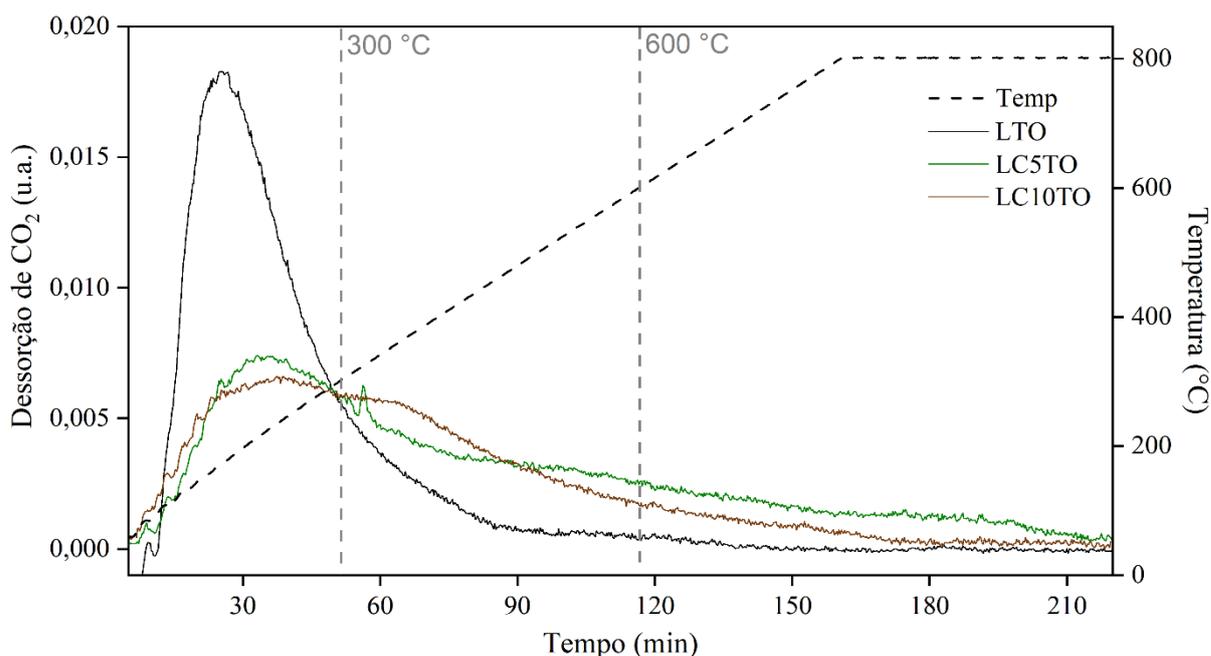
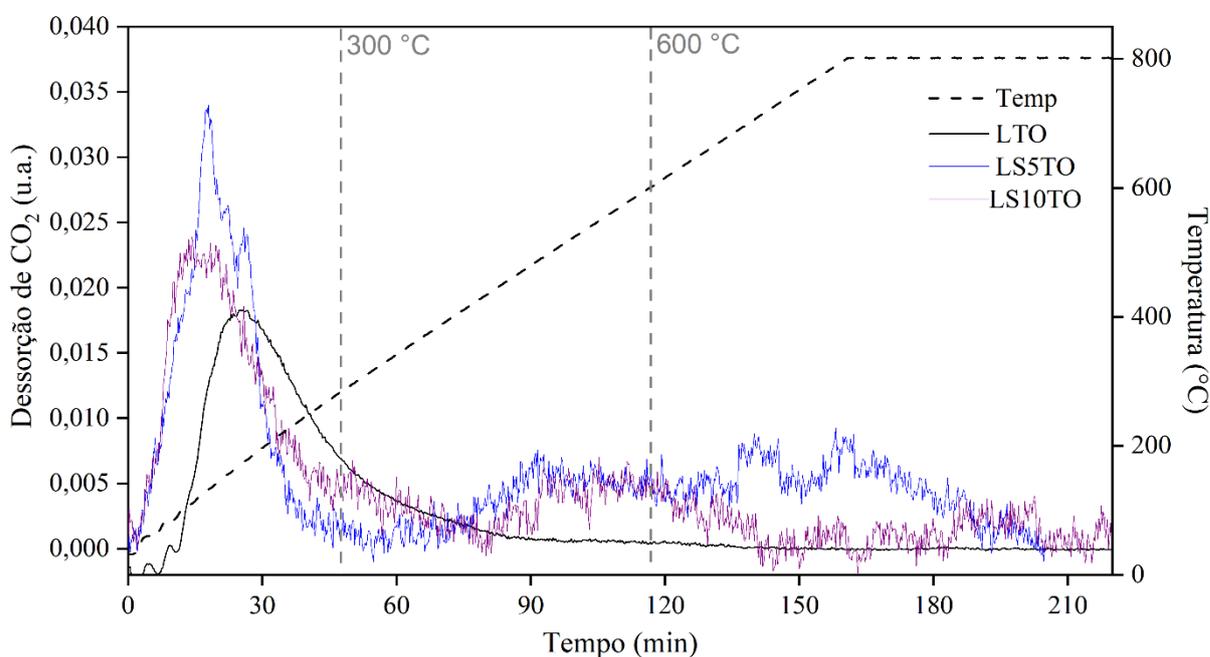


Figura 27 – Perfis de dessorção à temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂) do catalisador puro e dos substituídos com Sr.



Fonte: Autoria própria

Tabela 15 – Dados quantitativos da análise de dessorção à temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂) do catalisador puro e dos substituídos com Ce ou Sr.

Catalisador	Quantidade de sítios básicos (mmol. g ⁻¹)			
	Fraco ^a	Moderado ^b	Forte ^c	Total
LTO	19,5 (71,3%)	7,8 (28,7%)	-	27,3
LC5TO	11,2 (39,2%)	17,4 (59,8%)	-	28,6
LC10TO	5,0 (19,9%)	20,3 (80,1%)	-	25,3
LS5TO	26,9 (80,6%)	6,5 (19,4%)	-	33,4
LS10TO	24,0 (60,5%)	15,7 (39,5%)	-	39,7

a. Faixa de 50-300 °C; b. Faixa de 300-600 °C; c. Faixa de 600-800 °C

Fonte: Autoria própria

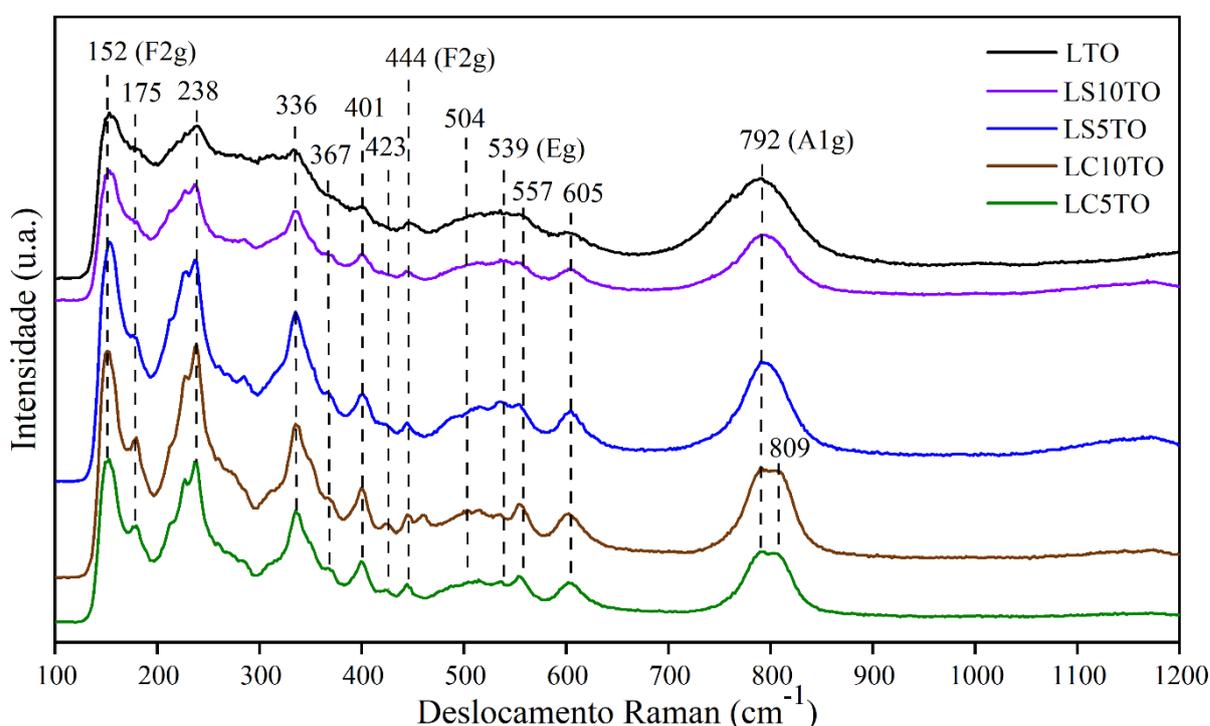
A partir da Figura 26 pode-se observar que a inserção do Ce resultou em uma diminuição da quantidade de sítios fracos nas amostras em comparação ao LTO. Esses resultados podem ser confirmados quantitativamente na Tabela 15. Apesar da quantidade de sítios básicos totais terem apresentado pouca variação entre essas amostras (25,3 e 27,3 mmol.g⁻¹ para LC10TO e LTO, respectivamente), pode-se observar uma diminuição da quantidade de sítios fracos (de 71,3% para 19,9%) e aumento da quantidade de sítios moderados (de 28,7% para 80,1%) com

o aumento da quantidade de Ce nas amostras (comparando LTO e LC10TO). A similaridade entre as características básicas intrínsecas dos elementos La e Ce são condizentes com a estabilidade da basicidade total das amostras mesmo após a substituição. Por outro lado a característica de maior redutibilidade do Ce, podendo transitar mais facilmente entre os estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} podem ter correlação com o aumento da força desses sítios, devido a maior formação de vacâncias de oxigênio, conforme observado nas análises de XPS.

A inserção do Sr (Figura 27) resultou em um aumento na quantidade total de sítios básicos nas amostras (33,4 e 39,7 mmol.g^{-1} para LS5TO e LS10TO, respectivamente), principalmente, devido ao aumento dos sítios de força fraca. Além disso, LS10TO também apresentou um aumento na quantidade de sítios de força moderada comparado ao LTO (15,7 e 7,8 mmol.g^{-1} , respectivamente), atingindo 39,5% de seus sítios totais.

Para complementar o estudo das fases cristalinas dos catalisadores, assim como verificar mudanças na força de ligação entre metal e oxigênio na rede decorrentes da substituição, foram realizadas as análises de espectroscopia Raman e na região do infravermelho no modo de absorvância. A Figura 28 apresenta o espectro Raman para as amostras entre 100 e 1200 cm^{-1} .

Figura 28 – Espectros Raman dos catalisadores LTO, LC5TO, LC10TO, LS5TO e LS10TO.



Fonte: Autoria própria

Como mencionado na análise de DRX, as amostras LTO, LC5TO, LC10TO, LS5TO e LS10TO (Figura 23) apresentam estrutura cristalina similar à perovskita em camada $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

O óxido do tipo perovskita $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ apresenta 37 modos ativos no Raman, calculados teoricamente. As bandas mais intensas podem ser observadas em 336, 367, 401, 423, 444, 504, 539, 557, 605 e 792 cm^{-1} (XU et al., 2019). Além disso, dentre as principais bandas identificadas, os modos em 175, 238 e 336 cm^{-1} correspondem à vibração da ligação La-O e em 152, 444, 539, 605 e 792 cm^{-1} correspondem ao estiramento do oxigênio da ligação O-Ti-O (CHEN, 2015; XU et al., 2019).

Os espectros Raman mostram 4 bandas intensas com simetrias do tipo F2g, Eg e A1g (BABU et al., 2007). Os modos com maior deslocamento Raman, A1g (789 cm^{-1}) e Eg (539 cm^{-1}), estão relacionados aos modos simétricos e assimétricos de respiração dos oxigênios do octaedro, respectivamente. Os modos em menores deslocamentos Raman (152 e 444 cm^{-1}) são atribuídos aos do tipo F2g e estão relacionados aos movimentos dos átomos de oxigênio perpendiculares à ligação O-Ti-O (BABU et al., 2007).

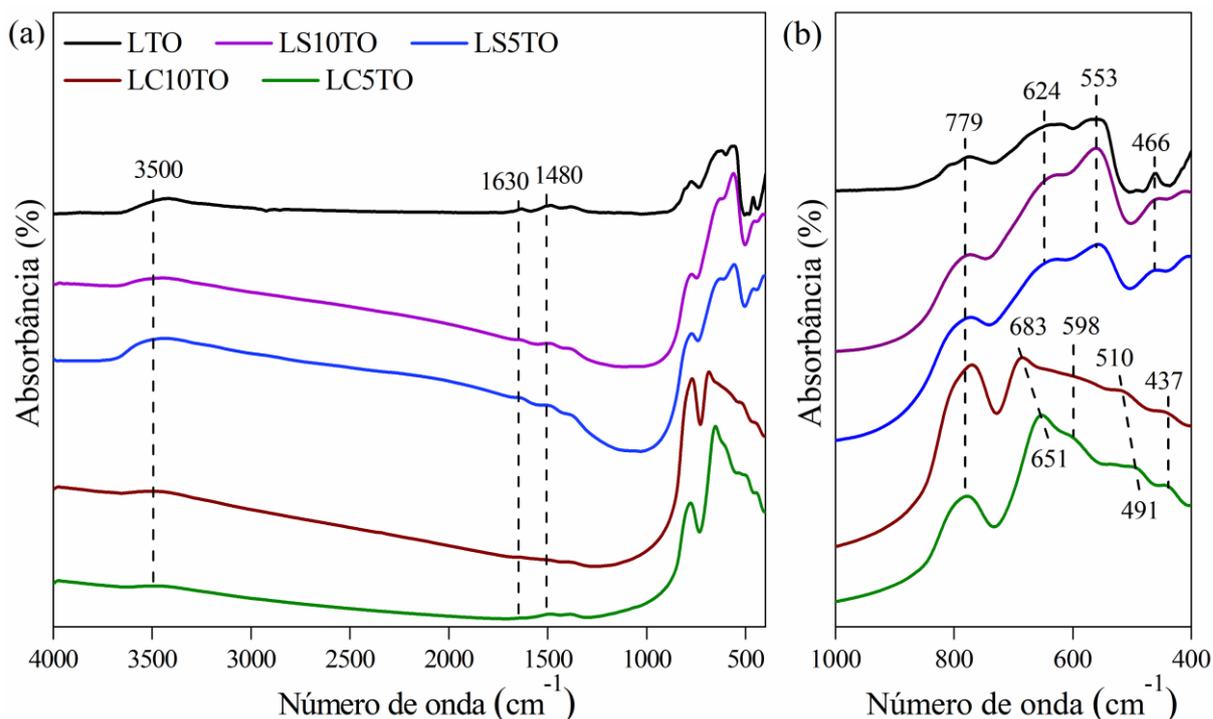
Em relação às bandas associadas à ligação La-O não foi observado deslocamentos significativos na posição dessas bandas. Isso pode ser atribuído à ausência de modificações nesse sítio com a inserção do Sr e Ce, indicando não ter ocorrido as substituições. Por outro lado, desvios pequenos podem não ter sido detectados uma vez que os teores de substituição desse sítio são pequenos em relação às substituições realizadas no sítio B da perovskita (5 e 10% contra 25% e 50%), resultando em um efeito mais sutil de enfraquecimento da ligação M-O.

Entretanto, a adição de substituintes no sítio A melhorou a resolução dos espectros e a intensidade relativa das bandas em 238 e 336 cm^{-1} , especialmente para os catalisadores LC5TO e LC10TO em comparação ao espectro da amostra LTO. A intensidade dos modos ativos no Raman varia em função da simetria e polarizabilidade da estrutura e, conseqüentemente, descreve o grau de covalência do material (COLOMBAN; SLODCZYK, 2009). Assim, a adição de Sr ou Ce à rede desses materiais contribuiu para o aumento do grau de distorção da estrutura cristalina. Esses resultados estão alinhados às observações feitas nas mudanças dos parâmetros de rede desses materiais (ver Tabela 12 - parâmetros de rede dos catalisadores substituídos no sítio A). Além disso, para os catalisadores LC5TO e LC10TO há o surgimento de uma pequena banda adicional em 809 cm^{-1} . Essa banda pode ser relacionada ao aumento do grau de distorção da ligação BO_6 , como reportado em outros trabalhos na literatura para perovskitas complexas.

A análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi realizada para complementar o estudo das forças de ligação para as amostras substituídas no sítio A. A Figura

29 apresenta os espectros de infravermelho do catalisador puro (LTO) e dos catalisadores substituídos com Sr e Ce.

Figura 29 – Espectros na região do infravermelho (FTIR) dos catalisadores do tipo perovskita puro e substituídos com Sr e Ce no sítio A na região entre (a) 4000-400 cm^{-1} e (b) 1000-400 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria

Segundo Souza e colaboradores (2014), a banda com pequena intensidade em aproximadamente 1480 cm^{-1} pode ser característica da presença de carbonatos na amostra. Devido a pequena quantidade, sua presença não foi detectada nas análises de DRX (Figuras 23) ou espectroscopia Raman (Figura 28). Similarmente, a banda em aproximadamente 1630 cm^{-1} também é citada por Souza e colaboradores (2014), e está relacionada a presença da ligação O-H. Outra banda, mais intensa e alargada, que corresponde a essa ligação pode ser vista em 3500 cm^{-1} . Ela é proveniente da água de hidratação que pode estar adsorvida sobre a superfície do material. Patil e colaboradores (2005) também atribuem essa banda a defeitos na estrutura TiO_6 causados por grupos O-H.

As bandas em 466, 553, 624 e 779 cm^{-1} são as bandas com maior intensidade observadas para as amostras LTO, LS5TO e LS10TO. A banda em 466 cm^{-1} está relacionada a vibração de deformação angular da ligação Ti-O (TRIVEDI et al., 2015). Já as outras bandas

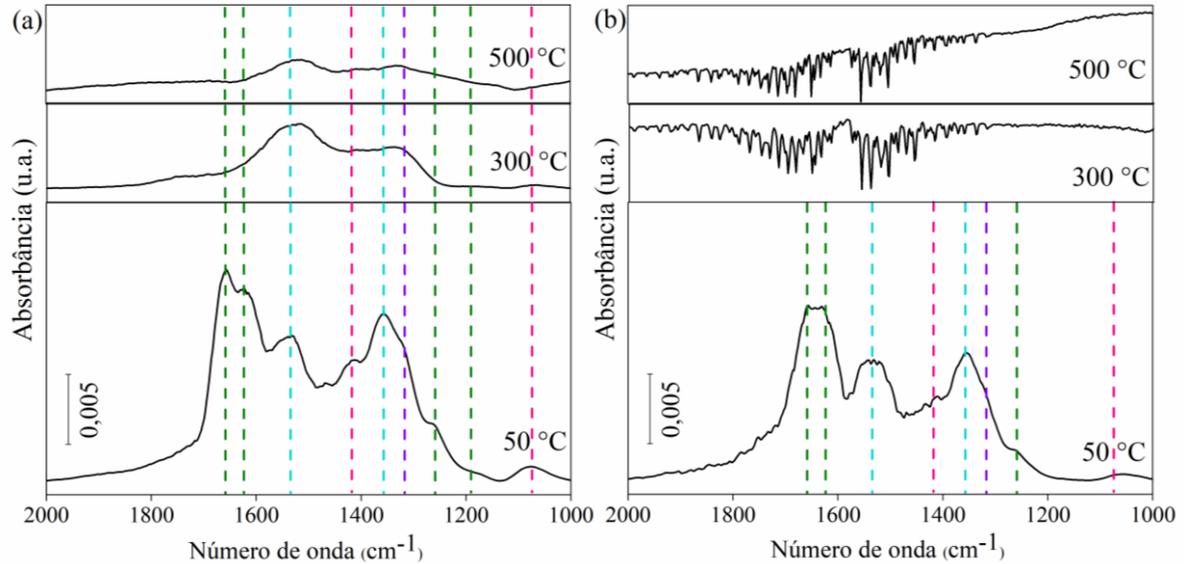
correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação Ti-O, assim como distorções dessa ligação que geram alargamento das bandas e aparecimento de bandas extras nessa região (SOUZA et al., 2014; TRIVEDI et al., 2015). Além disso, alguns trabalhos que estudaram a estrutura SrTiO₃ também atribuem as bandas em 553 e 779 cm⁻¹ às vibrações de estiramento das ligações Sr-Ti-O (XIE et al., 2018) e Sr-O (ROQUE-RUIZ et al., 2019), respectivamente. Na Figura 29 pode-se observar que a banda em 553 cm⁻¹ apresenta um pequeno aumento da sua intensidade relativa com o aumento da quantidade de Sr na rede, corroborando para uma contribuição da ligação Sr-Ti-O para a formação dessa banda.

As mesmas bandas aparecem deslocadas para números de ondas cada vez maiores para as amostras LC5TO e LC10TO. Isso indica que as amostras substituídas com Ce apresentam um aumento da força de ligação M-O em comparação às amostras substituídas com Sr (JIM et al., 2009). Esse resultado pode ser explicado pelo aumento do grau covalente da ligação com a inserção do Ce em comparação ao Sr. Recordando que o Sr²⁺ apresenta raio iônico maior que o Ce³⁺ e Ce⁴⁺ (1,44, 1,34 e 1,14 Å, respectivamente), pode-se concluir que o Ce apresenta maior poder polarizante que o Sr e sua inserção resulta em uma ligação mais forte entre metal e oxigênio.

Além disso, analisando os espectros das amostras LC5TO e LC10TO, observa-se que as bandas em 651 cm⁻¹ e 683 cm⁻¹ apresentam intensidade relativa maior que a banda em 598 cm⁻¹, sendo o contrário do observado para as mesmas bandas nas amostras com Sr. Esse resultado corrobora a contribuição da vibração de estiramento da ligação Sr-Ti-O para o aumento da intensidade da banda em 557 cm⁻¹ nas amostras LS5TO e LS10TO. Distorções adicionais podem ter causado o aparecimento de uma banda em 491 cm⁻¹ (e 510 cm⁻¹) para as amostras LC5TO e LC10TO, respectivamente. Outros trabalhos também indicam que essa banda pode ser atribuída à vibração de estiramento da ligação Ce-O (PEI et al., 2019).

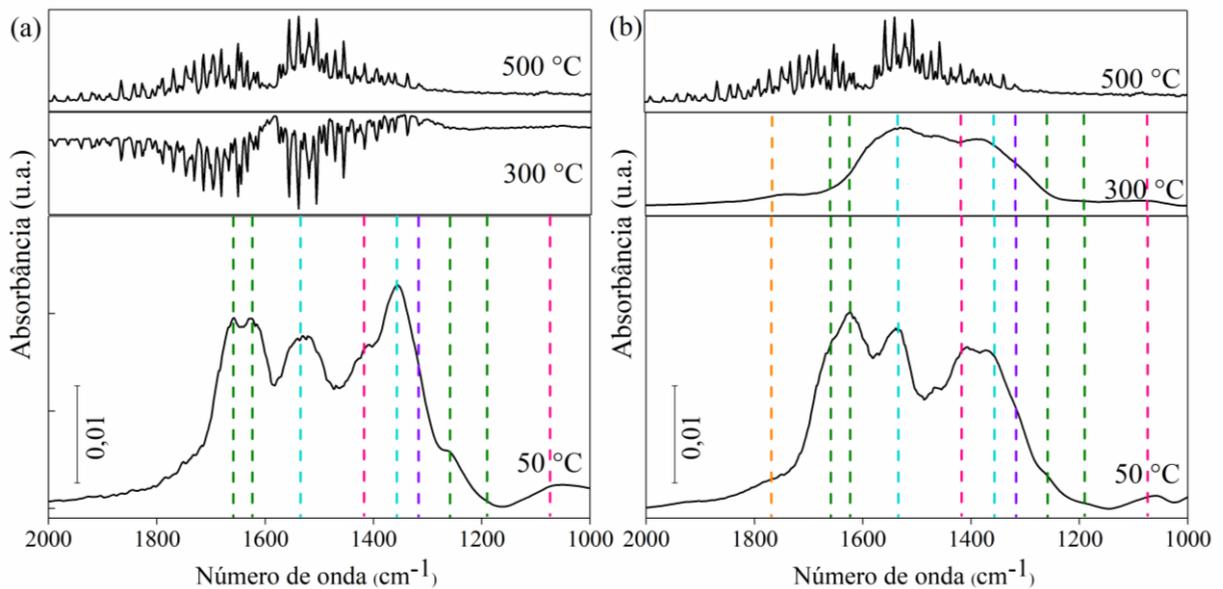
As Figuras 30 e 31 apresentam os espectros na região do infravermelho *in situ* no modo de reflectância difusa (DRIFTS). CO₂ foi usado como molécula sonda e foram realizadas quimissorção a 50 °C, 300 °C e 500 °C para estudar as diferentes espécies de oxigênio presentes na superfície. Explicações mais detalhadas sobre essa técnica podem ser consultadas no Apêndice A.

Figura 30 – Espectros de espectroscopia na região do infravermelho *in situ* (DRIFTS) para as amostras (a) LC5TO e (b) LC10TO após quimissorção com CO₂ em 50 °C, 300 °C e 500 °C. Linhas tracejadas indicam posição de diferentes bandas: azul - carbonato monodentado, roxo – carbonato bidentado, verde – bicarbonato, rosa – carbonato livre.



Fonte: Autoria própria

Figura 31 – Espectros de espectroscopia na região do infravermelho *in situ* (DRIFTS) para as amostras (a) LS5TO e (b) LS10TO após quimissorção com CO₂ em 50 °C, 300 °C e 500 °C. Linhas tracejadas indicam posição de diferentes bandas: azul - carbonato monodentado, roxo – carbonato bidentado, laranja – carbonato em ponte, verde – bicarbonato, rosa – carbonato livre.



Fonte: Autoria própria

Através da análise dos espectros obtidos foram identificadas as seguintes bandas: carbonato monodentado com estiramento simétrico (vs) em 1370 cm^{-1} e estiramento assimétrico (vas) em 1515 cm^{-1} , carbonatos bidentados (vs) em 1315 cm^{-1} e (vas) em 1578 cm^{-1} , carbonato em ponte (vas) em 1722 cm^{-1} , bicarbonato (vs) em 1420 cm^{-1} , (vas) em 1620 cm^{-1} e deformação angular da ligação O-H (νOH) em 1184 cm^{-1} . A banda em 1420 cm^{-1} ainda pode ser atribuída a espécie carbonato livre (vas), assim como a banda em 1078 cm^{-1} (vs) (SU et al., 2008; WALKER et al., 2016).

Os espectros das amostras indicam que a superfície apresenta diferença dos sítios ativos presentes em razão tanto da temperatura, como da composição. Na Figura 30 observa-se que a $50\text{ }^\circ\text{C}$, as amostras LC5TO e LC10TO apresentam distribuição similar das bandas, com maior intensidade relativa de bandas bicarbonatos, seguidos de carbonato monodentado. Com o aumento da temperatura, a amostra LC10TO não apresenta mais bandas, indicando não ter sítios ativos básicos com interação mais forte nessa amostra. Quanto a amostra LC5TO, observa-se diminuição da intensidade das bandas bicarbonato com o aumento da temperatura e aumento da intensidade relativa das bandas de carbonato monodentado, com essa tendência sendo mantida até $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 31, observa-se comportamento similar a $50\text{ }^\circ\text{C}$, com maior intensidade relativa das bandas de carbonato monodentado, principalmente para a amostra LS5TO. Para a amostra LS10TO também é observada a contribuição de bandas carbonato em ponte, que não foi observada para as outras amostras substituídas no sítio A. Com o aumento da temperatura não são observadas contribuições para a amostra LS5TO. Para a amostra LS10TO é possível observar contribuições à $300\text{ }^\circ\text{C}$ com aumento da intensidade relativa dos carbonatos monodentados, mas com manutenção da banda de carbonato em ponte. Por fim, a 500°C não foram observadas contribuições. A presença de bandas de carbonato em ponte condiz com os resultados de DTP- CO_2 que apontam maior contribuição de sítios básicos fracos para essas amostras.

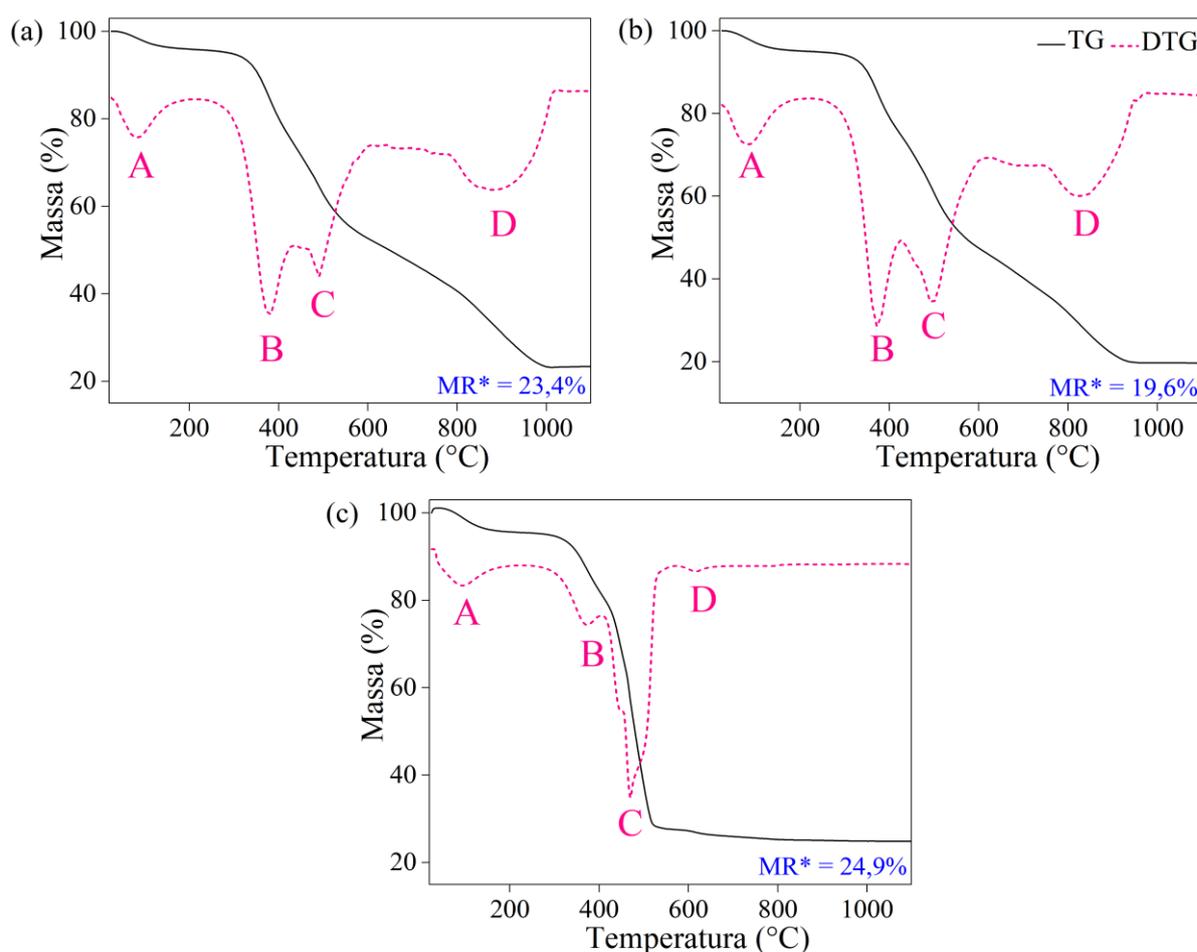
5.1.3 Catalisadores $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ substituídos em ambos os sítios (Ce, Sr e Mg)

Foram estudados os catalisadores substituídos em ambos os sítios da estrutura cristalina do óxido do tipo perovskita ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$). Para isso foram escolhidos as substituições mais promissoras em cada sítio, sendo elas: 10% de substituição molar no sítio A (substituindo La por Ce ou Sr) e 50% de substituição molar no sítio B (substituindo Ti por Mg). As duas amostras

obtidas foram denominadas como LC10TM500 e LS10TM500. Para fins comparativos, resultados referentes à amostra LTM500 foram adicionados às figuras e tabelas dessa seção como um padrão para comparação e não serão discutidos novamente.

Assim, a Figura 32 mostra o comportamento térmico dos precursores desses catalisadores via análise termogravimétrica (TG/DTG) para determinação da temperatura de calcinação dessas amostras. As massas residuais obtidas na temperatura final da análise (1100 °C) foram de 23,4%, 19,6% e 24,9%, respectivamente para os precursores dos catalisadores LC10TM500, LS10TM500 e LTM500. Os resultados são condizentes com o método de síntese empregado (método Pechini) que apresenta elevada carga orgânica.

Figura 32 – Curvas de TG e DTG para os catalisadores do tipo perovskita (a) LC10TM500, (b) LS10TM500 e (c) LTM500.



Fonte: Autoria própria

Observa-se comportamento similar às análises da Figura 14 e 22 (TG/DTG das amostras substituídas no sítio B e das amostras substituídas no sítio A, respectivamente), com o mesmo

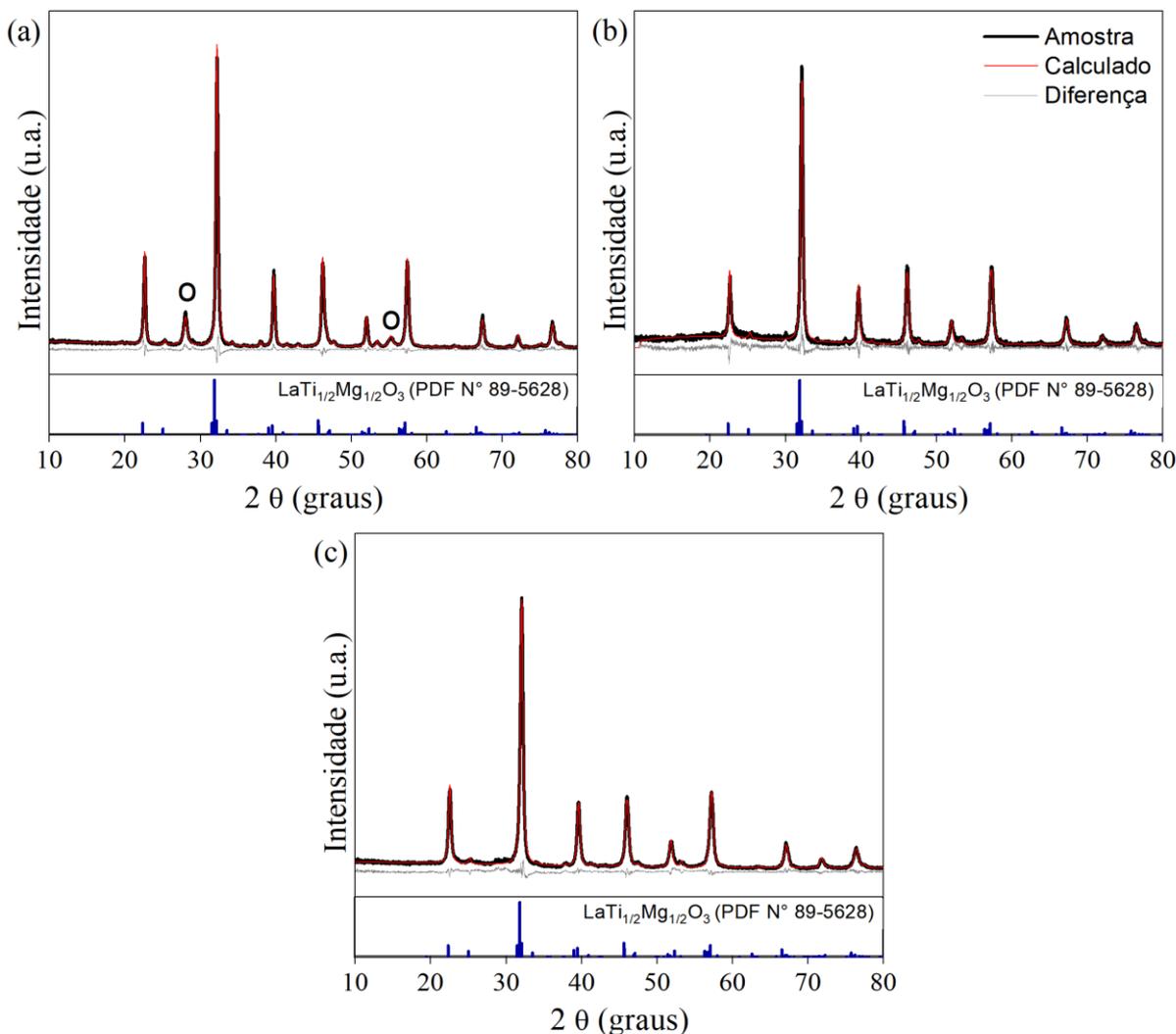
perfil de perda de massas, que foram subdivididos em 4 regiões (A \cong 5%, B \cong 22%, C \cong 25% e D \cong 18%) (HERRERA; JIMÉNEZ-MIER; CHAVIRA, 2014; BRADHA et al., 2015; HENAO et al., 2019; SILVA et al., 2019). Comparando os perfis de perda de massa das amostras LC10TM500 e LS10TM500 com a amostra LTM500 pode-se observar uma inversão das intensidades relativas das regiões de perda de massa B e C. Essas alterações nos perfis das curvas de TG/TGA são similares ao observado na Figura 22 com a inserção do Sr ou Ce na rede dos catalisadores. Dessa forma, esses dados contribuem para a hipótese de que ocorre uma diminuição da estabilidade térmica do CO₂ formado a partir da decomposição dos compostos orgânicos presentes nos precursores dos catalisadores com a diminuição da quantidade de La na rede (LIU et al., 2016). Entretanto, observa-se um pequeno aumento da porcentagem de perda de massa em C em comparação à Figura 22. Isso pode acontecer devido a maior presença de nitrato nessa amostra, proveniente do nitrato de magnésio que substitui parcialmente o isopropóxido de titânio na síntese.

Além disso, ao compararmos os resultados para as amostras da Figura 32, pode-se observar que a inserção do substituinte do sítio A da rede resultou em um aumento significativo da intensidade relativa da perda de massa D, que também se deslocou para temperaturas maiores. Novamente são alterações semelhantes ao observado na Figura 22. Entretanto, na Figura 32, a temperatura final da perda de massa D é menor que a observada na Figura 22. Isso pode estar associado às mudanças da fase cristalina que ocorrem quando se adiciona o Mg na rede. Por outro lado, as similaridades entre a Figura 22 e 32 confirmam que a substituição no sítio A da estrutura resulta em um sistema cristalino mais complexo e que demanda maior temperatura para a sua formação.

Para padronizar as amostras, a temperatura de 1000°C também foi escolhida para a calcinação desses precursores.

Após a calcinação das amostras a 1000°C por 4 h, foram realizadas as análises de difração de raios X, complementadas pelo refinamento de Rietveld, como apresentado na Figura 33. As análises foram realizadas com o intuito de se obter informações sobre as fases cristalinas geradas em cada amostra.

Figura 33 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos catalisadores (a) LC10TM50O, (b) LS10TM50O e (c) LTM50O, tratados via refinamento de Rietveld. Símbolo “o” sinaliza a fase CeO_2 .



Fonte: Autoria própria

Pode-se observar que houve uma substituição isomórfica do Ce e Sr na estrutura do óxido do tipo perovskita com a manutenção da fase cristalina respectiva à amostra LTM50O, de modo similar ao observado nos difratogramas da Figura 23 (DRX dos catalisadores substituídos no sítio A). Todas as amostras apresentaram padrões de difração condizentes com a estrutura do óxido tipo perovskita $\text{LaTi}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_3$ (PDF N° 89-5628), correspondente ao sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial $Pbnm$. Além disso, o catalisador LC10TM50O apresentou padrões de difração similares ao da estrutura cúbica fluorita do óxido CeO_2 (PDF N° 34-0394 – grupo espacial $Fm-3m$). Os picos de difração com maior intensidade dessa fase são encontrados em $2\theta = 28,6^\circ, 33,1^\circ, 47,6^\circ$ e $56,5^\circ$, mas apenas o primeiro e último pico podem

ser identificados com facilidade por não coincidir com os picos da fase $\text{LaTi}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_3$. Assim como observado na Figura 23, a inserção do Ce na estrutura resultou em um aumento da cristalinidade das amostras, sendo o oposto do observado para o LS10TM500.

A solubilidade máxima do Ce em estruturas do tipo perovskita foi amplamente estudada na literatura para diferentes composições e métodos de síntese (FORNI et al., 1996; FRENCH et al., 2002; WEN et al., 2007; SCHMAL; PEREZ; MAGALHÃES, 2014). Apesar das discussões nesse tema gerarem controvérsias, a maioria dos trabalhos sugerem que substituições $\geq 10\%$ favorecem da formação de uma fase segregada de CeO_2 (FORNI et al., 1996; FRENCH et al., 2002; WEN et al., 2007). Esse fenômeno é favorecido em metodologias de síntese que utilizam citratos em sua preparação devido ao caráter altamente exotérmico da degradação desse composto (SCHMAL; PEREZ; MAGALHÃES, 2014).

A Tabela 16 apresenta dados quantitativos das modificações dos parâmetros de rede das amostras em função de cada substituinte. As análises foram realizadas via refinamento de Rietveld dos padrões de difração dos catalisadores observados na Figura 33.

Tabela 16 – Parâmetros de rede obtidos via refinamento de Rietveld dos padrões de DRX dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500.

Catalisador	Fase cristalina	Fração (%)	Parâmetros de rede			V (\AA^3)	TC ^a (nm)
			a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)		
LTM500	$\text{LaTi}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$	100	5,60	5,57	7,86	245,08	18,2
LC10TM500	$\text{LaTi}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$	88,35	5,58	5,55	7,85	243,23	27,3
	CeO_2	11,65	5,52	-	-	167,78	11,0
LS10TM500	$\text{LaTi}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$	100	5,59	5,56	7,85	243,89	22,7

a. Tamanho médio do cristalito

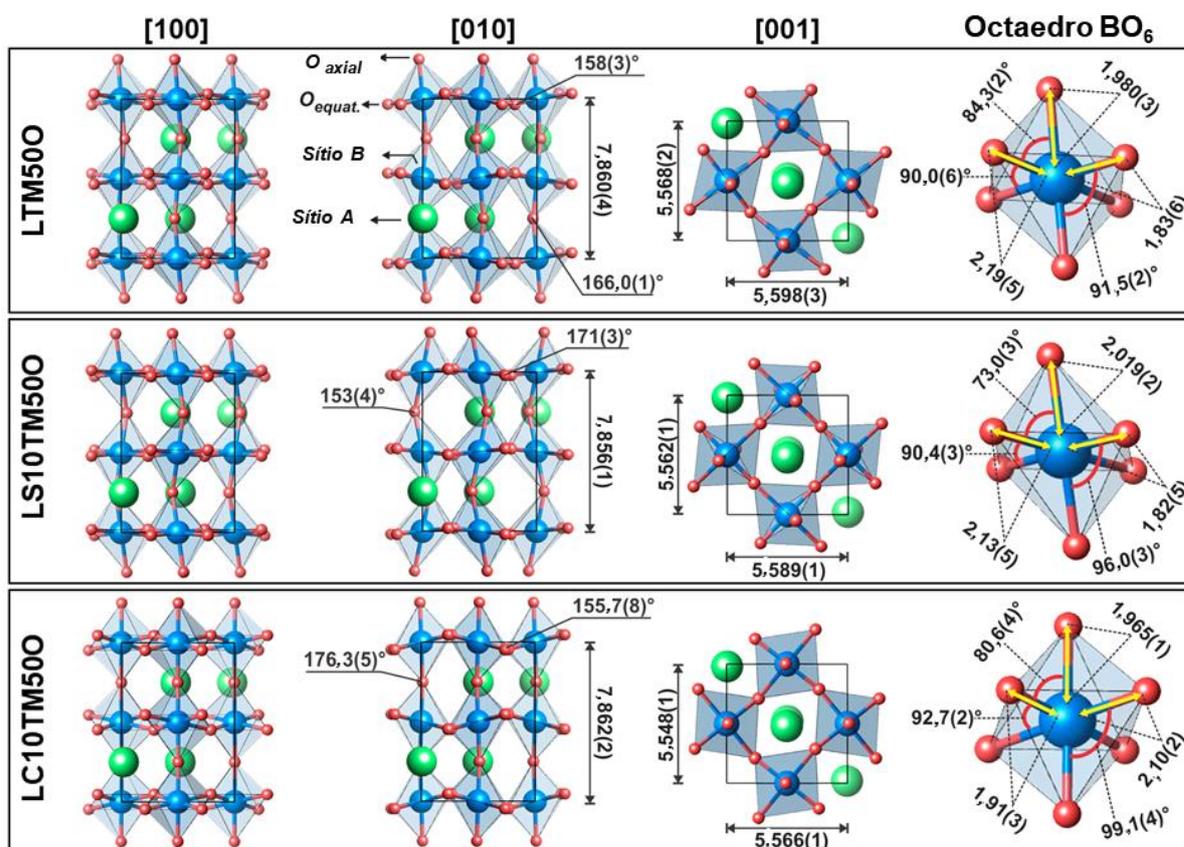
Fonte: Autoria própria

Os parâmetros de rede encontrados para as amostras apresentam pequena variação entre si e são próximos ao observado para o catalisador LTM500 ($a = 5,60 \text{ \AA}$, $b = 5,57 \text{ \AA}$, $c = 7,86 \text{ \AA}$). Pode-se observar que a inserção de substituintes no sítio A das amostras resultou em uma diminuição do volume da célula unitária, com maior variação para o LC10TM500 ($243,23 \text{ \AA}^3$), que a observada para o LS10TM500 ($243,89 \text{ \AA}^3$), quando comparadas ao LTM500 ($245,08 \text{ \AA}^3$). Isso indica que, mesmo que parte do Ce adicionado à amostra tenha segregado, ainda houve uma alteração na rede dessa estrutura que pode ser proveniente da inserção do Ce, mesmo que em quantidade menor que o esperado inicialmente. Tais modificações no volume da célula

unitária podem ser atribuídos às diferenças do tamanho dos raios iônicos dos cátions, uma vez que o $\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Ce}^{4+}$ (1,36, 1,34 e 1,14 Å, respectivamente). Por fim, valores de tamanho médio de cristalito aumentaram com a inserção dos cátions do sítio A, passando de 18,2 nm para a amostra LTM500 para 27,3 e 22,7 nm, respectivamente para as amostras LC10TM500 e LS10TM500.

Os dados obtidos pelo refinamento de Rietveld dos padrões de DRX das amostras foram tratados no software Vesta (MOMMA; IZUMI, 2011), conforme apresentado na Figura 34. Essa análise teve como objetivo investigar possíveis distorções no octaedro BO_6 resultante de mudanças no comprimento e ângulos de ligação dos oxigênios axiais e equatoriais dessa estrutura. LTM500 foi usado como padrão e foi investigado os efeitos da inserção do Sr ou Ce na organização dos átomos na rede.

Figura 34 – Representação da estrutura cristalina dos catalisadores LTM500, LS10TM500 e LC10TM500 através dos planos 100, 010 e 001 e suas respectivas estruturas octaédricas BO_6 isoladas.



Fonte: Autoria própria

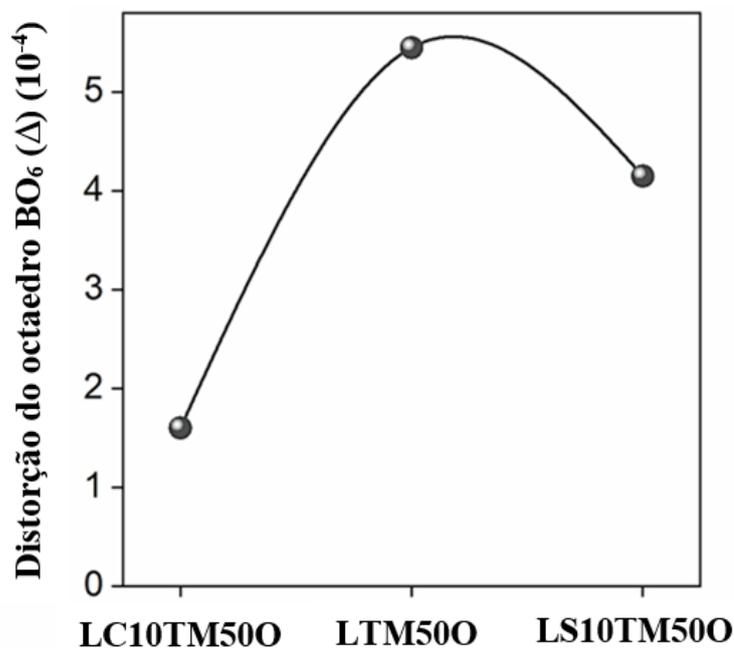
Na Figura 34 pode-se observar os planos 100, 010 e 001 dos catalisadores LTM500, LS10TM500 e LC10TM500, em adição da estrutura octaédrica BO_6 isolada. A partir dos

planos 010 e 001 se pode visualizar graficamente os parâmetros de rede (a, b e c) apresentados na Tabela 16 (parâmetros de rede dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500). Além disso, utilizando o plano 010 foram calculados os ângulos da ligação B-O-B, utilizando tanto os oxigênios axiais, quanto os equatoriais. Para a amostra LTM500, foram obtidos ângulos de 166° e 158° para as ligações B-O-B axiais e equatoriais, respectivamente. A inserção do Sr resultou em um aumento do ângulo da ligação equatorial (171°) e diminuição do axial (153°). Comportamento contrário foi apresentado após a inserção do Ce, que favoreceu um aumento do ângulo da ligação axial (176°) e diminuição do equatorial (156°). As variações são bastante significativas (chegando a uma diferença de 15° entre a ligação equatorial da amostra LS10TM500 e LC10TM500) e podem ter influência dependendo da diferença de mecanismo reacional favorecido por cada oxigênio da rede.

Através da análise do octaedro BO_6 , verifica-se que os comprimentos e ângulos de ligação B-O variam dependendo do oxigênio em questão. Variações ocorrem tanto em relação ao O axial, como entre os O equatoriais. Para a amostra LTM500 há uma maior similaridade entre esses valores, com os comprimentos de ligação variando entre 1,83 e 2,19 Å e ângulos de ligação entre $84,3^\circ$ e $91,5^\circ$. Para a amostra LS10TM500 há um aumento no grau de distorção, em especial, com relação ao oxigênio axial, cujo comprimento de ligação aumentou de 1,98 para 2,02 Å (comparando com LTM500) e os ângulos de ligação envolvendo esse oxigênio apresentaram maiores distorções em relação ao padrão, passando de $84,3^\circ$ e $91,5^\circ$ para $73,0^\circ$ e $96,0^\circ$. Em relação ao LC10TM500 a distorção é ainda maior e está mais concentrada nos oxigênios equatoriais, apesar de uma pequena distorção também ser observada para os oxigênios axiais. Comprimentos de ligação variaram de 1,83 e 2,19 Å para o LTM500 para 2,10 e 1,91 Å para o LC10TM500, respectivamente aos mesmos oxigênios equatoriais. Ângulos de ligação também variaram entre $84,3^\circ$ e $91,5^\circ$ para $80,6^\circ$ e $99,1^\circ$, comparando os mesmos ângulos nas amostras LTM500 e LC10TM500, respectivamente.

Para sumarizar essa diferença, foram calculados os graus de distorção do octaedro BO_6 das 3 amostras, como apresentado na Figura 35. Pode-se observar que, comparados ao padrão LTM500, a inserção do Sr resultou em um menor grau de distorção do octaedro BO_6 que a inserção do Ce.

Figura 35 – Grau de distorção das estruturas octaédricas BO_6 dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500 calculados a partir dos comprimentos e ângulos de ligação B-O.



Fonte: Autoria própria

As análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas para determinar as razões molares entre os elementos La, Sr, Ce, Ti e Mg, conforme observado na Tabela 17. Os dados apresentam as frações molares desses elementos e os cálculos a partir desses valores para determinar se há excesso de cátions em algum sítio da estrutura, assim como verificar se os valores esperados de substituição nos sítios A e B foram obtidos.

Tabela 17 – Composição química^a dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500 obtida via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).

Catalisador	La (%)	Ti (%)	Mg (%)	A ^b (%)	(La+A)/ (Ti+Mg)	Subst. real em A ^c (%)	Subst. real em B ^d (%)
LTM500	52,6	23,1	24,3	-	1,1	-	51,3
LC10TM500	44,4	23,5	27,6	4,5	1,0	9,2	54,0
LS10TM500	53,9	23,9	17,7	4,5	1,4	7,6	42,5

a. Determinada via MEV/EDX. O erro estimado para análises de MEV/EDX está entre 1–5% para todos os elementos; b. A = Sr ou Ce; c. A / (La+A) x 100%; d. Mg/(Ti+Mg) x 100%.

Fonte: Autoria própria

Os resultados mostram que, as razões entre esses elementos estão de acordo com o esperado para a estrutura do óxido do tipo perovskita (ABO_3). Observa-se que as somas das porcentagens molares de cátions do sítio A (La+A) estão próximas das somas dos cátions do sítio B (Ti+Mg), seguindo a proporção molar dessa estrutura (1:1). Um desvio da idealidade é observado para a amostra LS10TM50O, que apresenta excesso de cátions do sítio A, mais especificamente devido a um excesso de La na rede desse catalisador. Esse resultado justifica a menor fração de substituição do La por Sr (7,6%) observada para esse material comparada ao observado para o catalisador LC10TM50O (9,2%), mesmo que frações semelhantes de Sr e Ce sejam obtidas em suas respectivas amostras (4,5%). Além disso, o catalisador LS10TM50O também apresenta menor fração de substituintes no sítio B comparado aos outros catalisadores (42,5% contra 51,3% e 54,0% para os catalisadores LTM50O e LC10TM50O, respectivamente).

A Tabela 18 apresenta a composição química de superfície desses catalisadores, determinados via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Para a amostra LC10TM50O observa-se variação majoritária na composição do La e Ti, apresentando uma diminuição da concentração do primeiro e enriquecimento do segundo em comparação à sua composição de *bulk* (44,4 e 23,5 contra 32,4 e 35,6 obtidos via XPS para o La e Ti, respectivamente). Essa variação resultou em uma diminuição da substituição real de B (e aumento da substituição real de A) na superfície apesar da composição de Ce e Mg praticamente não ter variado.

Tabela 18 – Composição química de superfície^a dos catalisadores LTM50O, LC10TM50O e LS10TM50O obtida via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

Catalisador	La (%)	Ti (%)	Mg (%)	A ^b (%)	(La + A)/ (Mg+Ti)	Subst. em A (%) ^c	Subst. em B (%) ^d
LTM50O	35,5	16,2	48,3	-	0,5	-	75,0
LC10TM50O	32,4	35,6	27,6	4,4	0,6	11,9	43,7
LS10TM50O	18,1	12,5	61,9	7,5	0,3	29,3	83,2

a. Determinada por XPS. A composição atômica da camada da superfície (<5 nm) tem erro estimado de $\pm 5\%$;
b. A = Sr ou Ce; c. A / (La+A) x 100%; d. Mg / (Mg+Ti) x 100%

Fonte: Autoria própria

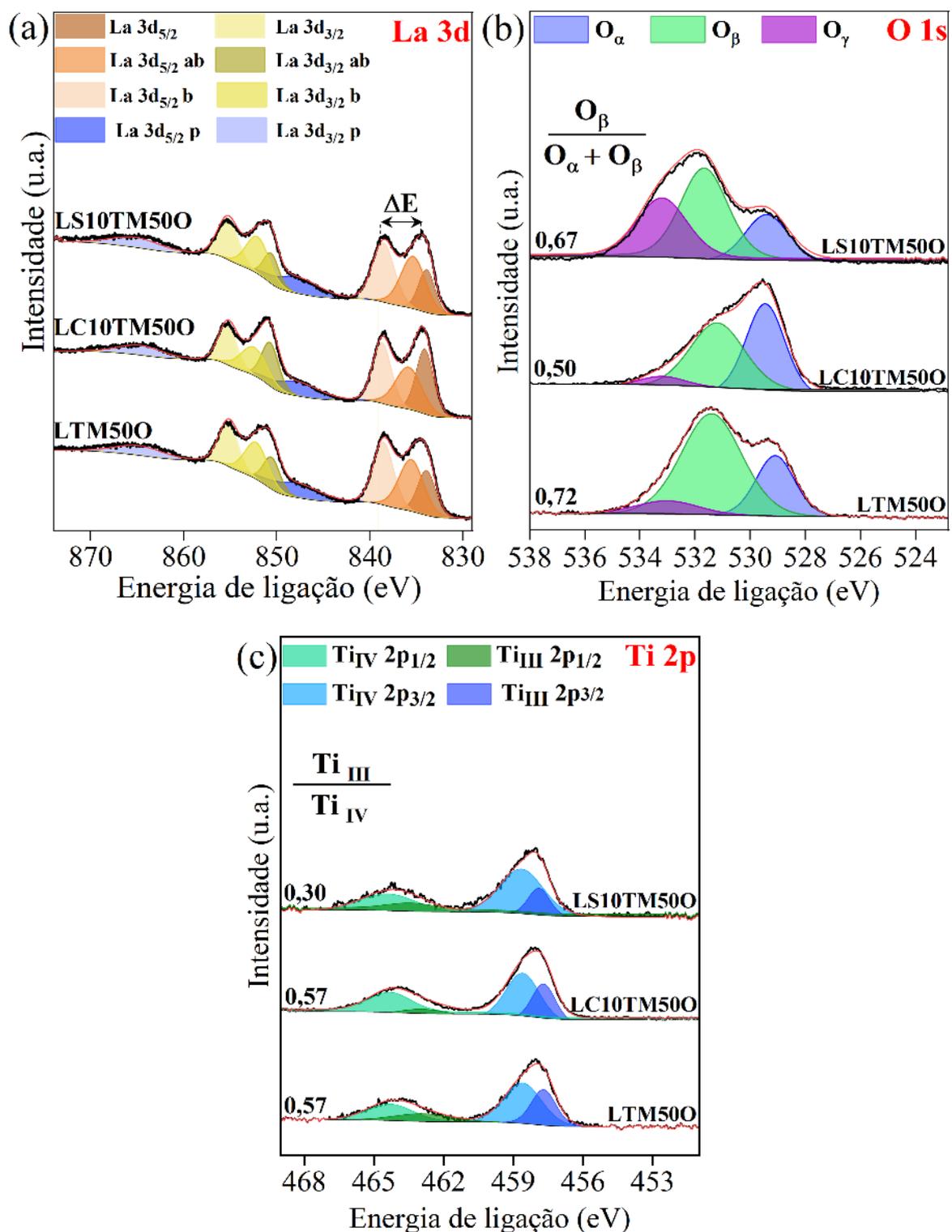
Já a amostra LS10TM50O apresentou comportamento mais similar ao apresentado para as amostras substituídas no sítio B (LTM25O e LTM50O) e no sítio A (LS5TO e LS10TO). O enriquecimento de Mg na superfície apresentado pela amostra LTM50O e de Sr apresentado

pela amostra LS10TO (Tabela 14 - composição química de superfície dos catalisadores substituídos no sítio A) foi reproduzido para a amostra LS10TM500. Nesse caso, a variação foi menos significativa para o Sr (passando de 4,5% para 7,5%) e maior para o Mg (de 17,7% para 61,9%), atingindo 83,2% da composição do sítio B na superfície. Conseqüentemente, houve uma diminuição da quantidade de La e Ti na superfície, o que também favoreceu para o aumento da taxa de substituição observada. Por fim, observa-se para as 3 amostras que há um favorecimento da presença de cátions do sítio B na composição da superfície dos catalisadores (menores valores de $(La + A)/(Mg+Ti)$).

Os espectros de XPS dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500 são apresentados na Figura 36. Assim como nas Figuras 16(a) e 24(a) (Espectro La 3d dos catalisadores substituídos no sítio B e no sítio A, respectivamente), o espectro La 3d (Figura 36(a)), exibe quatro contribuições de pico para cada componente spin-orbita ($3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$): dois picos principais (amarelo escuro e laranja escuro) correspondentes à ocupação $3d^9 4f^0$, quatro picos satélites (amarelo, amarelo claro, laranja e laranja claro) correspondem aos orbitais ligantes (b) e antiligantes (ab) devido à transferência de carga $3d^9 4f^1 L$, e dois picos plasmon (p) (azul e azul claro) (POPESCU et al., 2015). A magnitude da divisão dos multipletos (ΔE) entre os picos principais e satélites nos espectros La 3d depende fortemente do tipo de compostos de lantânio presentes, com valores típicos de 4,6, 3,9 e 3,5 eV, para La_2O_3 puro, $La(OH)_3$ e $La_2(CO_3)_3$, respectivamente (LI et al., 2019). Os valores de ΔE mantiveram-se entre 4,0-4,1 eV, indicando que, apesar de o Mg ter aumentado a formação de hidroxilas e carbonatos próximo ao La^{3+} na estrutura, não houve contribuição sinérgica da inserção dos substituintes no sítio A dos catalisadores.

A Figura 36(b) mostra os espectros O 1s de alta resolução e revelam as contribuições de três componentes principais, em torno de 529,3, 531,2 e 533 eV, relacionados ao oxigênio da rede (O_α), grupos hidroxila e carbonato (O_β), e água adsorvida (O_γ), respectivamente (LÓPEZ et al., 2015). A razão entre $O_\beta / O_\alpha + O_\beta$ diminui com a inserção tanto do Ce, quanto do Sr nas amostras (0,67, 0,50 e 0,72 para LS10TM500, LC10TM500 e LTM500, respectivamente). Esse resultado contradiz o observado após a inserção de Ce e Sr na estrutura $La_{1-y}A_yTiO_{3+\delta}$, apresentado na Figura 24(b) (Espectro O 1s dos catalisadores substituídos no sítio A). Dessa forma, a combinação de muitos substituintes na estrutura do óxido não parece ter sido benéfica para a criação de defeitos eletrônicos na superfície, como observado pela ausência de modificações no espectro da Figura 36(a) e diminuição da formação de vacâncias de oxigênio observadas na Figura 36(b).

Figura 36 – Espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) nos núcleos (a) La 3d, (b) O 1s e (c) Ti 2p dos catalisadores substituídos nos sítio A e B.



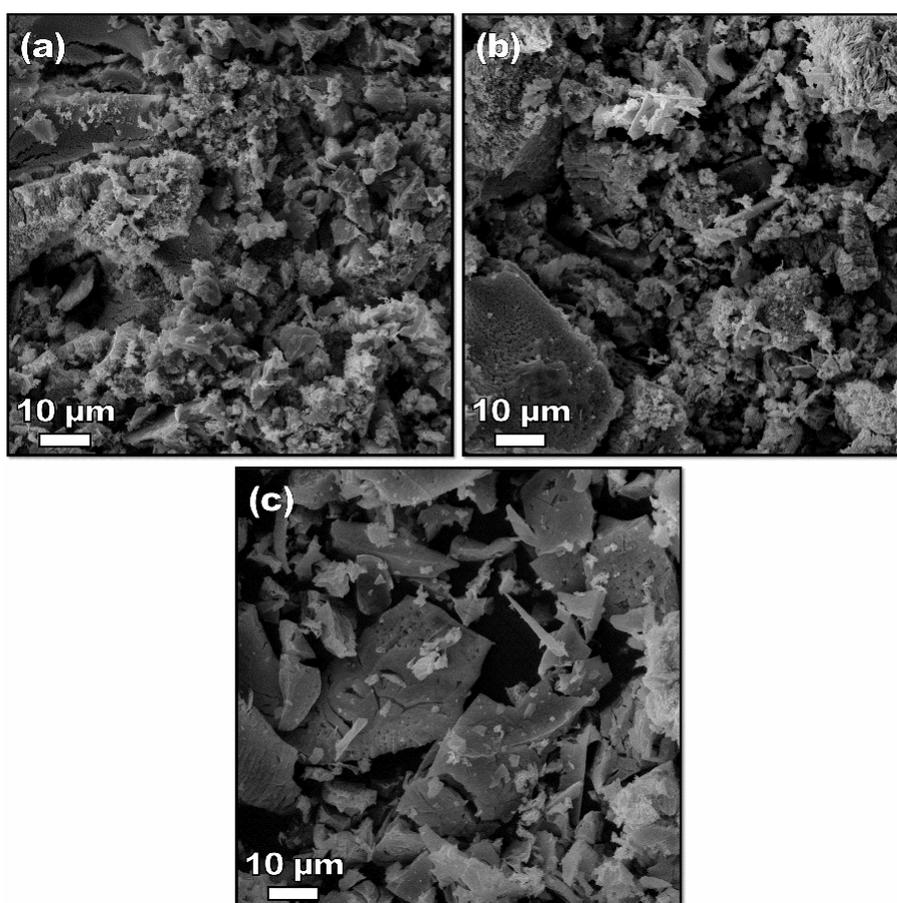
Fonte: Autoria própria

A Figura 36(c) apresenta o espectro de Ti 2p com quatro contribuições: em 464,3 e 458,6 eV correspondentes ao Ti⁴⁺ 2p_{1/2} e 2p_{3/2} e em 463,4 e 457,7 eV correspondentes ao Ti³⁺

$2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$, respectivamente (DONG et al., 2017). A razão Ti^{3+}/Ti^{4+} não sofreu variação após a inserção do Ce, mantendo-se em 0,57. Entretanto, assim como observado para as amostras LS5TO e LS10TO (Figura 24(c) - Espectro Ti 2p dos catalisadores substituídos no sítio A), a inserção do Sr resultou em uma diminuição significativa da formação de espécies Ti^{3+} na superfície (0,30). Esse resultado corrobora a hipótese de que a substituição parcial de La^{3+} por Sr^{2+} apresenta influência para o aumento da fração de cátions do sítio B nos estados de oxidação mais elevados (GÁLVEZ et al., 2015).

Para avaliar a morfologia e microestrutura das amostras foi realizado a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 3000 X. A Figura 37 mostra que as micrografias das amostras preparadas após tratamento térmico à $1000^{\circ}C$ apresentam superfície não uniforme, com morfologia e tamanhos de grãos variados.

Figura 37 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras (a) LC10TM500, (b) LS10TM500 e (c) LTM500 com ampliação de 3000 X.



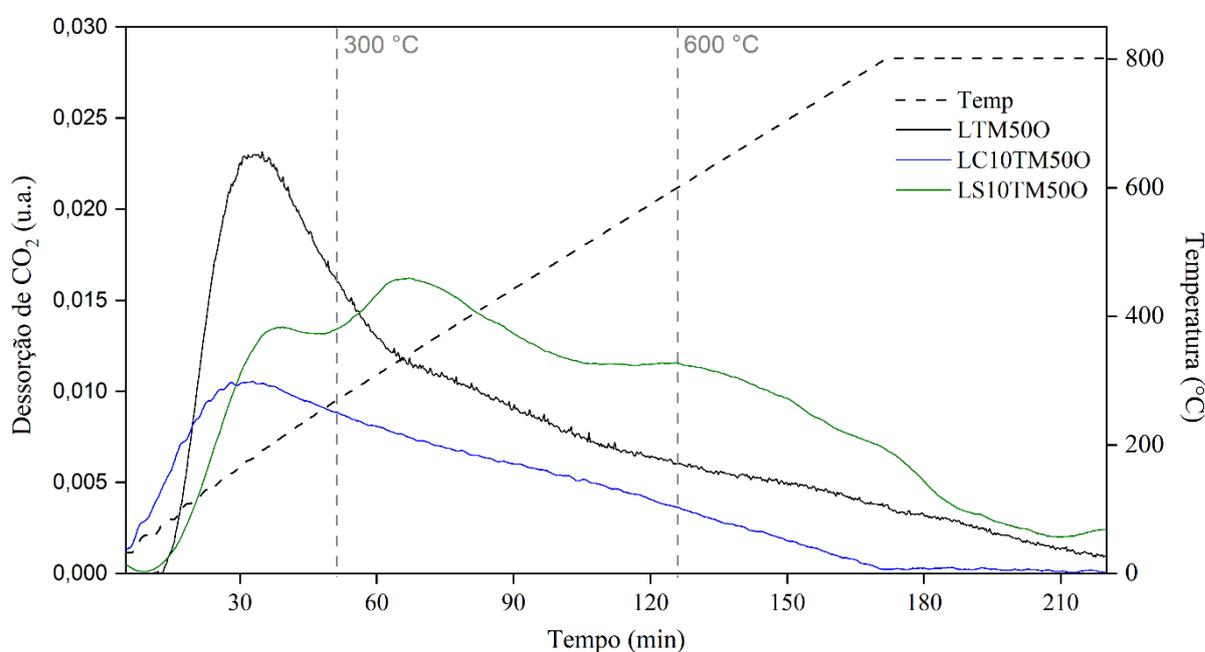
Fonte: Autoria própria

A inserção dos substituintes no sítio A da estrutura parece ter resultado na formação de grãos menores que para a amostra LTM500. Além disso, a superfície aparenta ter um aspecto

mais poroso. Entretanto, essas observações não se sustentam ao se analisar as variações nas áreas específicas de superfície desses materiais obtidas pelo método BET através da análise de fisissorção de N_2 . Os resultados são próximos entre si e apresentam pequena vantagem para a amostra LS10TM500, com área específica de superfície de $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ contra 5 e $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para as amostras LTM500 e LC10TM500, respectivamente. Devido a temperatura de calcinação ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$), baixos valores de áreas específicas de superfície eram realmente esperados para esses materiais. Entretanto, esses valores são condizentes com resultados encontrados na literatura para essa estrutura obtida através desse método de síntese (ONozuka et al., 2012).

Análises de dessorção à temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2) foram realizadas com o objetivo de investigar a distribuição dos sítios básicos nas amostras e avaliar quais as consequências das mudanças nas propriedades de superfície geradas pela substituição em ambos os sítios na basicidade dos catalisadores. Os perfis de dessorção foram coletados entre $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e estão ilustrados na Figura 38. Os dados quantitativos das distribuições dos sítios básicos estão resumidos na Tabela 19.

Figura 38 – Perfis de dessorção à temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2) dos catalisadores substituídos parcialmente em ambos os sítios da estrutura do óxido do tipo perovskita.



Fonte: Autoria própria

Tabela 19 – Dados quantitativos da análise de dessorção à temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂) dos catalisadores substituídos parcialmente em ambos os sítios da estrutura do óxido do tipo perovskita.

Catalisador	Quantidade de sítios básicos (mmol. g ⁻¹)			
	Fraco ^a	Moderado ^b	Forte ^c	Total
LTM500	31,3 (39,9%)	19,5 (24,9%)	27,6 (35,2%)	78,4
LC10TM500	16,0 (38,8%)	25,3 (61,2%)	-	41,3
LS10TM500	7,7 (8,0%)	36,5 (38,0%)	51,8 (53,9%)	96,0

a. Faixa de 50-300 °C; b. Faixa de 300-600 °C; c. Faixa de 600-800 °C

Fonte: Autoria própria

Os perfis de dessorção de CO₂ podem ser divididos de acordo com a força dos sítios básicos, que podem ser atribuídas a três categorias diferentes de acordo com as faixas de temperatura de desorção: abaixo de 300 °C, entre 300-600 °C e acima de 600 °C, que podem ser associadas à sítios básicos fracos, moderados e fortes, respectivamente (HAO et al., 2021; XU et al., 2021).

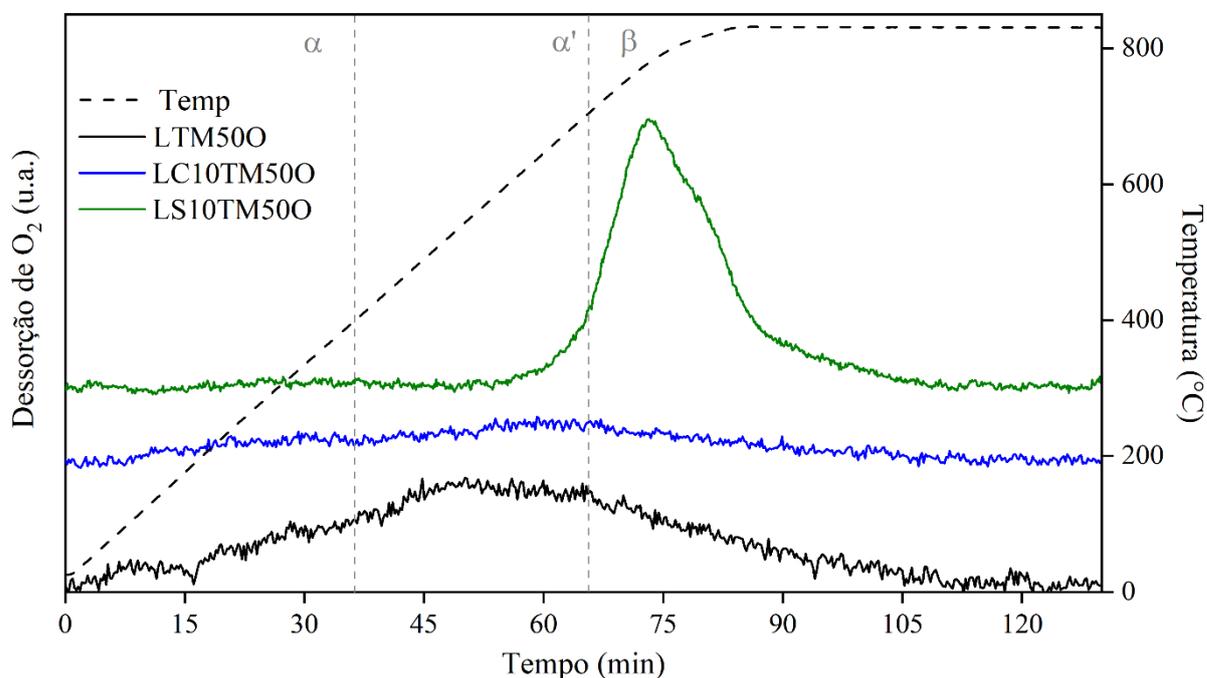
A quantidade total de sítios básicos variou significativamente com a inserção dos diferentes substituintes no sítio A. Comparados à amostra LTM500, que apresenta 78,4 mmol.g⁻¹ de sítios básicos totais, a inserção do Ce resultou em uma queda desse valor para 41,3 mmol.g⁻¹, enquanto a adição do Sr elevou o resultado à 96,0 mmol.g⁻¹. Mais especificamente, foi observado um aumento significativo dos sítios de força moderada. Assim, foi observado que a quantidade de sítios básicos moderados aumentou com a inserção dos substituintes no sítio A nos catalisadores, sendo que o catalisador LS10TM500 apresenta 36,5 mmol.g⁻¹ do total de sítios com força moderada.

Variações na quantidade e distribuição dos sítios básicos totais estão correlacionadas às modificações na superfície do catalisador promovidas pelas substituições parciais na rede. Para os catalisadores LTO, LTM250 e LTM500 (ver Figura 18 – DTP-CO₂ dos catalisadores substituídos no sítio B) as diferenças na quantidade total e na distribuição de força dos sítios básicos eram consistentes com as mudanças na composição da superfície promovida pelo Mg. De fato, pouca variação na quantidade de sítios básicos foi observada para as amostras sem Mg em sua composição. Para os catalisadores LC10TM500 e LS10TM500 essa hipótese se mantém. A quantidade total de sítios básicos parece ter correlação com o enriquecimento de Mg na composição da superfície desses catalisadores apresentada na Tabela 18. Já a distribuição da força desses sítios parece ser mais complexa e dependente do ambiente químico que envolve

o sítio ativo. De qualquer modo, a reestruturação da superfície apresenta efeito direto sobre as propriedades dos sítios ativos para a reação de AOM.

Para continuar o estudo dos sítios ativos dos catalisadores foram realizadas as análises de dessorção a temperatura programada de O_2 (DTP- O_2). Os perfis de dessorção foram coletados entre 30 °C e 800 °C e estão ilustrados na Figura 39.

Figura 39 – Perfis de dessorção à temperatura programada de O_2 (DTP- O_2) dos catalisadores substituídos parcialmente em ambos os sítios da estrutura do óxido do tipo perovskita.



Fonte: Autoria própria

Segundo Hernandez e colaboradores (2015), um espectro de DTP- O_2 característico para perovskitas pode ser dividido em três regiões de força: até 400 °C (região α), entre 400 °C e 700 °C (região α') e acima de 700 °C (região β). Diferentes tipos de oxigênios podem ser atribuídos a cada faixa de temperatura: oxigênios fisicamente adsorvidos (O_2), quimicamente adsorvidos (O_2^-), adsorvidos em vacâncias de oxigênio (O^\cdot) e oxigênios da rede do catalisador (O^{2-}) (ZHU et al., 2014). Entretanto, espécies fisicamente adsorvidas são difíceis de serem detectadas porque são removidas durante a etapa de limpeza da superfície devido a sua interação baixa com a superfície dos catalisadores. Baixa interação também ocorre para as espécies quimicamente adsorvidas e são raramente observadas para análises em óxidos do tipo perovskita. Quando detectadas, essas espécies aparecem na faixa da região α . A região α' está relacionada aos oxigênios adsorvidos nas vacâncias de oxigênio. A dessorção desta espécie de

oxigênio reflete não apenas o número de vacâncias de oxigênio (sítios ativos) formados no catalisador, mas também a dificuldade de os regenerar. A dessorção do oxigênio da rede está associada à região β . A dessorção dessa espécie de oxigênio resulta no aumento do estado de oxidação do cátion no sítio B, de acordo com o princípio de eletroneutralidade, o que está relacionado à capacidade redox dos cátions do sítio B (ZHU et al., 2014). Dessorções com elevada intensidade relativa na região β também indicam uma alta mobilidade de oxigênio da rede desse material (HERNANDEZ et al., 2015).

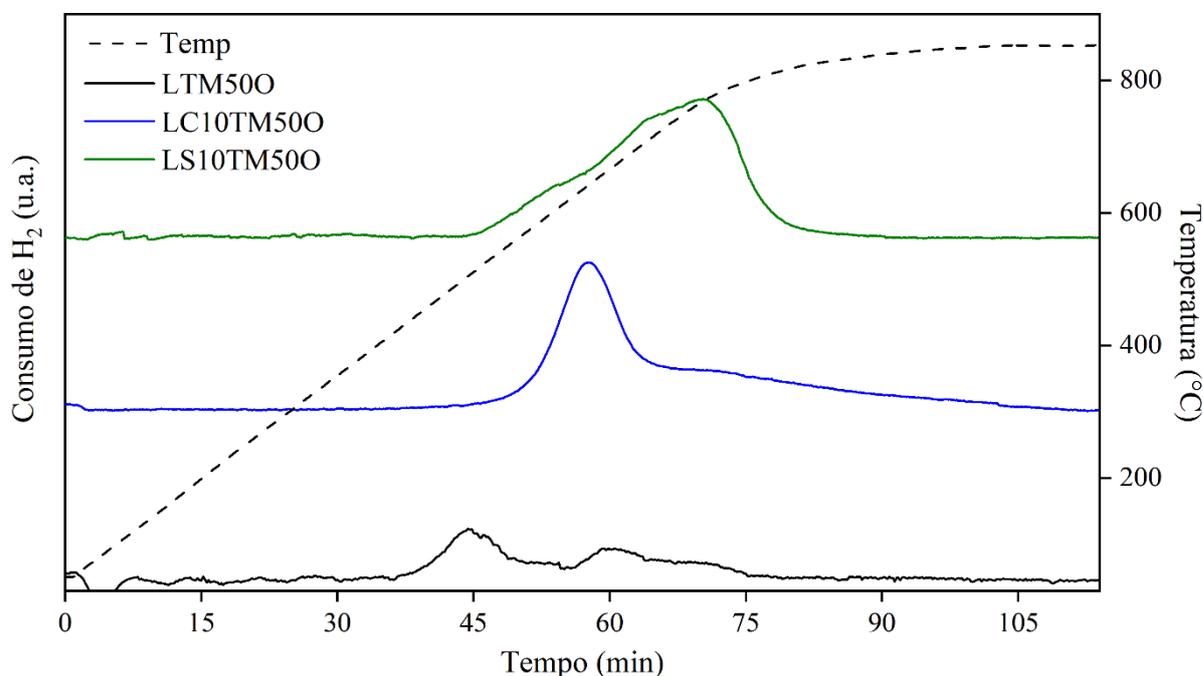
Segundo a Figura 39, a amostra LTM500 apresenta uma dessorção alargada que engloba as 3 regiões de força, com máximo na região α' . Isso é condizente com a maior quantidade de vacâncias de oxigênio apresentada para esse catalisador em comparação aos catalisadores substituídos no sítio A. Para a amostra LC10TM500 não foi observada nenhuma dessorção significativa de O_2 em todo o intervalo analisado. Por outro lado, a inserção do Sr resultou em uma dessorção com maior intensidade relativa e concentrada principalmente na região β , apesar do início da dessorção ocorrer ainda na região α' .

O catalisador LST ($La_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$) foi estudado no trabalho de Hernandez e colaboradores (2015) por meio da análise de DTP- O_2 . O material foi sintetizado pelo mesmo método de síntese que o do catalisador LS10TM500 (método Pechini), porém com diferente composição de Sr e sem a presença de Mg na rede. Esse material não apresentou dessorções na região estudada ($25^\circ C - 800^\circ C$) e, de acordo com esse trabalho, a ausência de dessorções para esse material se deve a elevada estabilidade estrutural proveniente das ligações Ti-O que possuem elevada energia de ligação (HERNANDEZ et al., 2015).

Dessa forma, a utilização do Mg como substituinte no catalisador LS10TM500 aumentou a redutibilidade do *bulk* da estrutura e conseqüentemente a sua propriedade de mobilidade de oxigênio. Por outro lado, a presença do Ce no LC10TM500 contrabalanceou esse efeito, devido suas propriedades redox, trazendo estabilidade a estrutura novamente e diminuindo a mobilidade de oxigênio desse material.

Para avaliar a redutibilidade dos catalisadores foram realizadas as análises de redução a temperatura programada utilizando H_2 como agente redutor (RTP- H_2), conforme pode ser visto na Figura 40. As análises foram realizadas entre $30^\circ C$ e $800^\circ C$. Dentro da faixa de temperatura estudada a redução do Mg^{2+} a Mg^0 não é favorável termodinamicamente e as reduções do La^{3+} e Sr^{2+} não são facilmente obtidas abaixo de $1300^\circ C$ (HERNANDEZ et al., 2015; JAHANGIRI et al., 2018; LIANG et al., 2018). Assim, as reduções observadas na Figura 40 são correspondentes às espécies Ti^{4+} e Ce^{4+} .

Figura 40 – Perfis de redução à temperatura programada (RTP-H₂) dos catalisadores substituídos parcialmente em ambos os sítios da estrutura do óxido do tipo perovskita.



Fonte: Autoria própria

Para a amostra LTM500, há duas regiões principais de redução, sendo a primeira em aproximadamente 500 °C e a segunda em 670 °C. Segundo o trabalho de Liang e colaboradores (2018), reduções entre 370 e 600 °C podem ser atribuídas ao Ti⁴⁺ da superfície de óxidos do tipo perovskita, enquanto entre 600 e 750 °C podem ser relacionadas à redução do Ti⁴⁺ à Ti³⁺ no *bulk*.

Para a amostra LS10TM500 essas duas regiões aparecem deslocadas para temperaturas maiores. Esse deslocamento ocorre com maior intensidade para a primeira redução, indicando que o Sr²⁺ estabilizou o Ti da superfície. Isso é condizente com os resultados de XPS que indicam uma menor formação de espécies Ti³⁺ para amostras contendo Sr na composição (Figuras 24(c) e 36(c) - Espectro Ti 2p dos catalisadores substituídos no sítio A e em ambos os sítios, respectivamente). Além disso, a inversão da intensidade relativa desses picos pode ser decorrente da menor fração de Ti na superfície desse catalisador em comparação ao LTM500. Quanto à amostra LC10TM500, o aumento da intensidade relativa da redução em torno de 600 °C se deve a contribuição da redução do Ce⁴⁺ à Ce³⁺ da superfície (JIN et al., 2015). A redução do Ce proveniente do *bulk* deveria estar centrada em torno de 800°C, mas não foi observada. Uma possível explicação para a ausência dessa redução pode ser atribuída a um aumento da estabilidade do Ce pela estrutura do óxido do tipo perovskita, deslocando essa redução para

temperaturas maiores do que as utilizadas para a análise. Além disso, uma maior fração de Ti na superfície da amostra LC10TM500 também contribuiu para um aumento da intensidade relativa da primeira redução em relação à segunda.

Dados quantitativos de todas as análises mencionadas acima (DTP-CO₂, DTP-O₂ e RTP-H₂) são sumarizados na Tabela 20. Em todas as análises a amostra LS10TM500 apresenta vantagens em relação às demais, com maior quantidade de sítios básicos, maior redutibilidade e maior mobilidade dos oxigênios da rede.

Tabela 20 – Dados quantitativos da análise de dessorção à temperatura programada de CO₂ (DTP-O₂), dessorção à temperatura programada de O₂ (DTP-O₂) e de redução à temperatura programada (RTP-H₂) dos catalisadores substituídos em ambos os sítios.

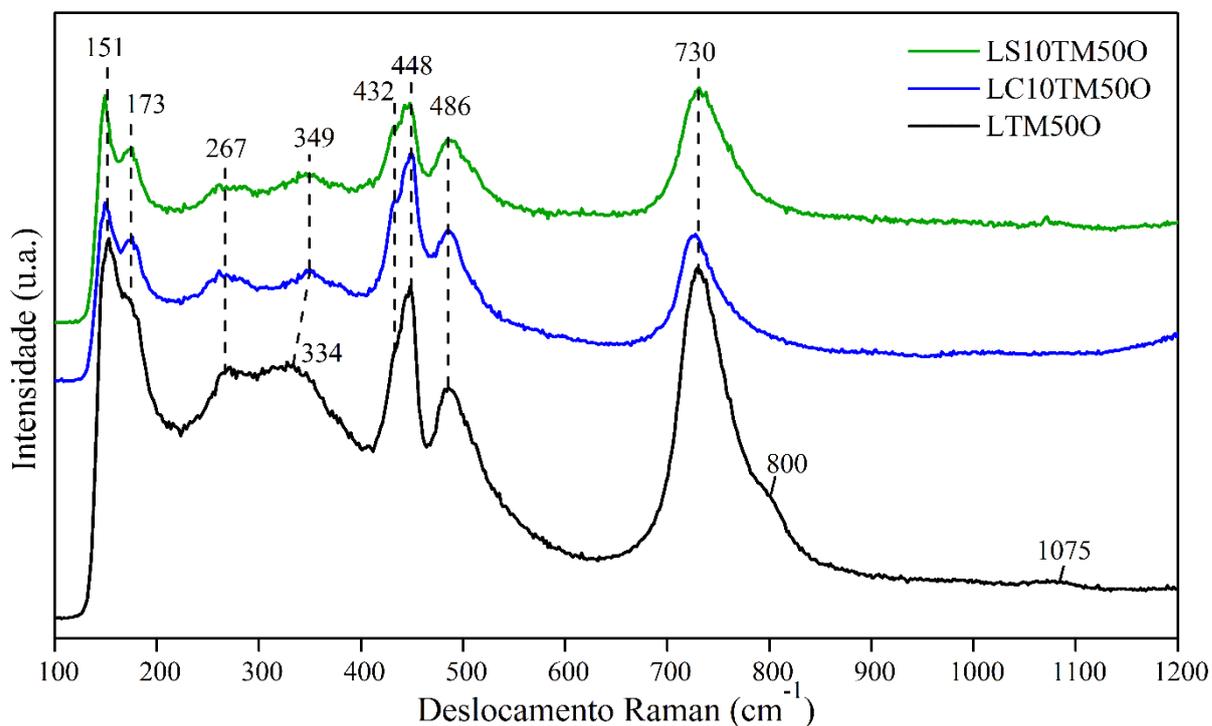
Catalisador	Quantidades de sítios totais e consumo de H ₂ (mmol. g ⁻¹)		
	DTP-CO ₂	DTP-O ₂	RTP-H ₂
LTM500	78,4	2,00	0,075
LC10TM500	41,3	-	0,194
LS10TM500	84,6	3,90	0,226

Fonte: Autoria própria

As análises de espectroscopia Raman e na região do infravermelho (FTIR) no modo absorbância foram realizadas para verificar a influência das substituições parciais do Sr, Ce e Mg na força de ligação entre M-O na estrutura dos catalisadores. A Figura 41 apresenta os espectros Raman para as amostras LTM500, LC10TM500 e LS10TM500.

As amostras apresentam modos ativos similares ao catalisador LTM500, com 24 modos ativos no Raman, calculados teoricamente (LEVIN et al., 2005). As bandas em 173, 267 e 334 cm⁻¹ provavelmente correspondem à vibração da ligação La-O e os modos em 152, 448 e 789 cm⁻¹ podem ser atribuídos ao estiramento do oxigênio da ligação O-Ti-O (CHEN, 2015; XU et al., 2019). A banda a 1075 cm⁻¹ pode ser atribuída ao carbonato de lantânio (CUI; HOPE, 2015), com presença mais proeminente para a amostra LTM500.

Figura 41 – Espectros Raman dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500.



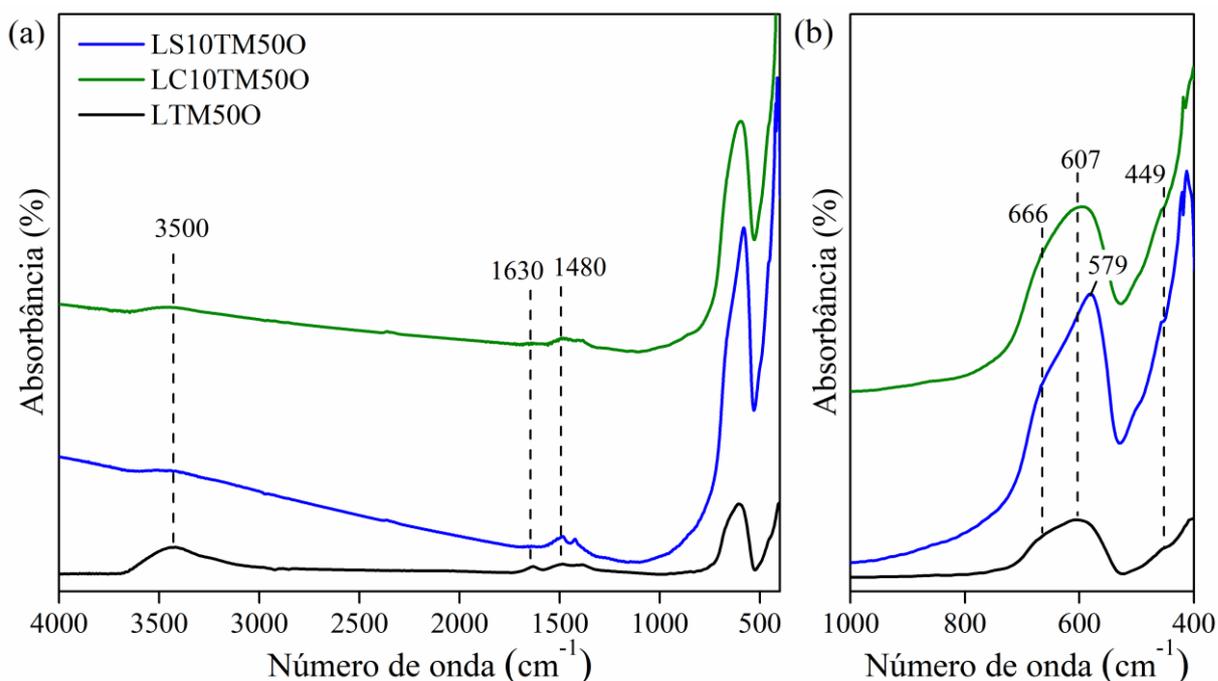
Fonte: Autoria própria

Pouca variação é observada para os espectros da Figura 41, com exceção do deslocamento da banda em 334 cm^{-1} para 349 cm^{-1} após substituição parcial do La por Sr ou Ce. Assim como observado na Figura 28 (espectros Raman das amostras substituídas no sítio A) há uma pequena melhora na resolução dos espectros, especialmente entre as bandas 151 e 173 cm^{-1} e entre as bandas 267 e 349 cm^{-1} após a inserção dos substituintes no sítio A. Conforme discutido anteriormente, a intensidade dos modos ativos no Raman varia em função da simetria e polarizabilidade da estrutura e, conseqüentemente, descreve o grau de covalência do material (COLOMBAN; SLODCZYK, 2009). Assim, a adição de Sr ou Ce à rede desses materiais contribuiu para o aumento do grau de distorção da estrutura cristalina. Esses resultados estão alinhados às observações feitas nas mudanças dos parâmetros de rede desses materiais (ver Tabela 16 - parâmetros de rede dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500) e discussões referentes a Figura 34 (representação da estrutura cristalina dos catalisadores LTM500, LS10TM500 e LC10TM500). Por fim, a banda em 800 cm^{-1} da amostra LTM500, pode estar relacionada a distorções do octaedro BO_6 (BABU et al., 2007; SOUZA et al., 2014). Essa banda desaparece para as amostras LC10TM500 e LS10TM500.

A análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi realizada para complementar o estudo das forças de ligação para as amostras substituídas. A Figura 42

apresenta os espectros de infravermelho dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500.

Figura 42 – Espectros de infravermelho (FTIR) dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500 na região entre (a) 4000-400 cm^{-1} e (b) 1000-400 cm^{-1}



Fonte: Autoria própria

Segundo Souza e colaboradores (2014), a banda com pequena intensidade em aproximadamente 1480 cm^{-1} pode ser característica da presença de carbonatos na amostra. Similarmente, a banda em aproximadamente 1630 cm^{-1} também é citada por Souza e colaboradores (2014), e está relacionada a presença da ligação O-H. Outra banda, mais intensa e alargada, que corresponde a essa ligação pode ser vista em 3500 cm^{-1} . Ela é proveniente da água de hidratação que pode estar adsorvida sobre a superfície do material. Patil e colaboradores (2005) também atribuem essa banda a defeitos na estrutura TiO_6 causados por grupos O-H.

As bandas em 449, 607 e 666 cm^{-1} são as bandas com maior intensidade observadas para as amostras. A banda em 449 cm^{-1} está relacionada a vibração de deformação angular da ligação Ti-O (TRIVEDI et al., 2015). Já as outras bandas correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação Ti-O, assim como distorções dessa ligação que geram alargamento das bandas e aparecimento de bandas extras nessa região (SOUZA et al., 2014; TRIVEDI et al., 2015). Além disso, uma banda em 579 cm^{-1} aparece para a amostra LS10TM500 e pode ser associada às vibrações de estiramento das ligações Sr-Ti-O (XIE et al., 2018), levemente deslocada para números de onda maiores quando comparada à Figura 29 (espectros de

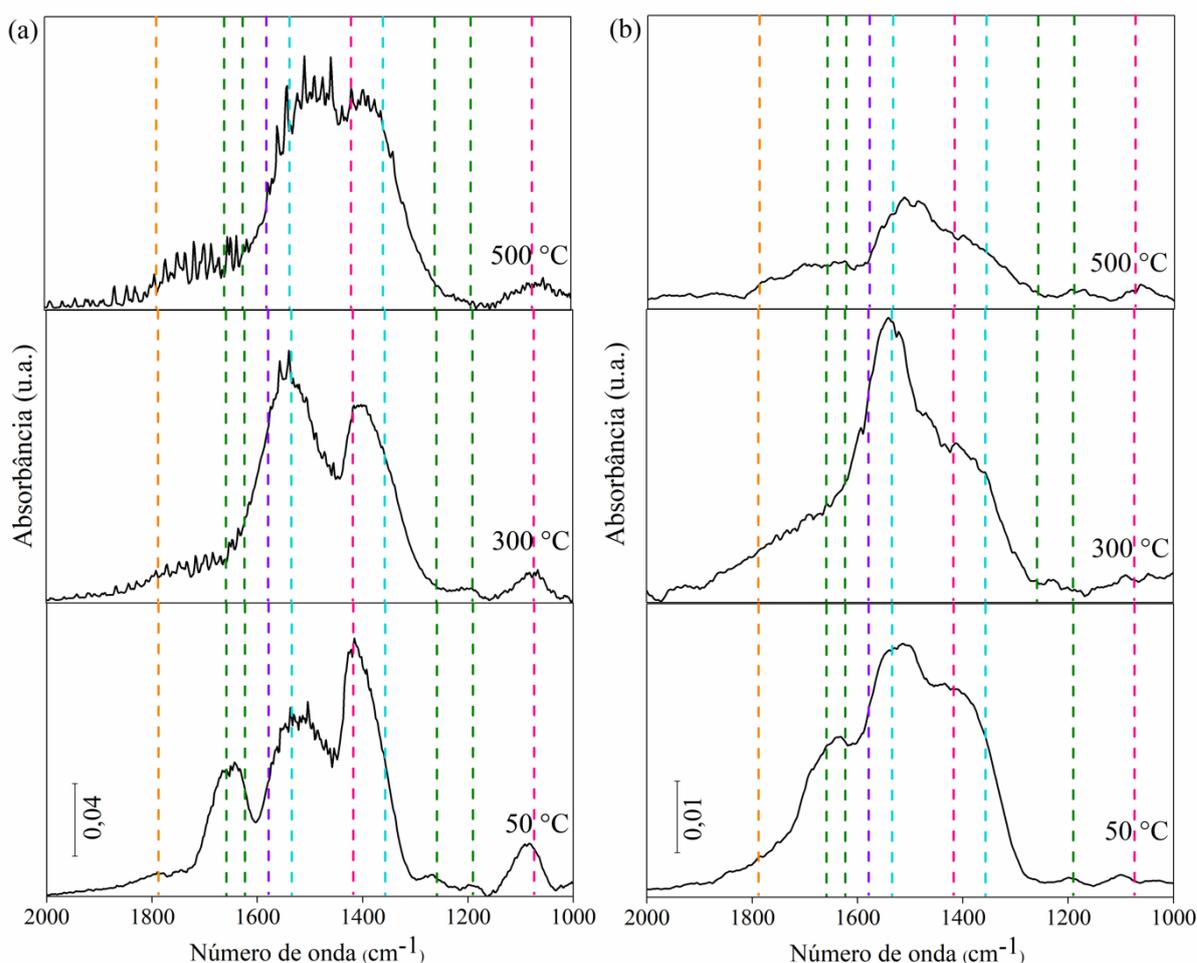
infravermelho dos catalisadores substituídos no sítio A) (553 cm^{-1}). Novamente, pouca variação na posição ou intensidade relativa das bandas parece ter sido observada, indicando que a inserção do Sr ou Ce na estrutura $\text{La}_{0,9}\text{A}_{0,1}\text{Ti}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{3+\delta}$ apresentou pequena influência para mudanças nas forças de ligação desses materiais.

A Figura 43 apresenta os espectros na região do infravermelho *in situ* no modo de reflectância difusa (DRIFTS). CO_2 foi usado como molécula sonda e foram realizadas quimissorção a $50\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$ e $500\text{ }^\circ\text{C}$ para estudar as diferentes espécies de oxigênio presentes na superfície. Explicações mais detalhadas sobre essa técnica podem ser consultadas no Apêndice A.

Através da análise dos espectros obtidos foram identificadas as seguintes bandas: carbonato monodentado com estiramento simétrico (vs) em 1370 cm^{-1} e estiramento assimétrico (vas) em 1515 cm^{-1} , carbonatos bidentados (vs) em 1315 cm^{-1} e (vas) em 1578 cm^{-1} , carbonato em ponte (vas) em 1722 cm^{-1} , bicarbonato (vs) em 1420 cm^{-1} , (vas) em 1620 cm^{-1} e deformação angular da ligação O-H (νOH) em 1184 cm^{-1} . A banda em 1420 cm^{-1} ainda pode ser atribuída a espécie carbonato livre (vas), assim como a banda em 1078 cm^{-1} (vs) (SU et al., 2008; WALKER et al., 2016).

Os espectros das amostras indicam que a superfície apresenta diferença dos sítios ativos presentes em razão tanto da temperatura, como da composição. A $50\text{ }^\circ\text{C}$ a amostra LC10TM500 apresenta a contribuição de diversos tipos de interação com CO_2 . As bandas de carbonato mono e bidentados aparecem com maior intensidade nas contribuições assimétricas e menor intensidade nas contribuições simétricas. Bandas intensas de carbonato livre e bicarbonato também são observadas, assim como a banda de carbonato em ponte, mais alargada e com menor intensidade. Com o aumento da temperatura, as bandas de carbonato bidentado e em ponte desaparecem. Esse comportamento é decorrente da quebra das ligações do carbonato conforme a energia térmica aumenta formando carbonatos monodentados a partir dos carbonatos bidentados e em ponte (BUSCA; LORENZELLI, 1982). Observa-se um aumento da intensidade das bandas de carbonato monodentado e de bicarbonato com o aumento da temperatura e diminuição da banda de carbonato livre. Assim, na temperatura final, bandas de carbonato monodentado e bicarbonato predominam o espectro, com aumento significativo da intensidade relativa da banda de carbonato monodentado simétrico.

Figura 43 – Espectros de espectroscopia na região do infravermelho in situ (DRIFTS) para as amostras (a) LS10TM500 e (b) LC10TM500 após quimissorção com CO₂ em 50 °C, 300 °C e 500 °C. Linhas tracejadas indicam posição de diferentes bandas: azul - carbonato monodentado, roxo – carbonato bidentado, laranja – carbonato em ponte, verde – bicarbonato, rosa – carbonato livre.



Fonte: Autoria própria

Para a amostra LS10TM500, são observados comportamentos similares ao LC10TM500 em relação às bandas de carbonato monodentado, bidentado e livre. A 50 °C observa-se a contribuição apenas do carbonato bidentado assimétrico, enquanto a intensidade relativa dos carbonatos monodentados simétricos e assimétricos são mais similares que na amostra anterior e apresentam maior intensidade desde a análise a 50 °C. As bandas de carbonato livre e bicarbonato apresentam intensidade relativa menor, diminuindo com o aumento da temperatura e praticamente desaparecem a 500 °C. A banda de carbonato em ponte também é observada, alargada e com menor intensidade, de maneira semelhante à amostra anterior. Entretanto, essa banda apresenta aumento da sua intensidade relativa com o aumento

da temperatura. Possivelmente esse comportamento se deve a diminuição da intensidade relativa das outras bandas com o aumento da energia térmica, mas que apresentou pouco efeito nas bandas de carbonato em ponte, fortemente ligadas nesse material. Assim, na temperatura final, bandas de carbonato monodentado e em ponte predominam o espectro.

A distância entre as bandas de carbonato monodentado com estiramento simétrico e assimétrico foi medida para as amostras nos espectros coletados a 500 °C. Diferenças nesses valores podem ser correlacionadas a variações do poder polarizante do cátion (BUSCA; LORENZELLI, 1982). Observa-se uma diminuição desse valor com o aumento a adição do substituinte no sítio A, especialmente para o Sr. Valores passam de 181 cm^{-1} para a amostra LTM500 (ver Figura 21 – Espectros DRIFTS para os catalisadores substituídos no sítio B) para 176 e 128 cm^{-1} para as amostras LC10TM500 e LS10TM500, respectivamente. Esse resultado indica que a substituição no sítio A ajudou a diminuir o poder de polarização dos cátions da rede, com efeito muito mais significativo para a inserção do Sr.

5.2 Testes catalíticos

Nessa seção serão apresentados os resultados catalíticos dos óxidos do tipo perovskita $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+\delta}$ (A= Ce ou Sr; $y = 0, 0,05$ ou $0,1$ e $x = 0, 0,25$ ou $0,50$) na reação do acoplamento oxidativo do metano. Reações para avaliar a atividade catalítica dos óxidos puros de La, Ti, Mg, Sr e Ce também foram realizadas. Para otimizar os valores de seletividade a C2 foram realizados estudos quimiométricos dos parâmetros de reação e a melhor condição encontrada foi estudada em um teste de estabilidade de 12 h. Por fim, o catalisador utilizado foi caracterizado após o teste de estabilidade para verificar possíveis mudanças nas suas propriedades eletrônicas, morfológicas e de superfície.

5.2.1 Influência dos substituintes (Mg, Ce e Sr) no desempenho catalítico no AOM

A Tabela 21 apresenta o desempenho de cada catalisador na reação de acoplamento oxidativo de metano. As reações foram realizadas a 800 °C, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3,5$, $\text{GHSV} = 30000 \text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $t = 5 \text{ h}$. Os resultados são expressos na forma de conversão de metano (X %), seletividade em C2 (S_{C_2} %), seletividade em CO_x (S_{CO_x} %), razão de $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ formado, assim como de CO/CO_2 formado. Valores de seletividade não somam 100% devido a formação de outros subprodutos não detectados, como hidrocarbonetos C_3+ , metanol e formaldeído. As

curvas de conversão e seletividade dos catalisadores ao longo do tempo podem ser observadas no Apêndice B.

Tabela 21 – Desempenho dos catalisadores no acoplamento oxidativo do metano.

Catalisador	X _{CH₄} (%)	S _{C₂} (%)	S _{CO_x} (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	CO/CO ₂
LTO	21,6 ± 0,1	39,1 ± 0,7	57,8 ± 0,3	1,35 ± 0,01	0,21 ± 0,01
LTM25O	25,0 ± 0,2	43,2 ± 0,6	52,5 ± 0,5	1,58 ± 0,02	0,25 ± 0,02
LTM50O	25,3 ± 0,1	45,1 ± 0,5	48,1 ± 0,1	1,77 ± 0,16	0,16 ± 0,01
LC5TO	21,7 ± 0,6	28,3 ± 2,4	66,3 ± 3,3	1,12 ± 0,09	0,28 ± 0,03
LC10TO	17,1 ± 0,1	29,5 ± 1,0	69,6 ± 0,8	0,81 ± 0,02	0,18 ± 0,01
LS5TO	17,2 ± 0,1	34,9 ± 0,6	63,8 ± 0,4	1,91 ± 0,07	0,68 ± 0,02
LS10TO	21,3 ± 0,1	48,1 ± 0,7	51,6 ± 0,3	1,92 ± 0,11	0,29 ± 0,02
LC10TM50O	21,7 ± 0,1	38,9 ± 0,3	60,6 ± 0,9	1,22 ± 0,02	0,18 ± 0,01
LS10TM50O	25,4 ± 0,2	48,9 ± 1,2	49,2 ± 0,6	1,60 ± 0,08	0,21 ± 0,01

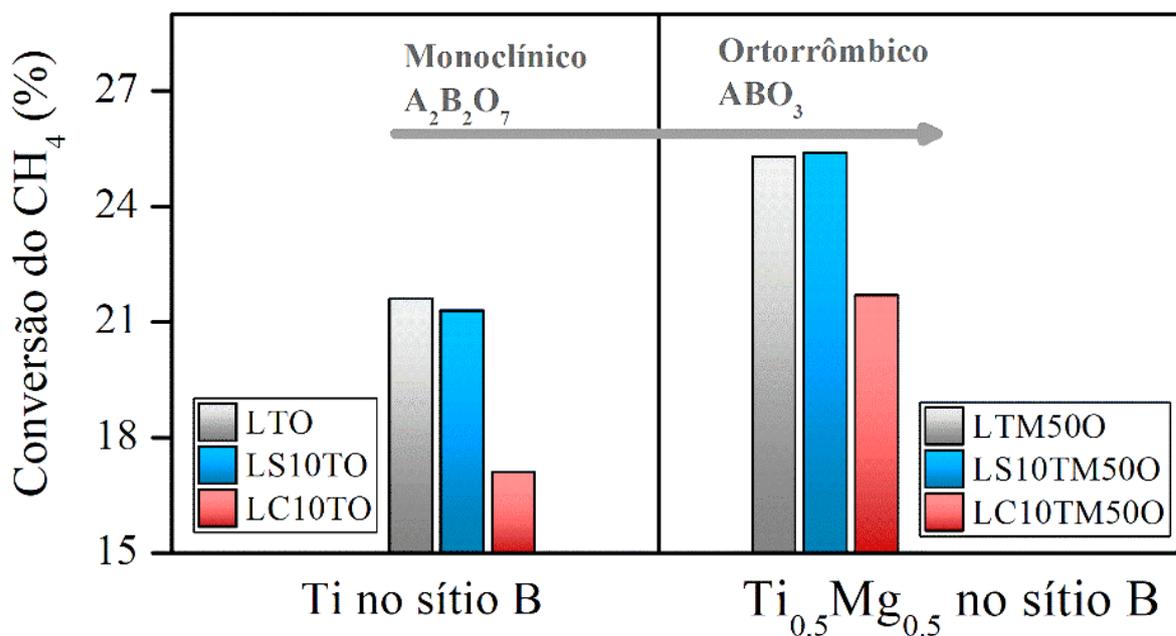
Condições reacionais: T = 800 °C, CH₄/O₂ = 3,5, GHSV = 30000 mL_{g_{cat}}⁻¹.h⁻¹ e t = 5 h

Fonte: Autoria própria

Todos os catalisadores testados apresentaram completa conversão do O₂. Quanto à conversão do metano, melhores resultados foram obtidos para os catalisadores contendo Mg em sua composição, com pouca variação desse resultado entre os catalisadores LTM25O, LTM50O e LS10TM50O (~ 25%). Quanto ao catalisador LC10TM50O, a conversão do metano foi similar ao do catalisador sem substituintes (LTO – 21,6%). De fato, dentre os catalisadores contendo Ce, observa-se que a amostra LC5TO também não apresentou variação desse parâmetro comparada ao LTO. Por outro lado, o aumento da concentração de Ce na amostra resultou em uma diminuição da conversão do metano (LC10TO – 17,1%). Com relação ao Sr, a inserção de pequenas quantidades de substituintes reduziu os valores obtidos (LS5TO – 17,2%) e para a amostra LS10TO a conversão do metano voltou a apresentar resultado similar ao LTO.

Uma possível explicação para o aumento da conversão do metano com a inserção do Mg deve-se a alteração do sistema cristalino resultante dessa substituição. Conforme pode ser observado na Figura 44, as amostras com sistema ortorrômbico apresentam em geral maior conversão de metano que as amostras com sistema monoclinico.

Figura 44 – Comparação da conversão do metano entre amostras com sistema cristalino monoclínico e ortorrômbico. Comparações englobam amostras com composições similares variando apenas na presença ou ausência de Mg na composição.



Fonte: Autoria própria

Cálculos teóricos e investigações experimentais estabeleceram que a atividade de catalisadores heterogêneos é fortemente influenciada pela natureza das suas superfícies expostas, especialmente para reações sensíveis à estrutura como o AOM (GAMBO et al., 2018). Como um exemplo, Sun e colaboradores (2016) sintetizaram o óxido CeO₂ através de diferentes metodologias de síntese para obter cristais com diferentes facetas expostas na superfície. Os autores observaram que nanofios e nanobastões eram estruturas mais estáveis e mais ativas no AOM que nanopartículas e através da técnica de transformada rápida de Fourier (FFT) observaram uma predominância da faceta 110 exposta nessas estruturas. Complementando os resultados experimentais com estudos teóricos, observaram que a ativação do metano era mais favorável na presença da faceta 110 devido ao aumento de sítios básicos moderados que ela gerava (SUN et al., 2016).

Além disso, os óxidos do tipo perovskita podem apresentar duas possíveis terminações para a mesma faceta, favorecendo os cátions do sítio A (com camada AO) ou favorecendo os cátions do sítio B (com camada BO₂). Para cada modelo de terminação há diferentes oxigênios da rede expostos, com diferentes valores de coordenação. Na superfície com predominância de cátions A o oxigênio está coordenado quatro vezes ao cátion A e uma vez ao cátion B subsuperficial. Já na superfície com maior quantidade de cátions B, o oxigênio é coordenado

duas vezes ao cátion B e quatro vezes ao cátion A subsuperficial (FUNG et al., 2018). Dado que a ligação B-O é mais curta do que as ligações A-O, ela proporciona um canal mais eficiente para a transferência de elétrons e apresenta maior influência na redutibilidade do catalisador. Assim, comparando as duas terminações, o trabalho de Fung e colaboradores (2018) determinou que a terminação B é mais reativa devido a diferenças na coordenação dos oxigênios que agem como sítios ativos.

As análises de composição das superfícies dos catalisadores $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+\delta}$, realizadas via XPS (Tabelas 9, 14 e 18) revelam maior concentração de cátions do sítio B para os materiais com simetria ortorrômbica em comparação aos materiais com simetria monoclinica. Dessa forma, as correlações entre conversão do metano e estrutura cristalina podem ser derivadas de modificações na superfície do catalisador, favorecendo terminações com maior concentração de cátions do sítio B.

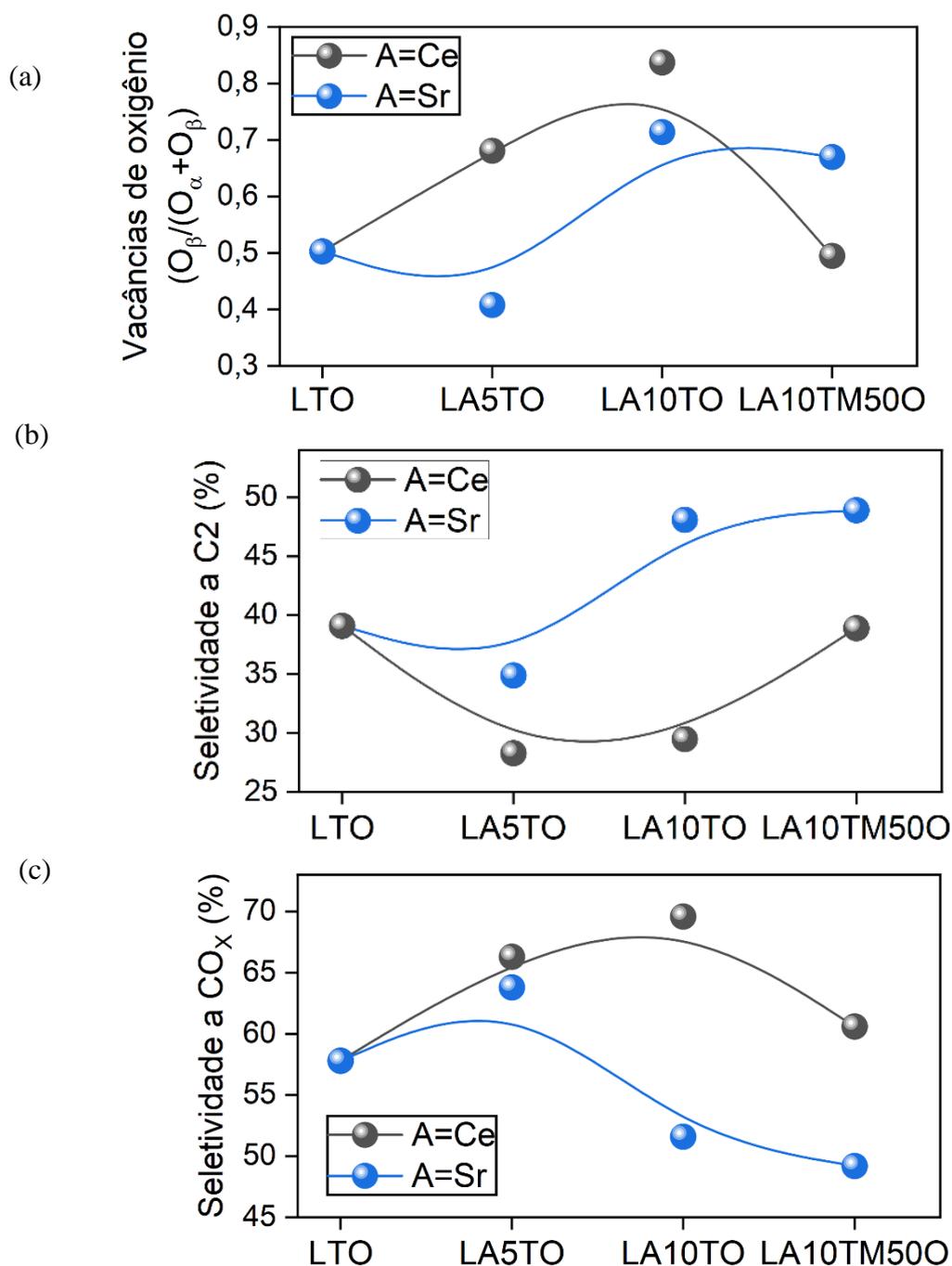
Em relação à seletividade a C₂, a Tabela 21 mostra que a inserção do Ce na rede resultou em um resultado inferior comparado a amostra sem substituinte (~ 29% contra 39,1%). Resultado inferior também foi observado para o LC10TM500 comparado às outras amostras contendo Mg, novamente se aproximando dos resultados observados para o LTO. As outras amostras contendo Mg apresentaram melhoras nesse parâmetro comparadas ao LTO, atingindo 48,9% para o LS10TM500. Melhores resultados foram observados para as amostras contendo 10% de Sr no sítio A, com pouca variação desse parâmetro entre LS10TO e LS10TM500.

Ao comparar os valores de $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ obtidos, observa-se uma tendência similar ao observado para a seletividade a C₂. Melhores resultados foram observados para as amostras contendo Sr, porém, LS5TO e LS10TO apresentaram resultados melhores que LS10TM500 (1,91, 1,92 e 1,60, respectivamente), indicando serem mais seletivas ao eteno. LTM250 e LTM500 apresentaram valores intermediários (1,58 e 1,77, respectivamente) e as amostras contendo Ce tiveram o pior desempenho nesse parâmetro, principalmente o LC10TO (0,81), que apresentou a menor seletividade a eteno dentre os catalisadores testados. Todas as amostras apresentaram maior formação de CO₂ comparativamente ao CO, com resultados similares entre si (0,16 - 0,29), com exceção da amostra LS5TO, que apresentou uma maior formação de CO como subproduto (0,68).

Para complementar o estudo da seletividade dos catalisadores na reação de AOM foram estabelecidas correlações com as vacâncias de oxigênio formadas na superfície, calculadas via XPS. A Figura 45(a) apresenta a quantidade de vacâncias de oxigênio formadas, subdividindo as tendências para os diferentes substituintes no sítio A (Sr ou Ce) em duas curvas diferentes.

Cada curva foi comparada aos dados das Figuras 45(b) e (c), que representam a seletividade a C2 e a CO_x, respectivamente para os mesmos materiais.

Figura 45 – Variação na (a) formação de vacâncias de oxigênio na superfície, (b) seletividade a C2, (c) seletividade a CO_x para diferentes catalisadores subdivididos de acordo com o substituinte utilizado no sítio A (Ce ou Sr).



Fonte: Autoria própria

Os catalisadores substituídos com Ce apresentam aumento da formação de vacâncias com o aumento da quantidade de Ce na rede e redução significativa com a adição do Mg. Padrão semelhante é observado para a seletividade a CO_x desses catalisadores, mostrando uma correlação entre esses parâmetros. Para os catalisadores substituídos com Sr, a tendência da formação de vacâncias é semelhante a uma forma "S", diminuindo ligeiramente para LS5TO e, em seguida, aumentando significativamente para LS10TO e mantida para LS10TM500. Da mesma forma, essa tendência é replicada no padrão de seletividade a C₂. Assim, a existência de duas correlações opostas para o mesmo parâmetro indica que outro fator pode estar influenciando o poder oxidante do sítio ativo, levando à superoxidação de compostos C₂ para os catalisadores contendo Ce.

As análises de XPS também evidenciaram diferenças no estado de oxidação do Ti na superfície dependendo do substituinte utilizado no sítio A. Enquanto a adição do Ce à rede resultou em um aumento da razão Ti³⁺/Ti⁴⁺, comportamento inverso foi observado para os catalisadores contendo Sr em sua composição. Como o Ce é um substituinte de alta valência e o Ti é um cátion redutível, o substituinte pode doar elétrons para o Ti favorecendo a formação de Ti³⁺ (MCFARLAND; METIU, 2013). Assim, diferente do que acontece com os substituintes de baixa valência (como o Sr), há uma diminuição da redutibilidade da rede e os sítios ativos se tornam menos ativos. Dessa forma, a menor formação de Ti³⁺ com a adição do Sr pode ser um indicativo de variações eletrônicas importantes decorrentes da substituição para alcançar melhores resultados catalíticos na reação de AOM.

A atividade dos catalisadores também pode estar relacionada com mudanças na quantidade e força dos sítios básicos, principalmente observada após a inserção do Mg, como mostrado em vários recentes estudos (BAI et al., 2019; XU et al., 2019; XI et al., 2021). Mudanças na basicidade do sítio ativo podem ser causadas por modificações na superfície do catalisador, especialmente derivadas do enfraquecimento da força de ligação M-O. Variações nesse parâmetro foram evidenciadas pelas análises de XPS, FTIR e espectroscopia Raman e podem ser interpretadas como um aumento no grau iônico da ligação M-O da rede.

Embora a presença de sítios básicos esteja diretamente associada à atividade catalítica no AOM, estudos recentes (KIANI et al., 2020; KOCH et al., 2020) revelaram que propriedades estruturais moleculares e eletrônicas induzidas por mudanças na superfície dos catalisadores são determinantes para melhorar a seletividade de C₂, e a basicidade não é necessariamente o fator controlador. Por exemplo, Kiani e colaboradores (2020) mostraram recentemente que o catalisador NaWO_x-SiO₂, com uma razão Na/W = 0,4, é mais seletivo para compostos C₂ (~71%) que catalisadores com uma razão Na/W = 2,0 (~58%), sendo o primeiro menos básico

que o segundo. Ele correlacionou os valores de seletividade a C2 com o enriquecimento da superfície com Na, um cátion com propriedades intrínsecas básicas.

O trabalho desenvolvido por Bai e colaboradores (2019) investigou o efeito da reconstrução da superfície (levando a diferentes composições) de perovskitas no AOM usando SrTiO₃ comercial como um catalisador modelo. Diferentes densidades de superfície de Sr (25 – 96%) foram obtidas por meio dos tratamentos desse catalisador com uma solução aquosa de HNO₃ e subsequente reconstrução da superfície através de impregnação com diferentes quantidades de Sr(NO₃)₂. Os autores observaram correlações entre o enriquecimento da superfície com o Sr²⁺ e melhores desempenhos catalíticos na reação de AOM, atingindo o melhor resultado quando a razão de Sr/(Sr+Ti) era de 0,66 (BAI et al., 2019). Devido a característica básica intrínseca de ambos os cátions, resultados similares também podem ser extrapolados para uma superfície enriquecida com Mg.

No caso dos catalisadores apresentados neste trabalho, as diferenças na quantidade total e na distribuição de força dos sítios básicos são consistentes com as mudanças na distribuição dos sítios ativo promovidas por Mg e pelo Sr, conforme mostrado nas análises XPS. Isso indica que a reestruturação da superfície está afetando diretamente a basicidade, permitindo uma correlação direta entre essas propriedades e resultados catalíticos.

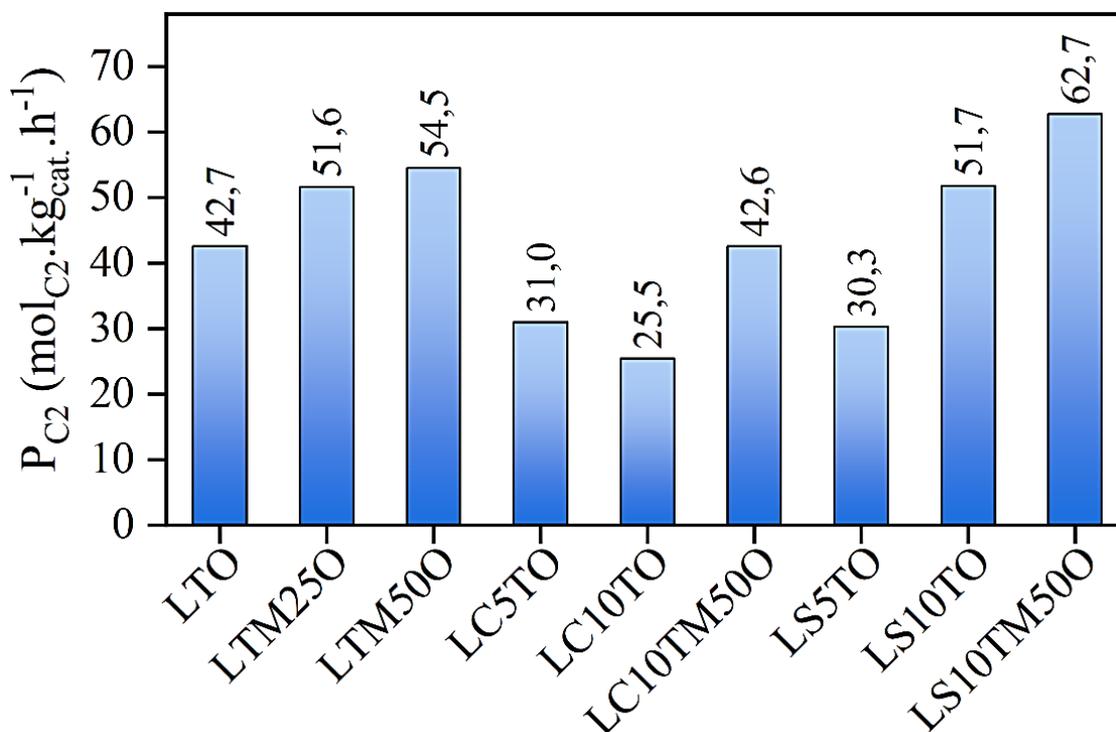
Para evidenciar melhor a diferença das atividades dos catalisadores na reação de AOM, foram calculadas as produtividades molares de compostos C2 de acordo com a Equação 5.

$$Produtividade (mol_{C_2} \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}) = \frac{X_{CH_4} \times S_{C_2} \times F_{CH_4,in} (L \cdot h^{-1})}{W_{cat} (kg) \times V_m (L \cdot mol^{-1}) \times 2} \quad (\text{Equação 5})$$

X_{CH_4} é a fração de metano convertido em produtos, S_{C_2} é a fração de seletividade para compostos C2, $F_{CH_4,in}$ é a vazão volumétrica de metano na alimentação do reator em L.h⁻¹, W_{cat} é a massa do catalisador em kg e V_m é o volume molar de um gás ideal em condições padrão de temperatura e pressão em L.mol⁻¹ (22,4 L.mol⁻¹). A equação é dividida por 2 de acordo com a estequiometria da reação onde 2 mols de metano produzem 1 mol de composto C2, seja ele etano ou eteno.

Na Figura 46 são apresentados os valores calculados de produtividade molar a C2 e, baseado nesses resultados, o catalisador LS10TM500 apresentou o melhor desempenho na reação de AOM, seguido dos catalisadores LTM500, LS10TO e LTM250. A tendência mostra que Sr e Mg são boas opções como substituintes na reação de AOM e que um efeito sinérgico ocorre quando ambos os cátions são adicionados à estrutura.

Figura 46 – Produtividade a C2 dos catalisadores na reação de AOM. Condições reacionais: $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3,5$, $\text{GHSV} = 30000\text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $t = 5\text{ h}$.



Fonte: Autoria própria

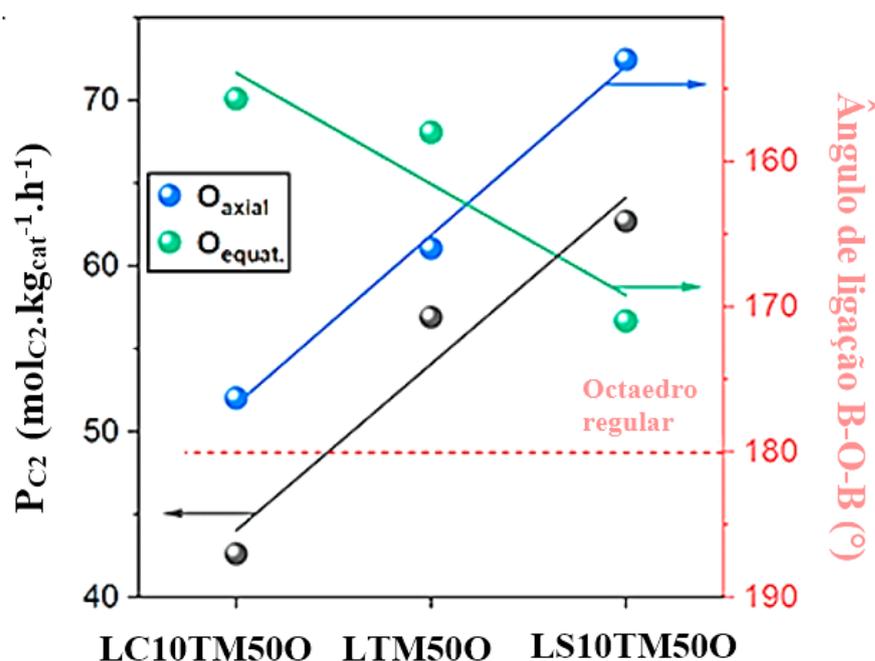
O melhor desempenho catalítico do LS10TM500 pode estar associado à diversos fatores. A redutibilidade e mobilidade de oxigênio também tem sido muito apontada como fatores influentes para a seletividade a C2 na reação de AOM. De fato, melhores resultados foram obtidos para o catalisador LS10TM500 comparado aos catalisadores LTM500 e LC10TM500. A análise de DTP-O₂ também indicou uma maior contribuição de oxigênios da rede para o catalisador LS10TM500 em comparação aos demais. Esse oxigênio tem sido muito apontado na literatura como o principal sítio ativo para mecanismos reacionais mais seletivos (KIM et al., 2017; XU et al., 2019).

Além disso, deve-se considerar a variação no poder polarizante dos cátions da rede com a inserção do Sr e Mg. Dado que o Ti^{4+} tem um raio iônico menor que o do Mg^{2+} (0,605 Å e 0,720 Å, respectivamente), pode-se concluir que a inserção de Mg, parcialmente substituindo o Ti, diminuiu o poder de polarização das ligações dos catalisadores com Mg na composição. Já com relação às substituições no sítio A, há um aumento do poder polarizante com a inserção do Ce em comparação ao Sr. Como o Sr^{2+} apresenta raio iônico maior que o Ce^{3+} e Ce^{4+} (1,44, 1,34 e 1,14 Å, respectivamente), pode-se concluir que o Ce apresenta maior poder polarizante que o Sr e sua inserção resulta em uma ligação mais forte entre metal e oxigênio. Variações nessas

propriedades foram investigadas nas análises de Raman e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Foram observadas maiores variações nessas propriedades após a inserção do Mg na rede em comparação às outras substituições.

Correlações entre a produtividade a C2 e variações no ângulo de ligação B-O-B, obtidas por meio do software Vesta (MOMMA; IZUMI, 2011), dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500 são apresentadas na Figura 47. Variações nos ângulos de ligação foram subdivididas conforme o oxigênio considerado para o cálculo, diferenciando o oxigênio axial do equatorial. A produtividade a C2 segue a ordem LS10TM500 > LTM500 > LC10TM500, tal qual diminui o ângulo de ligação B-O-B dos oxigênios axiais, sendo o contrário do observado para os oxigênios equatoriais. A variação oposta dos dois parâmetros são indícios da alteração dos parâmetros de rede do sistema em busca de equilíbrio após a inserção de um cátion substituinte a rede. Enquanto a inserção do Ce resultou em uma ligação B-O-B mais tensionada em relação aos oxigênios equatoriais, a inserção do Sr gerou maior tensão na ligação B-O-B dos oxigênios axiais.

Figura 47 – Correlação entre produtividade a C2 e ângulo de ligação B-O-B referentes aos oxigênios axiais e equatoriais dos catalisadores LTM500, LC10TM500 e LS10TM500.



Fonte: Autoria própria

Sun e colaboradores (2018) estudaram a correlação entre a distorção da ligação O-B-O e sua redutibilidade e como isso afeta a atividade de catalisadores do tipo perovskita em reações

de redução do oxigênio. No seu trabalho, os autores variaram os substituintes no sítio A para distorcerem a ligação B-O e a menor sobreposição dos orbitais eletrônicos desses dois átomos resultaram em uma ligação com menor covalência. Como uma menor covalência pode favorecer a reação de AOM, maiores distorções na ligação B-O-B parecem favoráveis. Assim, os oxigênios axiais teriam maior correlação com os resultados catalíticos que os oxigênios equatoriais e a diminuição do ângulo de ligação desses oxigênios levou a um melhor desempenho catalítico.

A Tabela 22 apresenta a comparação entre o desempenho catalítico do LS10TM500 e de outras perovskitas utilizadas como catalisadores para o AOM na literatura. Resultado similar ao encontrado para o catalisador LTO é observado na literatura no trabalho de Xu e colaboradores (2019). Nesse trabalho o catalisador $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ apresentou 6% de rendimento a C2 comparado aos 8,4% encontrado no presente estudo para o mesmo óxido. Diferentes métodos de síntese foram empregados em diferentes trabalhos para estudar os catalisadores LaAlO_3 . A maioria dos trabalhos apresentou conversão do metano próxima a 30% e seletividade a C2 em torno de 40%. Maiores valores de seletividade a C2 foram obtidos nos trabalhos de Ivanov et al. (2014) e Xu et al. (2021), porém dentre os catalisadores do tipo perovskita com La na composição, o catalisador LS10TM500 apresentou a maior seletividade a C2.

Tabela 22 – Desempenho do LS10TM500 e de outras estruturas perovskitas utilizadas como catalisadores do AOM.

Catalisadores	X_{CH4} (%)	Sc₂ (%)	C₂H₄/ C₂H₆	GHSV (h⁻¹)	T (°C)	CH₄/ O₂	S_{BET} (m².g⁻¹)
LS10TM500 ^a	25,4	48,9	1,6	30000 ^l	800	3,5	13,0
La ₂ Ti ₂ O ₇ ^b	18	32	0,5	18000 ^l	800	4	16,3
LaAlO ₃ ^c	24	44	0,6	10000	800	4	3,0
LaFeO ₃ ^c	18	19	1,4	10000	800	4	3,0
LaNiO ₃ ^c	14	2	3	10000	700	4	3,3
BaSrTiO ₃ ^d	47	29,5	-	6000	800	2	4,4
MgBaSrTiO ₃ ^d	46,5	43	-	6000	800	2	0,9
SrTiO ₃ ^e	15	62,6	2	151200	850	4	1,5
SrTi _{0,9} Mg _{0,1} O ₃ ^e	24	64	1,3	151200	850	4	3,2
LaAlO ₃ ^{f,g}	30	40	1,7	10000	775	3	-
LaAlO ₃ ^{f,h}	30	31	1,2	10000	775	3	12,3
CaZnO ₃ ⁱ	29,6	46,8	-	10000	775	3	7,1
LaAlO ₃ ⁱ	31,0	44,7	-	10000	775	3	7,4
LaGaO ₃ ⁱ	31,8	39,8	-	10000	775	3	4,4
LaInO ₃ ⁱ	28,2	41,8	-	10000	775	3	11,3
Sm ₂ Zr ₂ O ₇ ^j	16,7	21,7	0,3	18000 ^l	750	4	8,3
7,6%Sr/Sm ₂ Zr ₂ O ₇ ^j	39,1	47,0	1,1	18000 ^l	750	4	5,1
BaSnO ₃ ^k	28,4	49,3	1,6	18000 ^l	800	4	1,9
BaBr ₂ :BaSnO ₃ = 3:7 ^k	34,4	68,6	5,0	18000 ^l	800	4	0,9

a. Preparado nesse trabalho; b. (XU et al., 2019); c. (KIM et al., 2017); d. (FAKHROUEIAN; FARZANEH; AFROOKHTEH, 2008); e. (IVANOV et al., 2014); f. (SIM et al., 2020b); g. Sintetizado via método citrato; h. sintetizado via síntese em estado sólido e calcinado a 950 °C; i. (SIM et al., 2020a); j. (HAO et al., 2021); k. (XU et al., 2021); l. mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹

Fonte: Autoria própria

5.2.2 Desempenho catalítico dos óxidos metálicos puros (La, Ti, Mg, Ce e Sr)

A Tabela 23 apresenta o desempenho catalítico dos óxidos puros dos elementos La, Ti, Mg, Sr e Ce na reação de acoplamento oxidativo do metano, assim como as suas respectivas áreas específicas de superfície. A metodologia de síntese, assim como as análises de difração

de raios X dessas amostras são apresentadas no Apêndice C. As reações foram realizadas a 800 °C, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3,5$, $\text{GHSV} = 30000 \text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, durante aproximadamente 5 h. Os resultados são expressos na forma de conversão de metano (X_{CH_4} %), seletividade em C2 (S_{C_2} %), seletividade em CO_x (S_{CO_x} %), razão de $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ formado, assim como de CO/CO_2 formado. Valores de seletividade não somam 100% devido a formação de outros subprodutos não detectados, como hidrocarbonetos C_3+ , metanol, formaldeído e coque. O desempenho catalítico desses materiais ao longo do tempo pode ser conferido no Apêndice B.

Tabela 23 – Área específica de superfície e atividade catalítica dos óxidos puros na reação de acoplamento oxidativo do metano.

Catal.	$S_{\text{área}}$ ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	X_{CH_4} (%)	S_{C_2} (%)	S_{CO_x} (%)	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$	CO/CO_2
La_2O_3	17	$23,7 \pm 0,5$	$34,5 \pm 1,9$	$57,9 \pm 0,6$	$1,21 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,02$
TiO_2	1	$15,0 \pm 0,3$	$11,8 \pm 0,5$	$37,5 \pm 1,4$	$0,76 \pm 0,04$	$2,46 \pm 0,04$
CeO_2	2	$23,7 \pm 1,1$	$16,6 \pm 1,2$	$77,8 \pm 1,8$	$1,08 \pm 0,04$	$0,13 \pm 0,04$
SrO	4	$19,2 \pm 0,5$	$44,4 \pm 0,8$	$50,9 \pm 1,0$	$2,49 \pm 0,06$	$2,11 \pm 0,06$
MgO	39	$10,2 \pm 0,5$	$28,4 \pm 0,8$	$43,8 \pm 2,6$	$0,90 \pm 0,06$	$2,89 \pm 0,26$

Condições reacionais: $T = 800 \text{ °C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3,5$, $\text{GHSV} = 30000 \text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $t = 5 \text{ h}$

Fonte: Autoria própria

Todos os catalisadores testados apresentaram completa conversão do O_2 . Em relação à conversão do metano, a Tabela 23 mostra um aumento segundo a ordem $\text{Mg} < \text{Ti} < \text{Sr} < \text{Ce} = \text{La}$. Valores similares aos dos óxidos de lantanídeos (La_2O_3 e CeO_2) foram apresentados pelos óxidos de perovskita estudados que possuem La (sem substituintes) no sítio A (entre 21 e 25% nas amostras LTO, LTM250 e LTM500 – Tabela 21). Assim, pode-se inferir que a presença de elementos dessa família favorece a ativação do metano. Uma explicação para o aumento da conversão do metano em amostras contendo La foi proposta em alguns artigos na literatura (AL-FATESH et al., 2014; LI et al., 2018). Segundo esses estudos, conforme o CO_2 é formado como subproduto da reação, ele pode ser adsorvido e reagir com o La na superfície, formando a espécie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Essa estrutura tem sido correlacionada com o aumento da conversão do metano através da diminuição da energia necessária para a quebra da ligação C-H (AL-FATESH et al., 2014; LI et al., 2018).

Com relação à seletividade a C2 e a razão $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, melhores resultados foram obtidos para os óxidos de La_2O_3 e SrO . O óxido de estrôncio ainda apresentou seletividade a C2 cerca

de 10% maior e mais que o dobro da razão C_2H_4/C_2H_6 em comparação ao óxido de lantânio. Assim, a área específica de superfície dos óxidos de La e Mg, maior que a dos demais catalisadores, não foi um parâmetro determinante para a obtenção de melhores desempenhos catalíticos, obtendo resultados inferiores ao do SrO com $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Observa-se também que os óxidos de lantanídeos (La_2O_3 e CeO_2) formaram maiores quantidades de CO_2 como subprodutos do que de CO, devido à baixa razão CO/CO_2 apresentada em comparação aos outros óxidos estudados. Isso pode ser explicado devido a característica desses elementos de favorecer a oxidação do coque formado durante a reação através de um mecanismo de formação de carbonatos e consequente dissociação do CO_2 em fase gasosa (AL-FATESH et al., 2014; LI et al., 2018). Outra evidência dessa formação e consumo de coque é a diferença entre a somatória das seletividades a C2 e CO_x para os catalisadores testados, sendo 92,4%, 49,3%, 94,4%, 95,3% e 72,2% para La_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , SrO e MgO, respectivamente. Esses resultados evidenciam maior formação de coque (além de outros subprodutos não identificados), nos catalisadores de Ti e Mg, sem que ocorresse a regeneração do sítio ativo. Isso também pode justificar a menor conversão de metano observada para esses materiais.

5.2.3 Otimização dos parâmetros reacionais

Nas seções anteriores foram avaliados os desempenhos dos catalisadores óxidos do tipo perovskita, substituído em cada sítio (A e B) e em ambos os sítios concomitantemente, aplicados à reação de acoplamento oxidativo do metano (AOM). Pelos resultados dos ensaios catalíticos, levando-se em consideração a melhor seletividade a C2 encontrada e a maior produtividade a C2, o catalisador LS10TM500 foi selecionado como um catalisador promissor para ser utilizado em testes posteriores de otimização do processo de AOM. Esses testes focaram nos efeitos oriundos da variação dos parâmetros reacionais: razão entre metano e oxidante alimentado (CH_4/Oxid), porcentagem de N_2O alimentado em relação à quantidade total de oxidante ($\text{N}_2\text{O} + \text{ar sintético}$) e temperatura de reação. Para o cálculo do primeiro fator foi considerando a estequiometria entre carbono e oxigênio (1:2:1 para CH_4 , O_2 e N_2O , respectivamente) e para o segundo fator a estequiometria do oxigênio (2:1 para O_2 e N_2O , respectivamente).

A seletividade a C2 foi utilizada como resposta para a análise estatística. Dessa forma, definiu-se a matriz de experimentos pelo planejamento escolhido (planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central) empregando-se o software Chemoface versão 1.6.1 (NUNES

et al., 2012). A matriz foi composta por 11 ensaios, em duplicata, que se encontram na Tabela 24, assim como os resultados de seletividade em C2.

Tabela 24 – Matriz de experimentos definidos pela metodologia escolhida (planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central) e resultados de seletividade a C2 (%) em duplicata.

Ensaio	CH₄/Oxid (X1)	N₂O (%) (X2)	Temperatura (°C) (X3)	Seletividade C2 (%) (R1)	Seletividade C2 (%) (R2)
1	-	-	-	34,3	34,2
2	-	-	+	16,1	14,7
3	+	-	-	44,2	44,4
4	+	-	+	17,9	16,1
5	-	+	-	57,9	58,1
6	-	+	+	30,8	29,5
7	+	+	-	71,3	71,5
8	+	+	+	32,7	30,5
9	0	0	0	41,4	42,2
10	0	0	0	41,8	42,2
11	0	0	0	41,7	41,5

Fonte: Autoria própria

A Tabela 25 apresenta resultados adicionais dos ensaios realizados, como a conversão de metano (X_{CH_4} %), conversão de oxigênio (X_{O_2} %), conversão de óxido nítrico (X_{N_2O} %), seletividade em CO_x (S_{CO_x} %), razão de C_2H_4/C_2 formado, assim como de CO/CO_2 formado. Os resultados apresentados na Tabela 25 foram calculados determinando a média dos resultados dos ensaios realizados na mesma condição reacional (já que as análises foram feitas em duplicatas). Lembrando que os valores de seletividade não somam 100% devido a formação de outros subprodutos não detectados, como hidrocarbonetos C_3+ , metanol, formaldeído e coque.

Tabela 25 – Desempenho catalítico do LS10TM500 nos experimentos propostos pela otimização quimiométrica.

Ensaio	X _{CH4} (%)	X _{O2} (%)	X _{N2O} (%)	S _{C2} (%)	S _{COx} (%)	C ₂ H ₄ /C ₂	CO/CO ₂
1	36,1	96,9	-	34,2	62,4	0,57	0,23
2	37,6	100	-	15,4	69,6	1,00	0,46
3	13,2	100	-	44,3	52,2	0,27	0,37
4	20,1	100	-	17,0	57,1	1,00	2,41
5	25,2	-	62,2	58,0	30,7	0,49	0,31
6	27,3	-	100	30,1	65,0	0,80	0,37
7	12,3	-	70,7	71,4	26,1	0,38	0,29
8	14,5	-	100	31,6	46,3	0,78	0,79
9, 10 e 11	34,4	100,0	99,5	41,9	55,9	0,66	0,16

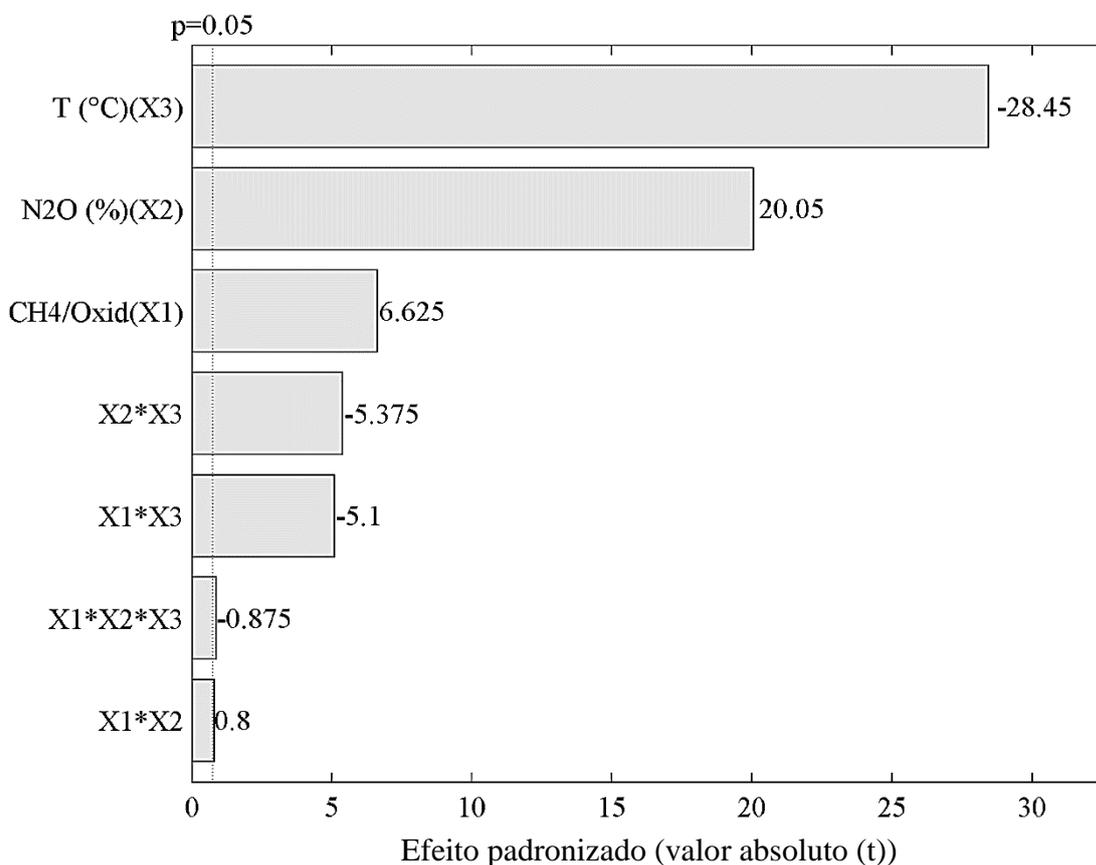
Fonte: Autoria própria

Em uma análise geral dos dados apresentados nas Tabelas 24 e 25, dentre os 11 experimentos realizados, verifica-se que todos os parâmetros variaram significativamente com a modificação das condições reacionais. Em especial, nota-se que os resultados de seletividade a C₂ variou de 14,7 a 71,5%, comparando os resultados do ensaio 2 e 7. A partir dos resultados dos testes determinados pela matriz experimental, foram calculados os efeitos principais e de interação entre os parâmetros e foi realizado o teste de significância para verificar qual variável apresentou influência significativa e seu grau de importância. O teste foi realizado por meio do gráfico de Pareto, apresentado na Figura 48.

Analisando a Figura 48 verifica-se que todos os fatores analisados, assim como os efeitos de interação entre os fatores, foram significativos ($p < 0,05$). A influência dos fatores seguiu a ordem: temperatura (°C) (X₃) > porcentagem de N₂O como oxidante da reação (%) (X₂) > razão entre metano e oxidante alimentado (X₁), seguido dos efeitos de interação.

O efeito principal da temperatura é cerca de 1,4 e 4,3 vezes maior que o da porcentagem de N₂O como oxidante da reação e da razão entre metano e oxidante alimentado, respectivamente. Apresenta efeito negativo (antagônico), o que significa que, dentro do intervalo investigado (entre 700 °C e 900 °C), o aumento da temperatura desfavorece a seletividade a C₂.

Figura 48 – Gráfico de Pareto para a seletividade a C₂, variando razão entre metano e oxidante alimentado (X₁ = CH₄/Oxid), porcentagem de N₂O alimentado em relação a quantidade total de oxidante (X₂ = N₂O (%)) e temperatura de reação (X₃ = T (°C)), com 95% de confiança.



Fonte: Autoria própria

Uma explicação provável para esse efeito pode ser atribuída à característica termodinâmica da reação. Isso porque os processos de formação de compostos C₂ (etano e eteno) a partir do metano são exotérmicos, conforme apresentado nas Reações 1 – 3. Porém, como é conhecido, pela lei geral da termodinâmica, o aumento da temperatura favorece caminhos reacionais endotérmicos, como é o caso das reações de reforma do metano, como apresentado nas Reações 15 e 16 (VARMA et al., 2016).

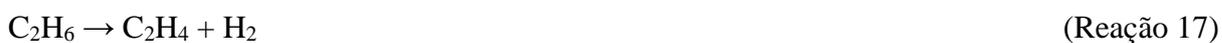


Um indicativo do favorecimento da formação de gás de síntese com o aumento da temperatura pode ser observado na Tabela 25. Comparando os ensaios catalíticos realizados, levando em consideração apenas a mudança da temperatura e mantendo os outros parâmetros

constantes (comparando ensaio 1 com 2, 3 com 4 e assim por diante), o acréscimo de temperatura aumentou tanto a seletividade a CO_x quanto a razão CO/CO₂ formado. Isso indica que, com o aumento da temperatura, a formação de CO apresentou maior influência para a diminuição da seletividade a C₂ que o CO₂.

A partir da Tabela 25, também é possível observar que, com o aumento da temperatura, houve um aumento da conversão do metano. Isso acontece devido ao aumento da energia disponível para a quebra da ligação C-H, e assim, mais metano é ativado e convertido nos produtos da reação. Conclusão similar pode ser feita para o aumento da conversão do O₂ e N₂O. Segundo o mecanismo da reação do AOM (TAKANABE, 2012), após a conversão do metano e conseqüente formação de água, há a formação de uma vacância de oxigênio na superfície. Então, o oxidante utilizado (O₂, N₂O ou uma combinação de ambos) regenera o sítio para um novo ciclo de ativação do metano (TAKANABE, 2012).

Além disso, observa-se que, com o aumento da temperatura, a razão C₂H₄/C₂ aumenta consideravelmente, atingindo 100% de seletividade a eteno em algumas condições (Tabela 25 – ensaio 2 e 4). Isso ocorre devido a reação de acoplamento desidrogenativo do etano, isso é, uma rota paralela que pode ocorrer no mesmo reator que a reação de AOM, que converte o C₂H₆ em C₂H₄ por meio de uma rota desidrogenativa em fase gasosa. Entretanto, sua contribuição é mais significativa em temperaturas mais elevadas, porque sua condição otimizada é aproximadamente 50° a 100°C acima da temperatura ótima para a reação de AOM (MUNIZ, 2007). O mecanismo dessa reação leva a formação do eteno a partir do etano através da liberação de H₂ ao invés de água, como observado na Reação 17 (MUNIZ, 2007). O acoplamento desidrogenativo do etano é um bom complemento para o AOM em aplicações industriais, uma vez que promove uma maior seletividade para o C₂H₄ e reduz o investimento para sua purificação (PENTEADO et al., 2018).



A segunda variável mais influente na reação de acoplamento oxidativo do metano para a obtenção de compostos C₂ foi a porcentagem de N₂O alimentado como oxidante da reação. Apresenta efeito positivo (sinérgico), o que significa que o aumento da quantidade relativa de N₂O como oxidante favorece a seletividade a C₂.

O desempenho superior utilizando o N₂O pode ser explicado por sua função para a formação de superfícies de oxigênio mais seletivas aos compostos C₂ comparado ao O₂. Enquanto o O₂ favorece a formação de espécies de oxigênio eletrofílicas (ex: O₂⁻ e O₂²⁻), o N₂O pode fornecer apenas um átomo do O para a reoxidação da superfície do catalisador, formando

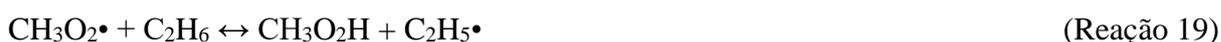
espécies monoatômicas (ex: O^- e O^{2-}) (LANGFELD et al., 2012; FERREIRA et al., 2017; ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021). Na reação de AOM, as espécies biatômicas de oxigênio favorecem a combustão dos hidrocarbonetos adsorvidos sobre eles, enquanto as espécies monoatômicas apresentam maior mobilidade e convertem CH_4 em C_2H_6 e C_2H_4 de forma mais seletiva (LANGFELD et al., 2012; FERREIRA et al., 2017). A formação de espécies monoatômicas é facilitada para o N_2O em comparação ao O_2 uma vez que a energia de ligação O-N é muito menor ($167,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que a energia de ligação O-O no O_2 ($498,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (LIU et al., 2010).

Além disso, a decomposição do N_2O é conhecida por ser fortemente inibida pela formação das espécies monoatômicas da superfície do catalisador (LIU et al., 2010). Assim, se essas espécies não forem consumidas rapidamente, a decomposição do N_2O é autocontrolada. Ou seja, essas espécies de oxigênio formadas a partir desse oxidante atuam como catalisadores para a formação do radical metil, assim como evitam a formação de espécies de oxigênio gasoso por meio da decomposição do N_2O (LIU et al., 2010). Portanto, o melhor desempenho do N_2O como oxidante também está correlacionado à supressão da formação de espécies metil-peróxido em função da ausência de O_2 em fase gasosa. Esses radicais são os precursores para formação do CO_2 por meio da rota homogênea do AOM (sem participação do catalisador) (LIU et al., 2010).

A partir da Tabela 25, comparando os ensaios catalíticos realizados levando em consideração apenas a mudança na porcentagem de N_2O usado como oxidante e mantendo os outros parâmetros constantes (comparando ensaio 1 com 5, 2 com 6, 3 com 7 e 4 com 8), pode-se observar que o uso do N_2O como oxidante resultou em uma queda da conversão do metano comparativamente ao O_2 . Estudos de cinética da reação de AOM utilizando O_2 e N_2O como oxidantes podem ser a chave para compreender esses resultados. Na reação de AOM tradicional (utilizando O_2), a etapa de quebra da ligação C-H é a etapa limitante para a velocidade da reação, independente da concentração de O_2 (ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021). Por outro lado, Yamamoto e colaboradores (1993) mediram a cinética da reação de AOM, utilizando N_2O , e concluíram que era dependente da pressão parcial do oxidante utilizada. Isso porque a etapa de decomposição do N_2O é lenta na superfície de óxidos comparado ao O_2 (ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021), o que pode explicar a diferença observada na conversão do metano com a modificação do oxidante.

Finalmente, observa-se que a razão C_2H_4/C_2 diminui utilizando o N_2O como oxidante. Isso pode acontecer porque, sem O_2 disponível em fase gasosa, há a supressão da formação do radical etila, que é um intermediário para a formação do eteno (LUNSFORD, 1995). Algumas

das possíveis interações entre radicais metilas e outros intermediários com o O₂ em fase gasosa são apresentados nas Reações 18 – 20 (MUNIZ, 2007), em complemento às Reações 5 – 10 (ativação do metano por rota homogênea). Tais reações não ocorrem quando N₂O é utilizado como oxidante da reação.



A terceira variável mais influente na reação de AOM com relação a seletividade a C₂ foi a razão entre metano e oxidante empregado. Essa variável, assim como a anterior, apresentou efeito positivo (sinérgico), o que implica que diminuir a quantidade de oxidante empregado, em relação à quantidade de metano no reator, favorece a seletividade a C₂.

Nas Tabelas 24 e 25, comparando os ensaios catalíticos realizados levando em consideração apenas a mudança nesse parâmetro e mantendo os outros constantes (comparando ensaio 1 com 3, 2 com 4, 5 com 7 e 6 com 8), observa-se o aumento da seletividade a C₂ com a diminuição da quantidade de oxidante alimentado. Isso ocorre porque, com a limitação de oxidante no meio reacional, sua atividade torna-se mais restrita na regeneração dos sítios ativos do catalisador, sobrando pouco oxigênio para outras etapas reacionais. Além desse fator, tem-se uma questão estequiométrica, uma vez que as reações para formação de etano e de eteno demandam menos oxigênio que as reações para formação de CO e CO₂, como pode ser observado nas Reações 21 e 22 (SCHWACH; PAN; BAO, 2017), em comparação às Reações 1 – 3. Essas observações foram realizadas para meios reacionais que utilizam o O₂, mas podem ser extrapoladas para o N₂O.



Os dados da Tabela 25 também mostram que, conforme a quantidade de oxidante alimentado é diminuída, a conversão de metano também decresce. Isso era esperado, uma vez que o oxidante atua na regeneração do catalisador para a ativação do metano gerando os sítios ativos para clivagem da ligação C-H (GAMBO et al., 2018). Além disso, pode-se observar que há uma diminuição na razão C₂H₄/C₂ produzida. A explicação para essa diminuição é similar à observada para a variação na quantidade de N₂O como oxidante, devido a menor disponibilidade de O₂ em fase gasosa.

Quanto aos efeitos de interação entre os fatores, com exceção do efeito entre a porcentagem de N₂O como oxidante e a razão de CH₄/Oxid alimentado (X1*X2), foram todos antagonicos. Esse resultado confirma a influência da temperatura para a seletividade a C2, conforme observado na Figura 48. Isso porque, toda vez que a temperatura está sendo variada é observado um efeito negativo na seletividade a C2, tanto como fator isolado, quanto como um efeito de interação.

Por fim, foi empregada a metodologia de superfície de resposta para que fossem observados os pontos otimizados de seletividade a C2. Os resultados são apresentados na Figura 49. As superfícies de resposta foram construídas utilizando o modelo linear de interação e os resultados da análise de variância (ANOVA) estão apresentados na Tabela 26. São mostrados os valores de p (devem ser menores que 0,05) e valores de R² condizentes com ajuste estatisticamente significativo ao modelo proposto. O valor de R² confirma que mais de 98,48% da variação na seletividade a C2, em virtude da alteração nos parâmetros, pode ser explicada por esse modelo ajustado aos dados experimentais. Isso possibilita a previsão de resultados experimentais não testados e encontrar pontos que representem otimização das respostas.

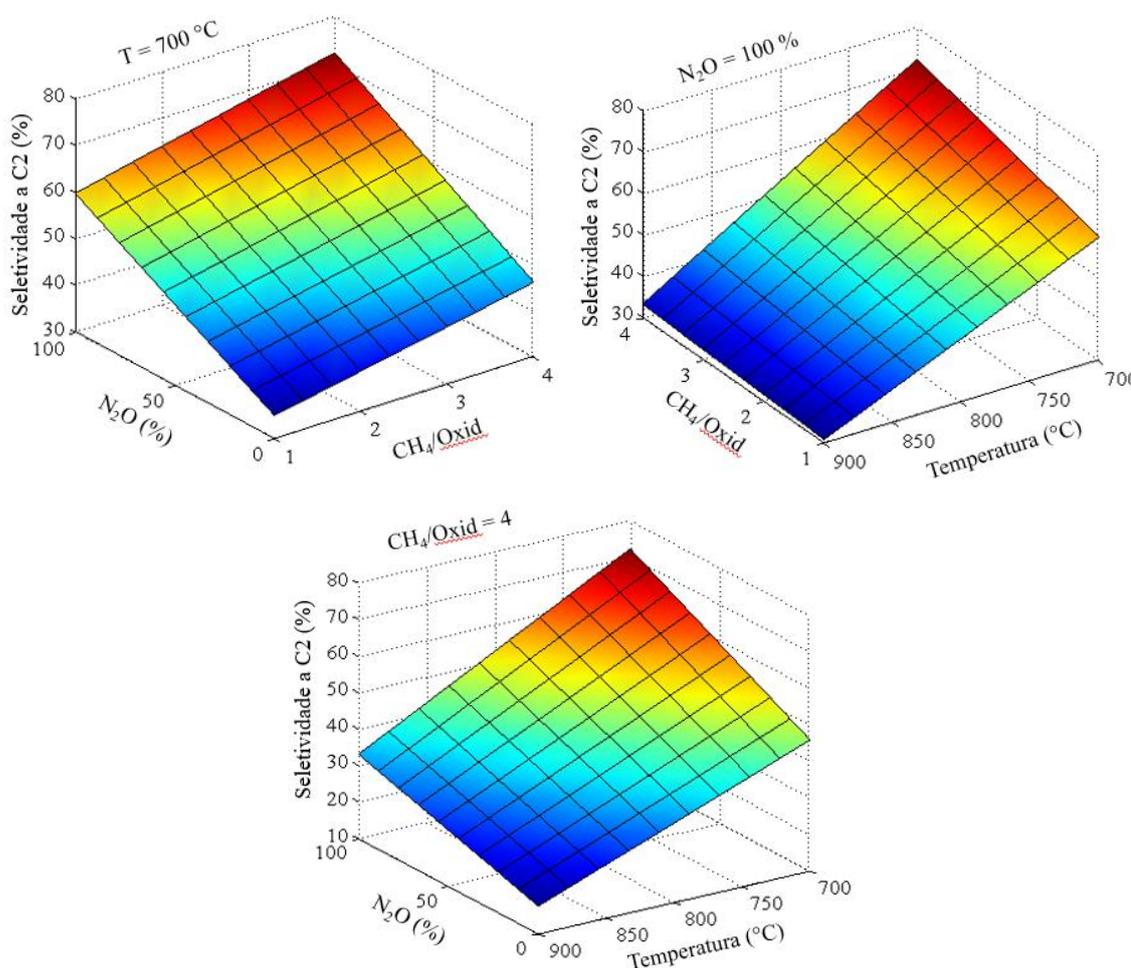
Tabela 26 – Análise de variância (ANOVA) para um planejamento fatorial completo 2³ com ponto central para otimizar a seletividade a C2 na reação de AOM.

	SS^a	DF^b	MS^c	F	P
Regressão	5,2433 x 10 ⁻³	6	873,8908	162,4213	8,8995 x 10 ⁻¹³
Residual	80,7059	15	5,3804		
Falta de ajuste	74,1959	2	37,0980	74,0819	7,8233 x 10 ⁻⁸
Erro puro	6,5100	13	0,5008		
Total	5,3241 x 10 ³	21			
R ²	0,9848				

a. SS = Soma dos quadrados; b. DF = Graus de liberdade; c. MS = Valor eficaz,

Fonte: Autoria própria

Figura 49 – Superfície de resposta para otimizar a seletividade a C2, variando razão entre metano e oxidante alimentado, porcentagem de N₂O alimentado em relação a quantidade total de oxidante e temperatura de reação.



Fonte: Autoria própria

A partir da análise das superfícies de respostas, foi possível observar que o ponto com melhor resultado para seletividade a C2 está localizado na extremidade dos fatores escolhidos. Dessa maneira, seria ideal a expansão do estudo quimiométrico utilizando pontos axiais para garantir que a melhor condição reacional pudesse ser encontrada. Entretanto, devido ao fator X2 (N₂O (%)) não poder ser expandido, os experimentos foram encerrados. E é por isso que, a melhor condição encontrada foi similar ao experimento realizado no ensaio 7, ou seja, com CH₄/Oxid = 4, N₂O = 100 % e T = 700 °C como a melhor combinação reacional com média de 71,4 % de seletividade a C2.

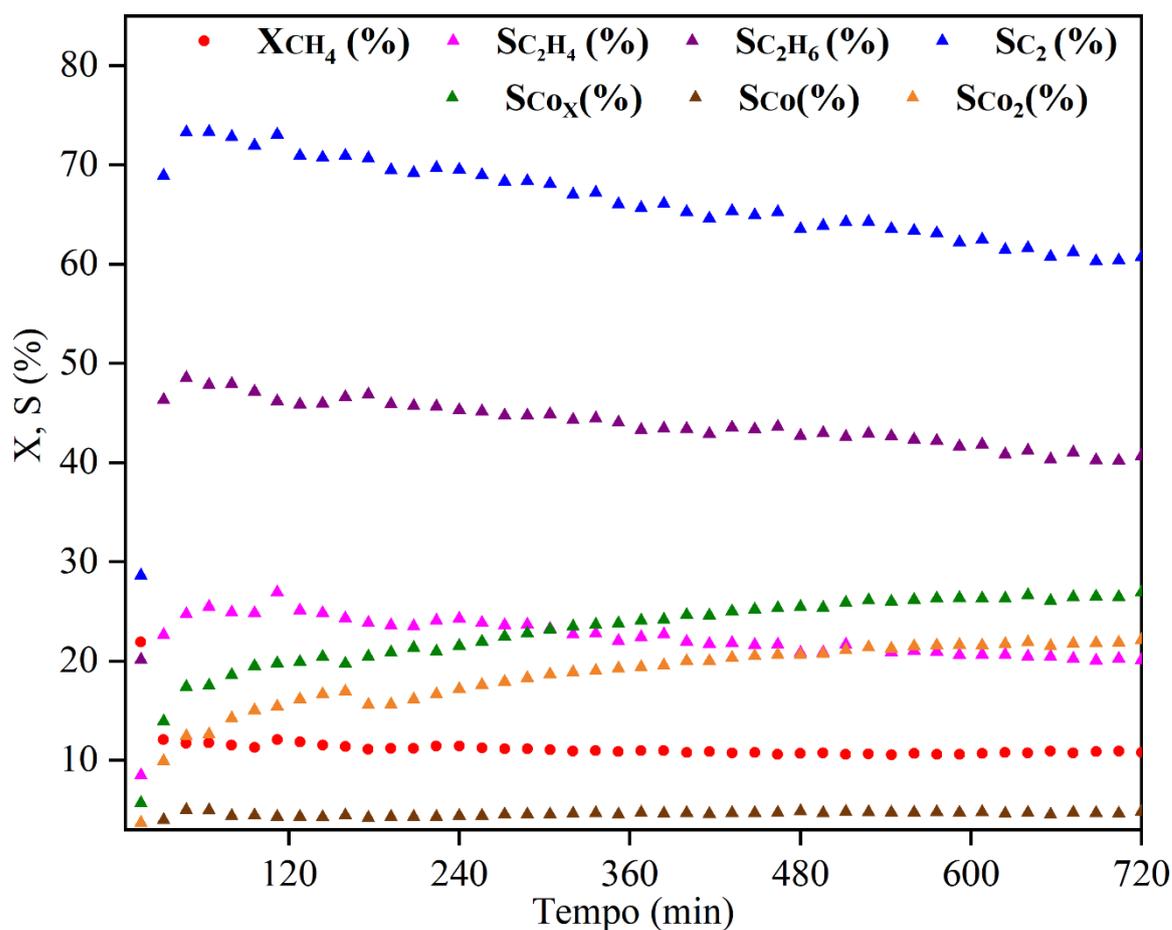
Por outro lado, através do estudo quimiométrico foi possível obter, contrariamente ao esperado, um resultado mais promissor de seletividade a C2 na reação de AOM em 700 °C do que em 800 °C, sendo essa última uma temperatura mais comumente empregada para essa

reação. Uma diminuição de 100 °C apresenta grande vantagem industrial, sendo a elevada temperatura de reação um dos empecilhos com relação ao custo envolvido para sua empregabilidade.

5.2.4 Estabilidade e caracterizações pós-reação

A condição reacional otimizada ($\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O} = 4$, $\text{GHSV} = 30000 \text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $T = 700$ °C) foi reproduzida para a amostra LS10TM500 em um teste catalítico de 12 h, para avaliar a estabilidade do catalisador ao longo desse tempo e os resultados são apresentados na Figura 50.

Figura 50 – Conversão de metano (X_{CH_4}), seletividade em CO_x (S_{CO_x}), seletividade em CO (S_{CO}), seletividade em CO_2 (S_{CO_2}), seletividade em eteno ($S_{\text{C}_2\text{H}_4}$), seletividade em etano ($S_{\text{C}_2\text{H}_6}$) e seletividade em C2 (S_{C_2}) na reação de AOM sobre o catalisador LS10TM500. Condições reacionais: $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O} = 4$, $\text{GHSV} = 30000 \text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, $T = 700$ °C e $t = 12$ h.

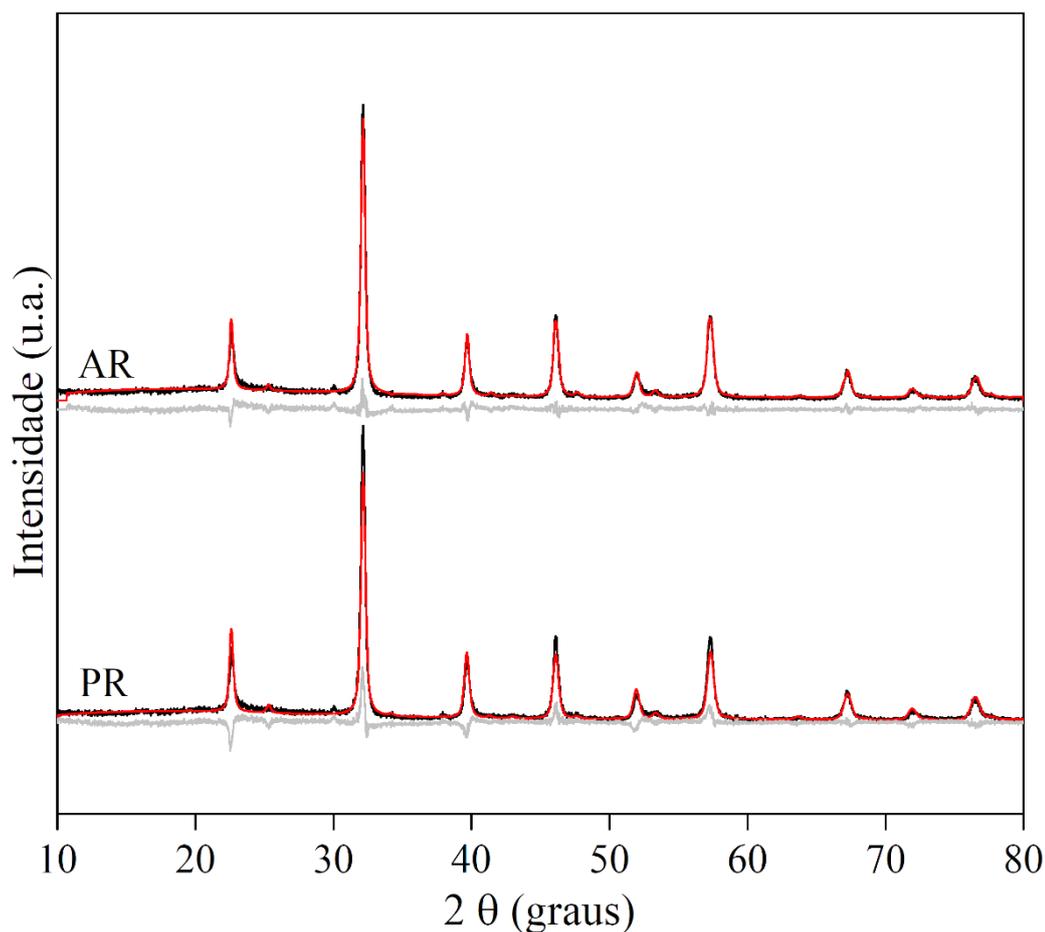


Fonte: Autoria própria

De maneira geral, o catalisador apresentou alta estabilidade, sem perdas consideráveis de atividade. Durante todo o tempo de análise a conversão de metano apresentou-se praticamente constante (média de 11%), mesmo o catalisador estando exposto as condições reacionais com grande potencial de desativação. Quanto a seletividade, observa-se ao longo do tempo uma diminuição da seletividade aos compostos C2 e aumento da formação de compostos CO_x. No início da reação, a seletividade a C2 era de 73,3% e esse valor foi caindo lentamente ao longo do tempo, atingindo 70,7% ao final de 3 h e 60,7% ao final das 12 h de reação. Essa diminuição pode ser observada tanto em relação a seletividade a C₂H₆, quanto ao C₂H₄, indicando que o motivo que levou ao decréscimo desse parâmetro afetou ambos os produtos da reação. Por outro lado, a seletividade a CO_x era de 17,4% no início da reação, subindo para 20,4% depois de 3h e atingindo 26,9% ao final da reação. De fato, ao analisar melhor as contribuições para o aumento da formação de compostos CO_x, pode-se ressaltar que enquanto a seletividade a CO iniciou e manteve-se durante toda a reação em torno de 5%, a seletividade a CO₂ passou de 12,4% para 22,1%. Assim, a formação de CO₂ apresentou maior contribuição para diminuição da seletividade de C2.

Dentre os possíveis motivos que podem ter acarretado nesse resultado, uma modificação na fase cristalina da amostra poderia ter sido responsável pelo redirecionamento da reação para a oxidação completa do metano. Para verificar essa possibilidade foi realizado a análise de difração de raios X (DRX) da amostra LS10TM500 (Figura 51) e o seu refinamento de Rietveld (Tabela 27) antes e depois da reação (AR e PR, respectivamente). Observa-se que, a amostra manteve os padrões de difração de antes do teste catalítico, sem o aparecimento de bandas devido ao surgimento de coque e nem picos referentes aos óxidos MgO, SrO ou SrTiO₃ cristalinos segregados. Além disso, não houve variação significativa do tamanho do cristalito das amostras após 12 h de reação. Isso indica que a amostra apresentou estabilidade das fases cristalinas e esse não foi o motivo para a variação da seletividade da reação ao longo do tempo.

Figura 51 – Difratomogramas de raios X (DRX) do catalisador LS10TM500 antes (AR) e após (PR) teste catalítico de estabilidade, tratados via refinamento de Rietveld.



Fonte: Autoria própria

Tabela 27 – Tamanho médio do cristalito e parâmetros de ajuste do refinamento de Rietveld do catalisador LS10TM500 antes (AR) e após (PR) teste catalítico de estabilidade.

Catalisador	TC ^a (nm)	Rexp	Rwp	GOF
LS10TM500 AR	22,7	9,27	17,1	1,84
LS10TM500 PR	21,9	9,31	19,9	2,14

a. Tamanho médio de cristalito

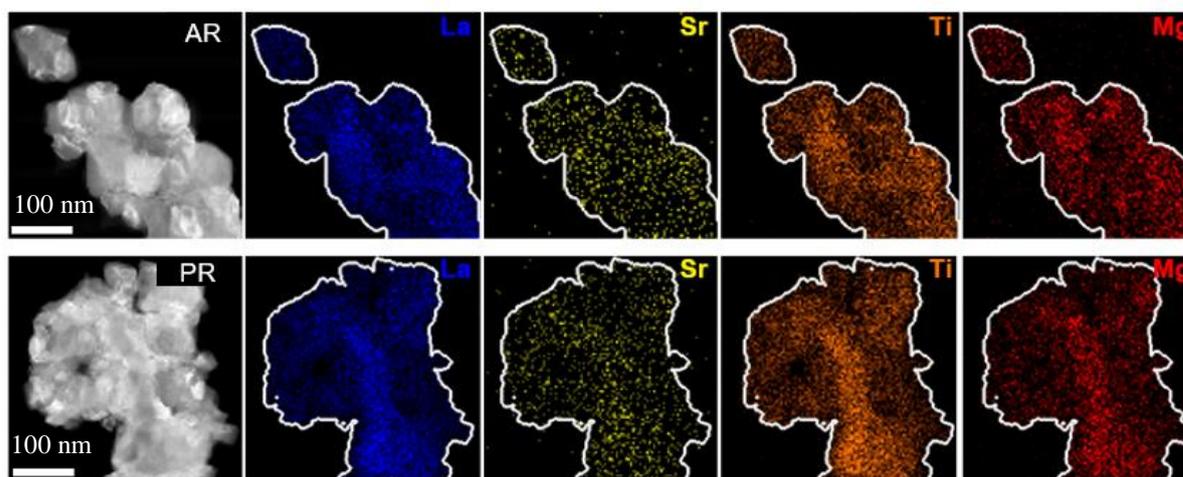
Fonte: Autoria própria

Uma outra possibilidade seria derivada de variações nas propriedades morfológicas e texturais do catalisador ao longo do tempo. Para avaliar essa mudança foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de transmissão acoplada ao detector de espectroscopia de

energia dispersiva de raios X (MET/EDX) e análises de fisissorção de N₂ pelo método BET na amostra antes e depois da reação.

Por meio da Figura 52 se pode observar que as amostras antes e depois da reação (AR e PR, respectivamente) apresentam morfologia irregular, porém com distribuição homogênea dos elementos La, Ti, Sr e Mg na rede, conforme esperado pelo método de síntese empregado (método Pechini). Este método não tem como objetivo o controle morfológico das amostras sintetizadas, porém favorece uma dispersão mais homogênea dos cátions na estrutura das amostras, e, portanto, permite uma substituição mais uniforme do Sr e do Mg, como observado. Porém, não foram observadas diferenças significativas entre as amostras, assim como também não foi detectada a presença de coque na amostra após a reação.

Figura 52 – Imagem de MET/EDX do catalisador LS10TM500 antes (AR) e depois (PR) da reação de AOM.

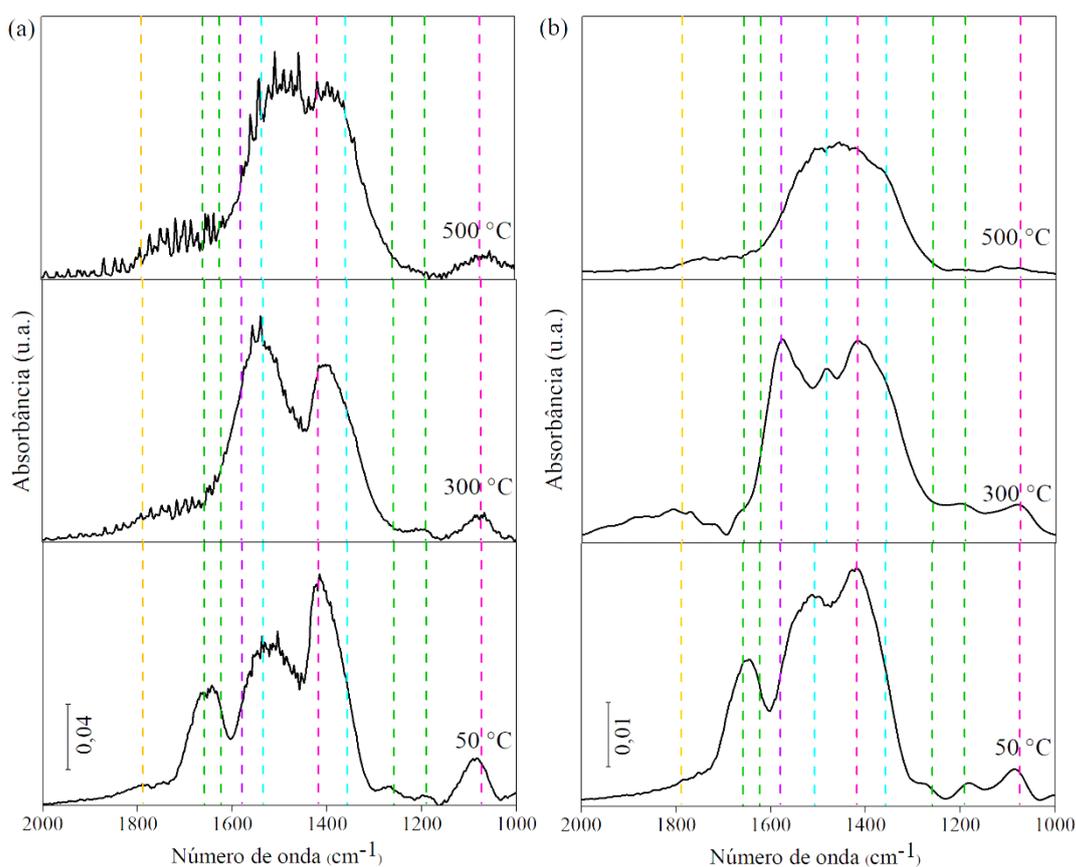


Fonte: Autoria própria

Entretanto, mudanças nas áreas específicas de superfície foram detectadas por meio da técnica de fisissorção de N₂ utilizando o método BET. A amostra LS10TM500 apresentava 13 m².g⁻¹ antes da reação, caindo para 1 m².g⁻¹ após o teste de estabilidade. Apesar de não ter afetado os valores de conversão do metano ao longo do tempo, a diminuição desse parâmetro pode ter modificado a distribuição dos sítios ativos na superfície. Entretanto, é mais provável que, outras mudanças nas propriedades de superfície tenham sido responsáveis por essas variações na seletividade da reação. Isso porque a área específica de superfície não aparenta ter tanta influência no desempenho dos catalisadores nessa reação, conforme observado em ensaios anteriores.

Para estudar a influência da basicidade, assim como verificar mudanças nas espécies de oxigênio presentes na superfície foi realizada a análise de espectroscopia na região do infravermelho *in situ* (DRIFTS) após a quimissorção de CO₂ em 50 °C, 300 °C e 500 °C (ver Figura 53). Através dos espectros obtidos pode-se estudar a natureza dos sítios ativos dos catalisadores por meio da distinção entre diferentes tipos de oxigênio na superfície. Explicações mais detalhadas sobre essa técnica podem ser consultadas no Apêndice A.

Figura 53 – Espectros na região do infravermelho *in situ* (DRIFTS) após quimissorção com CO₂ em 50 °C, 300 °C e 500 °C das amostras (a) LS10TM50O AR e (b) LS10TM50O PR. As seguintes contribuições foram identificadas nos espectros: azul - carbonato monodentado, roxo – carbonato bidentado, laranja – carbonato em ponte, verde – bicarbonato, cinza – carbonato livre.



Fonte: Autoria própria

Pela análise dos espectros obtidos foram identificadas as seguintes bandas: carbonato monodentado com estiramento simétrico (vs) em 1370 cm⁻¹ e estiramento assimétrico (vas) em 1515 cm⁻¹, carbonatos bidentados (vs) em 1315 cm⁻¹ e (vas) em 1578 cm⁻¹, carbonato em ponte

(vas) em 1722 cm^{-1} , bicarbonatos (vs) em 1420 cm^{-1} , (vas) em 1620 cm^{-1} e deformação angular da ligação O-H (vOH) em 1184 cm^{-1} . A banda em 1420 cm^{-1} ainda pode ser atribuída a espécie carbonato livre (vas), assim como a banda em 1078 cm^{-1} (vs) (SU et al., 2008; WALKER et al., 2016).

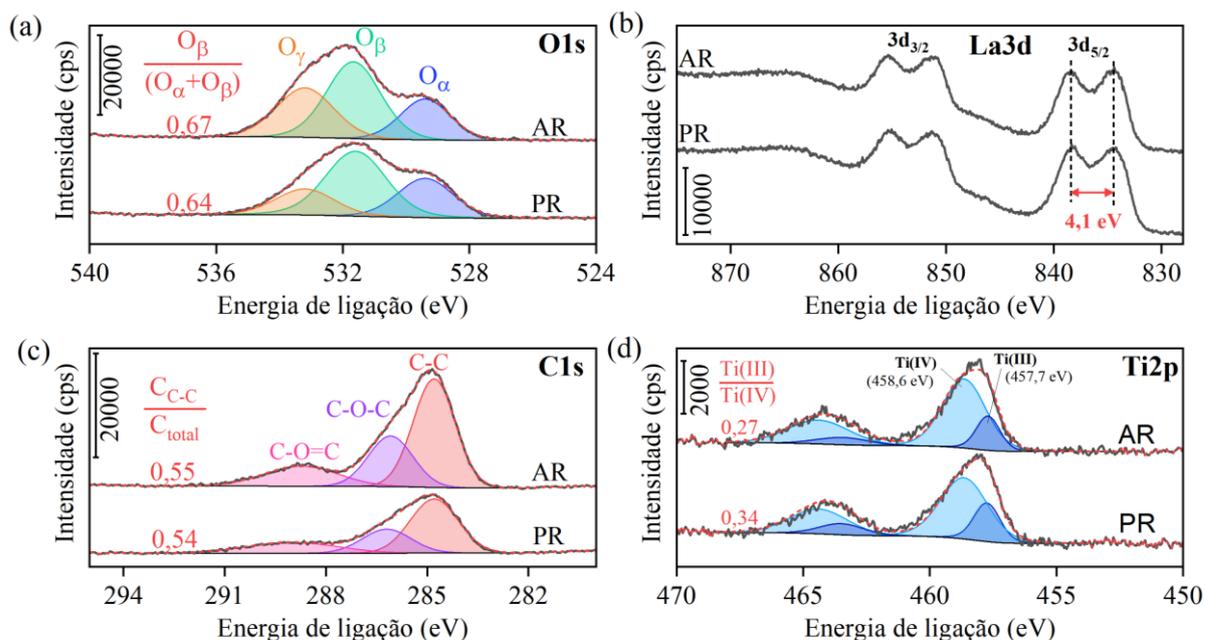
Os resultados entre as amostras são similares entre si, com perfis de quimissorção de CO_2 também similares nas 3 temperaturas de análise. A 50°C observa-se a contribuição das bandas de carbonatos monodentados simétricos e assimétricos e apenas a contribuição do carbonato bidentado assimétrico. Bandas de bicarbonato também estão presentes no espectro a 50°C para ambas as amostras, porém desaparecem com o aumento da temperatura e, portanto, não devem ter influência na temperatura de reação. Bandas de carbonato livre também são bastante intensas para ambas as amostras, mas não contribuem para a análise da distribuição de oxigênios na superfície do catalisador. Assim, na temperatura final, bandas de carbonato monodentado e em ponte predominam no espectro. Observa-se, porém, que, na amostra LS10TM500 PR há um pequeno aumento da intensidade relativa das bandas de carbonato monodentado desde a temperatura mais baixa de quimissorção, indicando que houve uma pequena modificação da superfície do catalisador após a reação.

A distância entre as bandas de carbonato monodentado com estiramento simétrico e assimétrico foi obtida para as amostras a partir dos espectros coletados a 500°C . Variações nesse parâmetro são indicativos de variações na basicidade dos sítios ativos da reação. A amostra LS10TM500 AR apresentou desdobramento de 128 cm^{-1} , enquanto a amostra LS10TM500 PR apresentou valores muito maiores, de 182 cm^{-1} . Isso indica que durante a reação, além da variação na área específica de superfície também houve diminuição da basicidade dessas amostras, que pode ter afetado a seletividade da reação ao longo do tempo.

Para finalizar esse estudo da composição e propriedades da superfície após a reação de estabilidade, visando confirmar as suposições da análise de DRIFTS, foi realizada a análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A Figura 54(a) mostra os espectros O 1s de alta resolução e revelam as contribuições de três componentes principais, em torno de 529,3, 531,2 e 533 eV, relacionados ao oxigênio da rede (O_α), grupos hidroxila e carbonato (O_β), e água adsorvida (O_γ), respectivamente (LÓPEZ et al., 2015). Observa-se que a razão $\text{O}_\beta/(\text{O}_\alpha + \text{O}_\beta)$ diminuiu de 0,67 para 0,64 para LS10TM500 AR e PR, respectivamente. Isso indica que ocorreu uma pequena diminuição da densidade de vacâncias de oxigênio (KIM et al., 2018) na superfície do catalisador LS10TM500 após a reação. Essa variação é condizente

com as modificações no desdobramento das bandas de carbonato monodentado observadas na análise de DRIFTS, da Figura 53.

Figura 54 – Espectros de XPS do catalisador LS10TM500 antes (AR) e depois (PR) da reação, (a) nível O 1s, (b) nível La 3d, (c) nível C 1s e (d) nível Ti 2p.



Fonte: Autoria própria

O espectro La 3d é apresentado na Figura 54(b). A magnitude da divisão dos multipletos (ΔE) entre os picos principais e satélites nos espectros La 3d depende fortemente do tipo de compostos de lantânio presentes, com valores típicos de 4,6, 3,9 e 3,5 eV, para La_2O_3 puro, $\text{La}(\text{OH})_3$ e $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, respectivamente (LI et al., 2019). Para a amostra antes e depois da reação foi obtido valores iguais de $\Delta E = 4,1$ eV, indicando a presença de grupos hidroxila na superfície desses catalisadores. Esse resultado está em acordo com o observado nas análises de DRIFTS, devido à presença das bandas de bicarbonato na menor temperatura de análise.

Também não foi observada variação significativa no espectro de C 1s (Figura 54(c)) antes e depois da reação. As contribuições em 284,5, 286,3 e 288,3 eV podem ser atribuídas às ligações C-C, C-O-C e aldeídos, respectivamente (AHMAD et al., 2017). Pode-se observar que, após a reação, houve uma pequena diminuição na razão $C_{\text{C-C}}/C_{\text{total}}$, indicando que não houve deposição de coque na superfície durante as 12 h de teste de estabilidade.

A Figura 54(d) apresenta o espectro de Ti 2p com quatro contribuições: em 464,3 e 458,6 eV correspondentes ao Ti^{4+} 2p 1/2 e 2p 3/2 e em 463,4 e 457,7 eV correspondentes ao Ti^{3+} 2p 1/2 e 2p 3/2, respectivamente (DONG et al., 2017). Observa-se que, após a reação houve

um aumento da quantidade de Ti^{3+} na superfície pelo aumento da razão Ti^{3+}/Ti^{4+} de 0,27 para 0,34.

Portanto, a queda da seletividade a C2 na reação de AOM ao longo do tempo se deve, possivelmente, à formação e gaseificação do coque ao longo da reação, conforme mecanismo sugerido no estudo do desempenho catalítico dos óxidos metálicos puros de La, Ti, Mg, Ce e Sr, sumarizados na Tabela 23. Dessa forma, não haveria deposição de coque na superfície, conforme confirmado pelas análises de MET/EDX e XPS, e, também haveria aumento da formação de CO_2 ao longo do tempo. Modificações na natureza do sítio ativo também poderiam ter influência para maior formação de coque ao longo do tempo, que necessitaria de uma interface com o La para ser gaseificado. Dessa forma, sítios ativos na interface La-O-Ti parecem estar correlacionados a esse processo. De qualquer maneira, diferenças na seletividade a C2 aparentam ter correlação com a redução do Ti ao longo da reação.

Em resumo, o presente trabalho demonstrou que a substituição parcial dos cátions da rede do catalisador $La_2Ti_2O_7$ com Mg e Sr resultou em modificações vantajosas nas suas propriedades físico-químicas para aumentar a seletividade da reação, incluindo efeitos sinérgicos em algumas delas. Somado a isso, estudos das condições reacionais, o uso do N_2O como oxidante, entre outras conclusões, que correlacionaram a atividade catalítica com propriedades do catalisador, foram observadas e podem contribuir para o avanço do AOM em pesquisas acadêmicas e em uma futura aplicação industrial. Apesar do aproveitamento do biogás - ainda - ser desvantajoso economicamente para qualquer aplicação diferente da atual (geração de energia através de processos de combustão), o metano apresenta enorme potencial como reagente químico e não deve ser desconsiderado. Assim a produção de compostos de interesse comercial a partir de uma fonte limpa de carbono será determinante no futuro para mantermos nosso padrão de consumo e a integridade do nosso planeta.

6 CONCLUSÕES

Os catalisadores $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+\delta}$ (sendo $\text{A} = \text{Ce}$ ou Sr ; $y = 0, 0,05$ ou $0,1$ e $x = 0, 0,25$ ou $0,5$) foram preparados através do método Pechini, obtendo 9 amostras no total (LTO, LTM25O, LTM50O, LC5TO, LC10TO, LS5TO, LS10TO, LC10TM50O e LS10TM50O). Dentre os resultados das caracterizações e testes catalíticos realizados pode-se concluir que:

- O estudo do deslocamento dos modos vibracionais via espectroscopia Raman e de infravermelho (FTIR) mostraram que a influência dos substituintes seguiu a ordem $\text{Mg} > \text{Sr} > \text{Ce}$ para o enfraquecimento da ligação M-O. Não foram observados efeitos sinérgicos da substituição em ambos os sítios. Variações nesse parâmetro foram correlacionadas ao poder polarizante de cada cátion substituinte, que altera o caráter iônico da ligação e, conseqüentemente, a basicidade dos catalisadores.
- Maiores valores de basicidade foram observados para as amostras contendo Mg na composição. Apesar da pequena variação com a inserção do Sr isolado, um efeito sinérgico foi observado para a amostra LS10TM50O. Além da basicidade, essa amostra também apresentou a maior redutibilidade e mobilidade de oxigênio que as demais amostras analisadas, obtido por meio das técnicas de RTP- H_2 e DTP- O_2 . A basicidade também foi analisada via espectroscopia na região do infravermelho *in situ* no modo de reflectância difusa (DRIFTS). Variações nos tipos de oxigênio da superfície com relação a composição e a temperatura foram observadas e bandas de carbonato monodentado e carbonato em ponte foram predominantes para a amostra LS10TM50O à 500°C . Nessa temperatura também foi obtido o menor desdobramento da banda de carbonato monodentado para a amostra LS10TM50O (128 cm^{-1}), em conformidade com a elevada basicidade dessa amostra.
- As substituições parciais nas amostras, em especial para o Mg e o Sr, também resultaram em uma reconstrução dessas superfícies, como evidenciado pelas análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Foi observado um aumento da quantidade de Mg e Sr na composição da superfície em relação ao esperado pela sua composição de *bulk* e um efeito sinérgico foi observado para a amostra LS10TM50O. Além disso, a inserção do Mg apresentou a maior vantagem para o aumento da quantidade relativa de vacâncias de oxigênio formadas, enquanto adições de Sr desfavoreceram a formação de espécies Ti^{3+} na superfície. Esses resultados foram fundamentais para compreender as mudanças nas

propriedades de superfície desses catalisadores e possibilitaram uma melhor correlação entre as caracterizações e seus desempenhos catalíticos.

- A conversão do metano foi maior para catalisadores contendo Mg na composição devido a alteração do sistema cristalino monoclinico para ortorrômbico (~ 25%). Esse resultado pode estar correlacionado a maior fração de cátions do sítio B na superfície dos catalisadores com essa estrutura cristalina, conforme observado nas análises de XPS, favorecendo uma maior redutibilidade dos sítios ativos desses catalisadores. Maiores valores de seletividade a C2 foram obtidas para catalisadores contendo Mg e/ou 10% Sr na composição (~ 48%) e correlações entre as modificações nas propriedades de superfície (maior formação de vacâncias de oxigênio, menor fração Ti^{3+}/Ti^{4+} , enriquecimento da superfície com Mg e/ou Sr) foram feitas. A maior produtividade a C2 foi obtida para LS10TM500 de $62,7 \text{ mol}_{C_2} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, seguido dos catalisadores LTM500, LS10TO e LTM250. O melhor desempenho desse catalisador foi correlacionado às distorções na geometria do octaedro BO_6 , como observado pelas análises realizadas no software Vesta, em especial devido ao maior tensionamento da ligação B-O-B dos oxigênios axiais.
- Modificação nas condições reacionais foram realizadas através de análise multivariada, por meio de otimização quimiométrica, para obter melhores valores de seletividade a C2. Foi possível verificar que a temperatura foi a variável com maior influência na seletividade a C2, com efeito antagônico, seguido da porcentagem de N_2O utilizada como espécie oxidante e a razão $CH_4/Oxid$, ambas com efeito sinérgico. A partir desses dados, uma superfície de resposta foi gerada com ajustes estatisticamente significativos ($R^2 = 0,9848$), indicando a confiabilidade do modelo.
- A melhor condição encontrada ($CH_4/Oxid = 4$, $N_2O = 100\%$ e $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$) resultou em 71,4% de seletividade a C2. Essa condição foi testada em uma reação de 12 h e o catalisador LS10TM500 manteve-se estável durante todo o teste catalítico, com pequena diminuição da seletividade a C2 ao longo do tempo (passou de 73,3% para 60,7%). Caracterizações pós-reação indicam que esse resultado pode estar relacionado às variações na composição da superfície, em especial devido ao aumento da quantidade de Ti^{3+} , que podem ter criado sítios ativos com menor basicidade e mais susceptíveis a superoxidação dos produtos de reação.

REFERÊNCIAS

- ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, Hoboken, v. 3, p. 42–71, 2009.
- AHMAD, N. E.; MEL, M.; SINAGA, N. Design of liquefaction process of biogas using Aspen HYSYS simulation. **Journal of Advanced Research in Biofuel and Bioenergy**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 10–15, 2018.
- AHMAD, Z.; NAJEEB, M. A.; SHAKOOR, R. A.; ALASHRAF, A.; AL-MUHTASEB, S. A.; SOLIMAN, A.; NAZEERUDDIN, M. K. Instability in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells due to elemental migration and chemical composition changes. **Scientific Reports**, Berlin, v. 7, n. 1, p. 15406, 2017.
- AL-FATESH, A. S.; NAEEM, M. A.; FAKEEHA, A. H.; ABASAEED, A. E. Role of La_2O_3 as promoter and support in Ni/y- Al_2O_3 catalysts for dry reforming of methane. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Beijing, v. 22, n. 1, p. 28–37, 2014.
- ARINAGA, A. M.; ZIEGELSKI, M. C.; MARKS, T. J. Alternative oxidants for the catalytic oxidative coupling of methane. **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 60, n. 19, p. 10502–10515, 2021.
- BABU, G. S.; SUBRAMANIAN, V.; MURTHY, V. R. K.; CHIA, C.; LIU, H. Far-infrared, raman spectroscopy, and microwave dielectric properties of $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 102, n. 6, p. 0–7, 2007.
- BAI, L.; POLO-GARZON, F.; BAO, Z.; LUO, S.; MOSKOWITZ, B. M.; TIAN, H.; WU, Z. Impact of surface composition of SrTiO_3 catalysts for oxidative coupling of methane. **ChemCatChem**, Weinheim, v. 11, n. 8, p. 2107–2117, 2019.
- BECK, B.; FLEISCHER, V.; ARNDT, S.; HEVIA, M. G.; URAKAWA, A.; HUGO, P.; SCHOMÄCKER, R. Oxidative coupling of methane - a complex surface/gas phase mechanism with strong impact on the reaction engineering. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 228, p. 212–218, 2014.
- BECKER, S.; BAERNS, M. Oxidative coupling of methane over La_2O_3 - CaO catalysts: effect of bulk and surface properties on catalytic performance. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 128, n. 2, p. 512–519, 1991.
- BORCHERT, H.; BAERNS, M. The effect of oxygen-anion conductivity of metal-oxide doped lanthanum oxide catalysts on hydrocarbon selectivity in the oxidative coupling of methane. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 168, n. 2, p. 315–320, 1997.
- BRITISH PETROLEUM COMPANY. **BP Statistical review of world energy**. 70. ed., London, 2021.
- BRADHA, M.; HUSSAIN, S.; CHAKRAVARTY, S.; AMARENDRA, G.; ASHOK, A. M. Synthesis, structure and total conductivity of A-site doped $\text{LaTiO}_{3-\delta}$ perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 626, p. 245–251, 2015.

BREITKREITZ, M. C.; SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. um tutorial, parte III. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 3, p. 564–573, 2014.

BUSCA, G.; LORENZELLI, V. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces. **Materials Chemistry**, Lausanne, v. 7, n. 1, p. 89–126, 1982.

CHEN, C. **Synthesis, structural and ferroelectric properties of perovskite-like layered structured materials**. 2015. 178 f. Tese (Doutorado em filosofia) – School of Engineering and Materials Science, Queen Mary University of London, London, 2015.

CHEN, X. Y.; VINH-THANG, H.; RAMIREZ, A. A.; RODRIGUE, D.; KALIAGUINE, S. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, p. 24399, 2015.

CHO, J.; KWON, D.; YANG, I.; AN, S.; JUNG, J. C. Unexpected activity of MgO catalysts in oxidative coupling of methane: effects of Ca-promoter. **Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 510, p. 111677, 2021.

CHOUHDARY, V. R.; RANE, V. H.; CHAUDHARI, S. T. Surface properties of rare earth promoted MgO catalysts and their catalytic activity/selectivity in oxidative coupling of methane. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 158, p. 121–136, 1997.

CHOUHDARY, V. R.; UPHADE, B. S. Oxidative conversion of methane/natural gas into higher hydrocarbons. **Catalysis Surveys from Asia**, New York, v. 8, n. 1, p. 15–25, 2004.

CIAMBELLI, P.; LISI, L.; PIRONE, R.; RUOPPOLO, G.; RUSSO, G. Comparison of behaviour of rare earth containing catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 61, n. 1-4, p. 317–323, 2000.

COLOMBAN, P.; SLODCZYK, A. Raman intensity: an important tool in the study of nanomaterials and nanostructures. **Acta Physica Polonica A**, Warsaw, v. 116, n. 1, p. 7–12, 2009.

CUI, J.; HOPE, G. A. Raman and fluorescence spectroscopy of CeO₂, Er₂O₃, Nd₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, La₂O₃, and Tb₄O₇. **Journal of Spectroscopy**, London, v. 2015, p. 1–8, 2015.

D'AQUINO, C. A. **Geração de energia por biogás a partir de resíduos orgânicos: estudo de caso da cidade universitária da USP**. Orientador: Prof. Dr. Ildo Luis Sauer. 2018. 141 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

DAVYDOV, A. A.. Basic sites on the surface of oxide catalysts responsible for oxidative methane coupling. **Chemical Engineering & Technology**, Weinheim, v. 18, p. 7–11, 1995.

DEDOV, A. G.; LOKTEV, A. S.; MOISEEV, I. I.; ABOUKAIS, A.; LAMONIER, J.-F.; FILIMONOV, I. N. Oxidative coupling of methane catalyzed by rare earth oxides: Unexpected synergistic effect of the oxide mixtures. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 245, n. 2, p. 209–220, 2003.

DING, W.; CHEN, Y.; FU, X. Influence of surface composition of perovskite-type complex oxides on methane oxidative coupling. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 104, p. 61–75, 1993.

DONG, W.; LI, H.; XI, J.; MU, J.; YANWEI, H.; JI, Z.; WU, X. Reduced TiO₂ nanoflower structured photoanodes for superior photoelectrochemical water splitting. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 724, p. 280–286, 2017.

DOOLEY, S.; BURKE, M. P.; CHAOS, M.; STEIN, Y.; DRYER, F. L.; ZHUKOV, V. P.; FINCH, O.; SIMMIE, J. M.; CURRAN, H. J. Methyl formate oxidation: speciation data, laminar burning velocities, ignition delay times, and a validated chemical kinetic model. **International Journal of Chemical Kinetics**, Hoboken, v. 42, n. 9, p. 527–549, 2010.

ELKINS, T. W.; NEUMANN, B.; BAUMER, M.; HAGELIN-WEAVER, H. E. Effects of Li doping on MgO-supported Sm₂O₃ and TbO_x catalysts in the oxidative coupling of methane. **ACS Catalysis**, Washington, v. 4, n. 6, p. 1972–1990, 2014.

FAJANS, K. Degrees of polarity and mutual polarization of ions in the molecules of alkali fluorides, SrO, and BaO. *In: Structure and bonding*. Berlin: Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. p. 88–105.

FAKHROUEIAN, Z.; FARZANEH, F.; AFROOKHTEH, N. Oxidative coupling of methane catalyzed by Li, Na and Mg doped BaSrTiO₃. **Fuel**, Oxon, v. 87, n. 12, p. 2512–2516, 2008.

FARRELL, B. L.; IGENEGBAI, V. O.; LINIC, S. A viewpoint on direct methane conversion to ethane and ethylene using oxidative coupling on solid catalysts. **ACS Catalysis**, Washington, v. 6, n. 7, p. 4340–4346, 2016.

FEBVRIER, A. L.; JENSEN, J.; EKLUND, P. Wet-cleaning of MgO(001): modification of surface chemistry and effects on thin film growth investigated by x-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectroscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, Melville, v. 35, n. 2, p. 021407, 2017.

FERREIRA, A. C.; GASCHE, T. A.; LEAL, J. P.; BRANCO, J. B. Methane activation with nitrous oxide over bimetallic oxide Ca-lanthanide nanocatalysts. **Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 443, p. 155–164, 2017.

FERREIRA, G. R. **Catalisador de níquel suportado em céria dopada com as terras raras Gd, Sm e Nd para a reforma a vapor de etanol**. Orientador: Elisabete Moreira Assaf. 2018. 124 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

FLORIO, D. Z.; MUCCILLO, R.; ESPOSITO, V.; BARTOLOMEO, E.; TRAVERSA, E. Preparation and electrochemical characterization of perovskite/YSZ ceramic films. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 152, n. 1, p. 88–92, 2004.

FORNI, L.; OLIVA, C.; VATTI, F. P.; KANDALA, M. A.; EZERETS, A. M.; VISHNIAKOV, A. V. La-Ce-Co perovskites as catalysts for exhaust gas depollution. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 7, p. 269–284, 1996.

FRANCISCO, M. S. P.; MASTELARO, V. R.; NASCENTE, P. A. P.; FLORENTINO, A. O. Activity and characterization by XPS, HR-TEM, Raman spectroscopy, and BET surface area of CuO/CeO₂-TiO₂ catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 105, n. 43, p. 10515–10522, 2001.

FRENCH, S. A.; CATLOW, C. R. A.; OLDMAN, R. J.; ROGERS, S. C.; AXON, S. A. Solubility of cerium in LaCoO₃—influence on catalytic activity. **Chemical Communications**, Cambridge, p. 2706–2707, 2002.

FUNG, V.; POLO-GARZON, F.; WU, Z.; JIANG, D. Exploring perovskites for methane activation from first principles. **Catalysis Science & Technology**, Cambridge, v. 8, n. 3, p. 702–709, 2018.

FURUYA, M. Microwave dielectric properties and characteristics of polar lattice vibrations for Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃–A(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ (A=Ba, Sr, and Ca) ceramics. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 85, p. 1084, 1999.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Revisiting the oxidative coupling of methane to ethylene in the golden period of shale gas: a review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, New York, v. 37, p. 1–13, 2016.

GÁLVEZ, M. E.; JACOT, R.; SCHEFFE, J.; COOPER, T.; PATZKE, G.; STEINFELD, A. Physico-chemical changes in Ca, Sr and Al-doped La–Mn–O perovskites upon thermochemical splitting of CO₂ via redox cycling. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 17, p. 6629–6634, 2015.

GAMBO, Y.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; ABDULRASHEED, A. A. Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: a review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, New York, v. 59, p. 218–229, 2018.

GAO, L.; MA, Z.; WANG, S.; WANG, F.; YANG, C. Structural and optical properties of La_{1-x}Sr_xTiO_{3+δ}. **Materials**, Basel, v. 7, p. 4982–4993, 2014.

GAO, Y.; NEAL, L.; DING, D.; WU, W.; BAROI, C.; GAFFNEY, A. M.; LI, F. Recent advances in intensified ethylene production - a review. **ACS Catalysis**, Washington, v. 9, p. 8592–8621, 2019.

GORDIENKO, Y.; USMANOV, T.; BYCHKOV, V.; LOMONOSOV, V.; FATTAKHOVA, Z.; TULENIN, Y.; SHASHKIN, D.; SINEV, M. Oxygen availability and catalytic performance of NaWMn/SiO₂ mixed oxide and its components in oxidative coupling of methane. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 278, p. 127–134, 2016.

HAMMOND, C.; CONRAD, S.; HERMANS, I. Oxidative methane upgrading. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 5, n. 9, p. 1668–1686, 2012.

- HAO, J.; CAI, F.; WANG, J.; FU, Y.; ZHANG, J.; SUN, Y. The effect of oxygen vacancy of alkaline-earth metal Sr doped $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ catalysts in the oxidative coupling of methane. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 771, p. 138562, 2021.
- HAVELIA, S.; BALASUBRAMANIAM, K. R.; SPURGEON, S.; CORMACK, F.; SALVADOR, P. A. Growth of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and LaTiO_3 thin films using pulsed laser deposition. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 310, p. 1985–1990, 2008.
- HENAO, J.; PACHECO, Y.; SOTELO, O.; CASALES, M.; MARTINEZ-GÓMEZ, L. Lanthanum titanate nanometric powder potentially for rechargeable Ni-batteries: synthesis and electrochemical hydrogen storage. **Journal of Materials Research and Technology**, Amsterdam, v. 8, n. 1, p. 759–765, 2019.
- HERNANDEZ, W. Y.; TSAMPAS, M. N.; ZHAO, C.; BOREAVE, A.; BOSSELET, F.; VERNOUX, P. La/Sr-based perovskites as soot oxidation catalysts for gasoline particulate filters. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 258, n. 2, p. 525–534, 2015.
- HERRERA, G.; JIMÉNEZ-MIER, J.; CHAVIRA, E. Layered-structural monoclinic-orthorhombic perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ to orthorhombic LaTiO_3 phase transition and their microstructure characterization. **Materials Characterization**, New York, v. 89, p. 13–22, 2014.
- HORN, R.; SCHLÖGL, R. Methane activation by heterogeneous catalysis. **Catalysis Letters**, New York, v. 145, n. 1, p. 23–39, 2015.
- INSTITUTO TRATA BRASIL. **Ociosidade das redes de esgotamento sanitário no Brasil**. [S. l.], 2015. 184 p.
- ISTO É DINHEIRO. **Água, o petróleo do século XXI**. [S. l.], 2010. Disponível em: <https://www.istoedinheiro.com.br/agua-o-petroleo-do-seculo-xxi/>. Acesso em: 28 jan 2022.
- ITO, T.; WANG, J.; LIN, C. H.; LUNSFORD, J. H. Oxidative dimerization of methane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 107, n. 18, p. 5062–5068, 1985.
- IVANOV, D. V.; ISUPOVA, L. A.; GERASIMOV, E. Y.; DOVLITOVA, L. S.; GLAZNEVA, T. S.; PROSVIRIN, I. P. Oxidative methane coupling over Mg, Al, Ca, Ba, Pb-promoted SrTiO_3 and Sr_2TiO_4 : influence of surface composition and microstructure. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 485, p. 10–19, 2014.
- JAHANGIRI, A.; SAIDI, M.; MOHAMMADI, A.; SEDIGHI, M. Characterization and catalytic reactivity of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxides in reforming of methane with CO_2 and O_2 . **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, Berlin, v. 16, n. 4, p. 20170059, 2018.
- JEON, W.; LEE, J. Y.; LEE, M.; CHOI, J. W.; HA, J. M.; SUH, D. J.; KIM, I. W. Oxidative coupling of methane to C_2 hydrocarbons on the Mg-Ti mixed oxide-supported catalysts at the lower reaction temperature: role of surface oxygen atoms. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 464–465, p. 68–77, 2013.

- JIM, X.; SUN, D.; ZHANG, M.; ZHU, Y.; QIAN, J. Investigation on FTIR spectra of barium calcium titanate ceramics. **Journal of Electroceramics**, Dordrecht, v. 22, p. 285–290, 2009.
- JIN, J.; LI, C.; TSANG, C.-W.; XU, B.; LIANG, C. Catalytic combustion of methane over Pd/Ce–Zr oxides washcoated monolithic catalysts under oxygen lean conditions. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 124, p. 102147–102156, 2015.
- KARAKAYA, C.; ZHU, H.; ZOHOUR, B.; SENKAN, S.; KEE, R. J. Detailed reaction mechanisms for the oxidative coupling of methane over La₂O₃/CeO₂ nanofiber fabric catalysts. **ChemCatChem**, Weinheim, v. 9, n. 24, p. 4538–4551, 2017.
- KIANI, D.; SOURAV, S.; WACHS, I. E.; BALTRUSAITIS, J. Synthesis and molecular structure of model silica-supported tungsten oxide catalysts for oxidative coupling of methane (OCM). **Catalysis Science & Technology**, Cambridge, v. 10, p. 3334–3345, 2020.
- KIM, I.; LEE, G.; NA, H. B.; HA, J.-M.; JUNG, J. C. Selective oxygen species for the oxidative coupling of methane. **Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 435, p. 13–23, 2017.
- KIM, N.-I.; SA, Y. J.; YOO, T. S.; CHOI, S. R.; AFZAL, R. A.; CHOI, T.; SEO, Y.-S.; LEE, K.-S.; HWANG, J. Y.; CHOI, W. S.; JOO, S. H.; PARK, J.-Y. Oxygen-deficient triple perovskites as highly active and durable bifunctional electrocatalysts for oxygen electrode reactions. **Science Advances**, Washington, v. 4, n. 6, 2018.
- KOCH, G.; HAVECKER, M.; TESCHNER, D.; CAREY, S. J.; WANG, Y.; KUBE, P.; HETABA, W.; LUNKENBEIN, T.; AUFFERMANN, G.; TIMPE, O.; ROSOWSKI, F.; SCHLOGL, R.; TRUNSCHKE, A. Surface conditions that constrain alkane oxidation on perovskites. **ACS Catalysis**, Washington, v. 10, n. 13, p. 7007–7020, 2020.
- KONDRATENKO, E. V.; PEPPEL, T.; SEEBURG, D.; KONDRATENKO, V. A.; KALEVARU, N.; MARTIN, A.; WOHLRAB, S. Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation. **Catalysis Science & Technology**, Cambridge, v. 7, n. 2, p. 366–381, 2017.
- KUMAR, G.; LAU, S. L. J.; KRCHA, M. D.; JANIK, M. J. Correlation of methane activation and oxide catalyst reducibility and its implications for oxidative coupling. **ACS Catalysis**, Washington, v. 6, n. 3, p. 1812–1821, 2016.
- LANGFELD, K.; FRANK, B.; STREMPEL, V. E.; BERGER-KARIN, C.; WEINBERG, G.; KONDRATENKO, E. V.; SCHOMÄCKER, R. Comparison of oxidizing agents for the oxidative coupling of methane over state-of-the-art catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 417–418, p. 145–152, 2012.
- LEVIN, I.; VANDERAH, T. A.; AMOS, T. G.; MASLAR, J. E. Structural behavior and raman spectra of perovskite-like solid solutions (1-x)LaMg_{0.5}Ti_{0.5}O₃-xLa_{2/3}TiO₃. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 17, n. 12, p. 3273–3280, 2005.

LI, J. P. H.; ZHOU, X.; PANG, Y.; ZHU, L.; VOVK, E. I.; CONG, L.; VAN BAVEL, A. P.; LI, S.; YANG, Y. Understanding of binding energy calibration in XPS of lanthanum oxide by in situ treatment. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 21, n. 40, p. 22351–22358, 2019.

LI, X.; ZHAO, Z.-J.; ZENG, L.; ZHAO, J.; TIAN, H.; CHEN, S.; LI, K.; SANG, S.; GONG, J. On the role of Ce in CO₂ adsorption and activation over lanthanum species. **Chemical Science**, Cambridge, v. 9, n. 14, p. 3426–3437, 2018.

LIANG, X.; WU, C.; YU, X.; HUANG, W.; YIN, H. Pd doped La_{0.1}Sr_{0.9}TiO₃ as high-temperature water-gas shift catalysts: In-situ formation of active Pd phase. **Catalysis Letters**, New York, v. 148, n. 9, p. 2830–2838, 2018.

LIM, S.; CHOI, J.-W.; JIN, D. J.; SONG, K. H.; HAM, H. C.; HA, J.-M. Combined experimental and density functional theory (DFT) studies on the catalyst design for the oxidative coupling of methane. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 375, p. 478–492, 2019.

LIU, B.; LI, C.; ZHANG, G.; YAO, X.; CHUANG, S. S. C.; LI, Z. Oxygen vacancy promoting dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol over Zr-doped CeO₂ nanorods. **ACS Catalysis**, Washington, v. 8, n. 11, p. 10446–10456, 2018.

LIU, H.; WEI, Y.; CARO, J.; WANG, H. Oxidative coupling of methane with high C₂ yield by using chlorinated perovskite Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-d} as catalyst and N₂O as oxidant. **ChemCatChem**, Weinheim, v. 2, n. 12, p. 1539–1542, 2010.

LIU, H.; WIERZBICKI, D.; DEBEK, R.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; COSTA, P.; GÁLVEZ, M. E. La-promoted Ni-hydroxalcalite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures. **Fuel**, Oxon, v. 182, p. 8–16, 2016.

LÓPEZ, J. M.; GILBANK, A. L.; GARCÍA, T.; SOLSONA, B.; AGOURAM, S.; TORRENTE-MURCIANO, L. The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 174–175, p. 403–412, 2015.

LUNSFORD, J. H. The catalytic oxidative coupling of methane. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Weinheim, v. 34, n. 9, p. 970–980, 1995.

LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 63, n. 2-4, p. 165–174, 2000.

MCFARLAND, E. W.; METIU, H. Catalysis by doped oxides. **Chemical Reviews**, Washington, v. 113, n. 6, p. 4391–4427, 2013.

MESTERS, C. A selection of recent advances in C₁ chemistry. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, Palo Alto, v. 7, p. 223–238, 2016.

MILANOVA, M. M.; KAKIHANA, M.; ARIMA, M.; YASHIMA, M.; YOSHIMURA, M. A simple solution route to the synthesis of pure La₂Ti₂O₇ and Nd₂Ti₂O₇ at 700–800°C by polymerized complex method. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 242, n. 1–2, p. 6–10, 1996.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, Chester, v. 44, p. 1272–1276, 2011.

MORINAGA, Y.; SAKURAGI, K.; FUJIMURA, N.; ITO, T. Effect of Ce doping on the growth of ZnO thin films. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 174, n. 1-4, p. 691–695, 1997.

MUNIZ, F. C. **Acoplamento oxidativo do metano**. Orientadores: Martin Schmal e Fabio Barboza Passos. 2007. 110 f. Dissertação (Mestre em Ciências) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

NGUYEN, L. N.; KUMAR, J.; VU, M. T.; MOHAMMED, J. A. H.; PATHAK, N.; COMMAULT, A. S.; SUTHERLAND, D.; ZDARTA, J.; TYAGI, V. K.; NGHIEM, L. D. Biomethane production from anaerobic co-digestion at wastewater treatment plants: a critical review on development and innovations in biogas upgrading techniques. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 765, p. 142753, 2021.

NIU, G.; SAINT-GIRONS, G.; VILQUIN, B. Epitaxial systems combining oxides and semiconductors. *In*: HENINI, M. (org.). **Molecular beam epitaxy**. 2. ed. [S. l.] : Elsevier, 2018. p. 377–402.

NUNES, C. A.; FREITAS, M. P.; PINHEIRO, A. C. M.; BASTOS, S. C. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, n. 11, p. 2003–2010, 2012.

OLIVOS-SUAREZ, A. I.; SZÉCSÉNYI, À.; HENSEN, E. J. M.; RUIZ-MARTINEZ, J.; PIDKO, E. A.; GASCON, J. Strategies for the direct catalytic valorization of methane using heterogeneous catalysis: challenges and opportunities. **ACS Catalysis**, Washington, v. 6, n. 5, p. 2965–2981, 2016.

ONOZUKA, K.; KAWAKAMI, Y.; IMAI, H.; YOKOI, T.; TATSUMI, T.; KONDO, J. N. Perovskite-type La₂Ti₂O₇ mesoporous photocatalyst. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 192, p. 87–92, 2012.

ORTIZ-BRAVO, C. A.; CHAGAS, C. A.; TONIOLO F. S. Oxidative coupling of methane (OCM): an overview of the challenges and opportunities for developing new technologies. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, Oxon, v. 96, p. 104254, 2021.

OSADA, Y.; KOIKE, S.; FUKUSHIMA, T.; OGASAWARA, S.; SHIKADA, T.; IKARIYA, T. Oxidative coupling of methane over Y₂O₃-CaO catalysts. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 59, p. 59–74, 1990.

PAPA, F.; GINGASU, D.; PATRON, L.; MIYAZAKI, A.; BALINT, I. On the nature of active sites and catalytic activity for OCM reaction of alkaline-earth oxides-neodymia catalytic systems. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 375, n. 1, p. 172–178, 2010.

PARK, C. H.; CHADI, D. J. Microscopic study of oxygen-vacancy defects in ferroelectric perovskites. **Physical Review B - condensed matter and materials physics**, Washington, v. 57, n. 22, p. 961–964, 1998.

PATIL, S. K.; SHAH, N.; BLUM, F. D.; RAHAMAN, M. N. Fourier transform infrared analysis of hydroxyl content of hydrothermally processed heteroepitaxial barium titanate films. **Journal of Materials Research**, Heidelberg, v. 20, n. 12, p. 3312–3319, 2005.

PEI, W.; ZHAO, D.; CHEN, X.; WANG, X.; YANG, X.; WANG, J.; LI, Z.; ZHOU, L. Evolution of the phases and the polishing performance of ceria-based compounds synthesized by a facile calcination method. **RSC Advances**, Cambridge, v. 9, p. 26996–27001, 2019.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, Washington, v. 101, n. 7, p. 1981–2018, 2001.

PENTEADO, A. T.; KIM, M.; GODINI, H. R.; ESCHE, E.; REPKE, J.-U. Techno-economic evaluation of a biogas-based oxidative coupling of methane process for ethylene production. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, New York, v. 12, n. 4, p. 598–618, 2018.

POPESCU, D. G.; BARRETT, N.; CHIRILA, C.; PASUK, I.; HUSANU, M. A. Influence of hole depletion and depolarizing field on the BaTiO₃/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ interface electronic structure revealed by photoelectron spectroscopy and first-principles calculations. **Physical Review B: Condensed matter and materials physics**, Washington, v. 92, n. 23, p. 235442, 2015.

ROQUE-RUIZ, J. H.; MERAZ-ANGEL, J.; FARIAS, R.; MELENDEZ-LIRA, M.; REYES-LOPEZ, S. Y. Sol-gel synthesis of strontium titanate nanofibers by electrospinning. **Journal of Ceramic Science and Technology**, Baden Baden, v. 10, n. 1, p. 29–38, 2019.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, Kidlington, v. 35, n. 5, p. 1633–1645, 2011.

SAHOTA, S.; SHAH, G.; GHOSH, P.; KAPOOR, R.; SENGUPTA, S.; SINGH, P.; VIJAY, V.; SAHAY, A.; VIJAY, V. K.; THAKUR, I. S. Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives. **Bioresource Technology Reports**, Oxon, v. 1, p. 79–88, 2018.

SCHAUB, R.; THOSTRUP, P.; LOPEZ, N.; LÆGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; NØRSKOV, J. K.; BESENBACHER, F. Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO₂(110). **Physical Review Letters**, Washington, v. 87, n. 26, p. 266104-1-266104-4, 2001.

SCHMAL, M.; PEREZ, C. A. C.; MAGALHÃES, R. N. S. H. Synthesis and characterization of perovskite-type oxides La_{1-x}M_xCoO₃ (M = Ce, Sr) for the selective CO oxidation (SELOX). **Topics in Catalysis**, New York, v. 57, p. 10–13, 2014.

SCHWACH, P.; PAN, X.; BAO, X. Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: challenges and prospects. **Chemical Reviews**, Washington, v. 117, n. 13, p. 8497–8520, 2017.

SILVA, E. R.; CURI, M.; FURTADO, J. G.; FERRAZ, H. C.; SECCHI, A. R. The effect of calcination atmosphere on structural properties of Y-doped SrTiO₃ perovskite anode for SOFC prepared by solid-state reaction. **Ceramics International**, Oxon, v. 45, p. 9761–9770, 2019.

SIM, Y.; KWON, D.; AN, S.; HA, J.-M.; OH, T.-S.; JUNG, J. C. Catalytic behavior of ABO₃ perovskites in the oxidative coupling of methane. **Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 489, p. 110925, 2020a.

SIM, Y.; YANG, I.; KWON, D.; HA, J.-M.; JUNG, J. C. Preparation of LaAlO₃ perovskite catalysts by simple solid-state method for oxidative coupling of methane. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 352, p. 134–139, 2020b.

SOUZA, A. E.; TEXEIRA, S. R.; MORILLA-SANTOS, C.; SCHREINER, W. H.; FILHO, P. N. L.; LONGO, E. Photoluminescent activity of Ba_{1-x}Ca_xTiO₃: dependence on particle size and morphology. **Journal of Materials Chemistry C**, Cambridge, v. 34, n. 2, p. 7056–7070, 2014.

STANSCH, Z.; MLECZKO, L.; BAERNS, M. Comprehensive kinetics of oxidative coupling of methane over the La₂O₃/CaO catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 36, n. 7, p. 2568–2579, 1997.

SU, W.; ZHANG, J.; FENG, Z.; CHEN, T.; YING, P.; LI, C. Surface phases of TiO₂ nanoparticles studied by UV Raman spectroscopy and FT-IR spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 112, n. 20, p. 7710–7716, 2008.

SUN, Y.; SHEN, Y.; SONG, J.; BA, R.; HUANG, S.; ZHAO, Y.; ZHANG, J.; SUN, Y.; ZHU, Y. Facet-controlled CeO₂ nanocrystals for oxidative coupling of methane. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 16, p. 4692–4700, 2016.

SUN, Y.; LIU, Z.; ZHANG, W.; CHU, X.; CONG, Y.; HUANG, K.; FENG, S. Unfolding B-O-B bonds for an enhanced ORR performance in ABO₃-type perovskites. **Small**, Hoboken, v. 15, n. 15, p. 1-8, 2018

SUZUKI, K.; TOYAO, T.; MAENO, Z.; TAKAKUSAGI, S.; SHIMIZU, K.-I.; TAKIGAWA, I. Statistical analysis and discovery of heterogeneous catalysts based on machine learning from diverse published data. **ChemCatChem**, Weinheim, v. 11, n. 18, p. 4537–4547, 2019.

TAKANABE, K. Catalytic conversion of methane: carbon dioxide reforming and oxidative coupling. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, Tokyo, v. 55, n. 1, p. 1–12, 2012.

TRIVEDI, M. K.; NAYAK, G.; PATIL, S.; TALLAPRAGADA, R. M.; LATIYAL, O.; JANA, S. Impact of biofield treatment on atomic and structural characteristics of barium titanate powder. **Industrial Engineering and Management**, Terrassa, v. 4, n. 3, 2015.

VARMA, A.; MUKASYAN, A. S.; ROGACHEV, A. S.; MANUKYAN, K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. **Chemical Reviews**, Washington, v. 116, n. 23, p. 14493–14586, 2016.

VELMURUGAN, S.; DEEPANRAJ, B.; JAYARAJ, S. Biogas generation through anaerobic digestion process – an overview. **Research Journal of Chemistry and Environment**, Khajrana, v. 18, n. 5, p. 80–94, 2014.

WALKER, R. J.; POUGIN, A.; OROPEZA, F. E.; VILLAR-GARCIA, I. J.; RYAN, M. P.; STRUNK, J.; PAYNE, D. J. Surface termination and CO₂ adsorption onto bismuth pyrochlore oxides. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 28, n. 1, p. 90–96, 2016.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, New York, v. 85, p. 849–860, 2010.

WEN, Y.; ZHANG, C.; HE, H.; YU, Y.; TERAOKA, Y. Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over La_{1-x}Ce_xCoO₃ perovskites. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 126, p. 400–405, 2007.

WIATROWSKI, A.; MAZUR, M.; OBSTARCZYK, A.; WOJCIESZAK, D.; KACZMAREK, D.; MORGIEL, J.; GIBSON, D. Comparison of the physicochemical properties of TiO₂ thin films obtained by magnetron sputtering with continuous and pulsed gas flow. **Coatings**, Basel, v. 8, n. 11, p. 412, 2018.

WWF. **Dia da sobrecarga da terra / overshoot day**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/overshootday/>. Acesso em: 30 nov. 2021.

XI, R.; XU, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, Z.; XU, X.; FANG, X.; WANG, X.. The enhancement effects of BaX₂ (X= F, Cl, Br) on SnO₂-based catalysts for the oxidative coupling of methane (OCM). **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 364, p. 35–45, 2021.

XIE, T.; WANG, Y.; LIU, C.; XU, L. New insights into sensitization mechanism of the doped Ce (IV) into strontium titanate. **Materials**, Basel, v. 11, n. 646, p. 1–17, 2018.

XU, J.; XI, R.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y.; XU, X.; FANG, X.; WANG, X. Promoting the surface active sites of defect BaSnO₃ perovskite with BaBr₂ for the oxidative coupling of methane. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 374, p. 29–37, 2021.

XU, J.; ZHANG, Y.; XU, X.; FANG, X.; XI, R.; LIU, Y.; ZHENG, R.; WANG, X. Constructing La₂B₂O₇ (B = Ti, Zr, Ce) compounds with three typical crystalline phases for the oxidative coupling of methane: the effect of phase structures, superoxide anions, and alkalinity on the reactivity. **ACS Catalysis**, Washington, v. 9, n. 5, p. 4030–4045, 2019.

XU, Y.; WU, S.; WAN, P.; SUN, J.; HOOD, Z. D. Introducing Ti³⁺ defects based on lattice distortion for enhanced visible light photoreactivity in TiO₂ microspheres. **RSC Advances**, Cambridge, v. 7, p. 32461–32467, 2017.

YABE, T.; KAMITE, Y.; SUGIURA, K.; OGO, S.; SEKINE, Y. Low-temperature oxidative coupling of methane in an electric field using carbon dioxide over Ca-doped LaAlO₃ perovskite oxide catalysts. **Journal of CO₂ Utilization**, Oxon, v. 20, p. 156–162, 2017.

YAMAMOTO, H.; CHU, H. Y.; XU, M.; SHI, C.; LUNSFORD, J. H. Oxidative coupling of methane over Li⁺/MgO catalyst using N₂O as an oxidant. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 142, p. 325–336, 1993.

YANG, T.; FENG, L.; SHEN, S. Oxygen species on the surface of La₂O₃/CaO and its role in the oxidative coupling of methane. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 145, p. 384–389, 1994.

YU, C.; LI, W.; FENG, W.; QI, A.; CHEN, Y. Correlations between p-Type semiconductivity and C2 selectivity for oxidative coupling of methane (OCM) over acceptor doped SrTiO₃. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam, v. 75, p. 1119–1130, 1993.

ZAVYALOVA, U.; HOLENA, M.; SCHLÖGL, R.; BAERNS, M. Statistical analysis of past catalytic data on oxidative methane coupling for new insights into the composition of high-performance catalysts. **ChemCatChem**, Weinheim, v. 3, n. 12, p. 1935–1947, 2011.

ZHANG, F. X.; LIAN, J.; BECKER, U.; EWING, R. C.; WANG, L. M.; HU, J.; SAXENA, S. K. Structural change of layered perovskite La₂Ti₂O₇ at high pressures. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 180, n. 2, p. 571–576, 2007.

ZHANG, J.; GAO, L. Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol – gel method. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 177, n. 4–5, p. 1425–1430, 2004.

ZHAO, T.; CHEN, Z.-H.; CHEN, F.; LU, H.-B.; YANG, G.-Z.; CHENG, H.-S. Electrical and optical properties of strongly reduced epitaxial BaTiO_{3-x} thin films. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 77, n. 26, p. 35–38, 2000.

ZHU, J.; LI, H.; ZHONG, L.; XIAO, P.; XU, X.; YANG, X.; ZHAO, Z.; LI, J. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. **ACS Catalysis**, Washington, v. 4, n. 9, p. 2917–2940, 2014.

ZHU, T.; CURTIS, J.; CLANCY, M. Promoting agricultural biogas and biomethane production: Lessons from cross-country studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kidlington, v. 114, p. 109332, 2019.

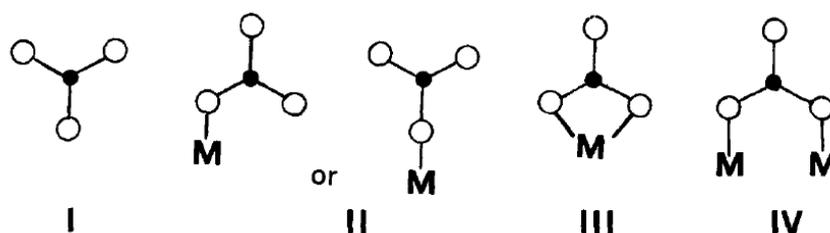
APÊNDICE A – TEORIA SOBRE UTILIZAÇÃO DO CO₂ COMO MOLÉCULA SONDA EM ANÁLISES DE DRIFTS

Dentre as características idealizadas para um catalisador a ser empregado na reação de acoplamento oxidativo do metano (AOM), a basicidade teve papel de destaque na literatura (PAPA et al., 2010; JEON et al., 2013; XU et al., 2019; XI et al., 2021). Diversos trabalhos correlacionaram essa propriedade com melhores resultados de seletividade a C₂ baseados na hipótese da ativação do metano envolver sítios básicos na superfície dos catalisadores (DAVYDOV, 1995).

Diferentes métodos foram empregados para o estudo desses sítios. Dentre elas, a utilização da técnica de espectroscopia na região do infravermelho, no modo de reflectância difusa (DRIFTS) com o auxílio de moléculas sonda, se mostrou como uma das técnicas mais poderosas para estudar a natureza e propriedades desses sítios (DAVYDOV, 1995).

O CO₂ é uma opção interessante de molécula sonda. Ele interage predominantemente com sítios O²⁻ e OH⁻ produzindo espécies carbonato e bicarbonato, respectivamente (ELKINS et al., 2014). Além disso, as espécies carbonato formadas podem estar coordenadas a superfície de maneiras diferentes dependendo da basicidade do sítio óxido. A Figura 55 apresenta os principais tipos de espécie carbonato que podem ser formadas na superfície (BUSCA; LORENZELLI, 1982). Os carbonatos, mono e bidentados, são os principais exemplos das espécies formadas devido à interação do CO₂ com sítios óxidos básicos (BUSCA; LORENZELLI, 1982).

Figura 55 – Espécies carbonatos formadas a partir da interação da molécula sonda CO₂ e do sítio O²⁻ na superfície do catalisador. I – carbonato livre; II – carbonato monodentado; III – carbonato bidentado e IV- carbonato em ponte.



Fonte: Adaptado de Busca & Lorenzelli, 1982.

Comparando o íon carbonato livre com o carbonato coordenado à superfície, há uma diminuição da simetria da molécula quando coordenada que gera um desdobramento da banda duplamente degenerada ν_3 (estiramento assimétrico do C=O em 1415 cm^{-1}).

O uso do $\Delta\nu_3$ como forma de distinguir entre os carbonatos monodentados e bidentados foi proposto para complexos metálicos (BUSCA; LORENZELLI, 1982). Seu estudo revelou que, para espécies de carbonato bidentado, valores de $\Delta\nu_3$ estavam em torno de 300 cm^{-1} , enquanto para espécies de carbonato monodentado esses valores ficavam em torno de 80 cm^{-1} (BUSCA; LORENZELLI, 1982). Estudos posteriores utilizando carbonatos orgânicos (espécies carbonato ligadas à radicais orgânicos) apresentaram valores de $\Delta\nu_3$ para carbonatos em ponte em torno de $450\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (BUSCA; LORENZELLI, 1982). Sumarizando esses estudos, os valores de $\Delta\nu$, apresentados na Tabela 28, são geralmente empregados para identificar as diferentes espécies carbonato coordenadas na superfície (BUSCA; LORENZELLI, 1982). Esses valores são aproximações e podem variar dependendo do poder polarizante do cátion (BUSCA; LORENZELLI, 1982).

Tabela 28 – Valores de $\Delta\nu_3$ para diferentes espécies carbonato coordenadas à superfície.

Tipo de coordenação	$\Delta\nu_3$ (cm^{-1})
Carbonato livre (simétrico - I)	0
Monodentado (II)	100
Bidentado (II)	300
Em ponte	400 ou maior

Fonte: Adaptado de Busca & Lorenzelli, 1982.

Além disso, a estabilidade térmica dessas espécies deve ser levada em consideração, auxiliando em sua identificação. Espécies monodentadas são menos estáveis que espécies bidentadas, que por sua vez, são menos estáveis que as espécies em ponte. Isso porque, com o aumento da temperatura carbonatos bidentados ou em ponte podem sofrer a quebra de uma de suas ligações, transformando-se em uma espécie monodentada (BUSCA; LORENZELLI, 1982).

APÊNDICE B – DESEMPENHO DOS CATALISADORES NO AOM AO LONGO DO TEMPO DE REAÇÃO

Nas Figuras 56, 57 e 58 são apresentados os desempenhos dos catalisadores do presente trabalho ao longo do tempo. Todos os catalisadores apresentaram alta estabilidade nas condições empregadas durante aproximadamente 5 h de análise. Para o cálculo do desempenho de cada catalisador foi utilizada a média desses valores, desconsiderando os primeiros dois pontos reacionais (condicionamento da linha de reação).

Figura 56 – Conversão do metano (X_{CH_4} %), seletividade em C2 (S_{C_2} %), seletividade em C_2H_4 ($S_{C_2H_4}$ %), seletividade em C_2H_6 ($S_{C_2H_6}$ %) e seletividade em CO_X (S_{CO_X} %) para os catalisadores (a) LTM250, (b) LTM500 e (c) LTO na reação de AOM ao longo do tempo. Condições de reação: $CH_4/O_2 = 3,5$, $GHSV = 30000 \text{ mL}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ and $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$.

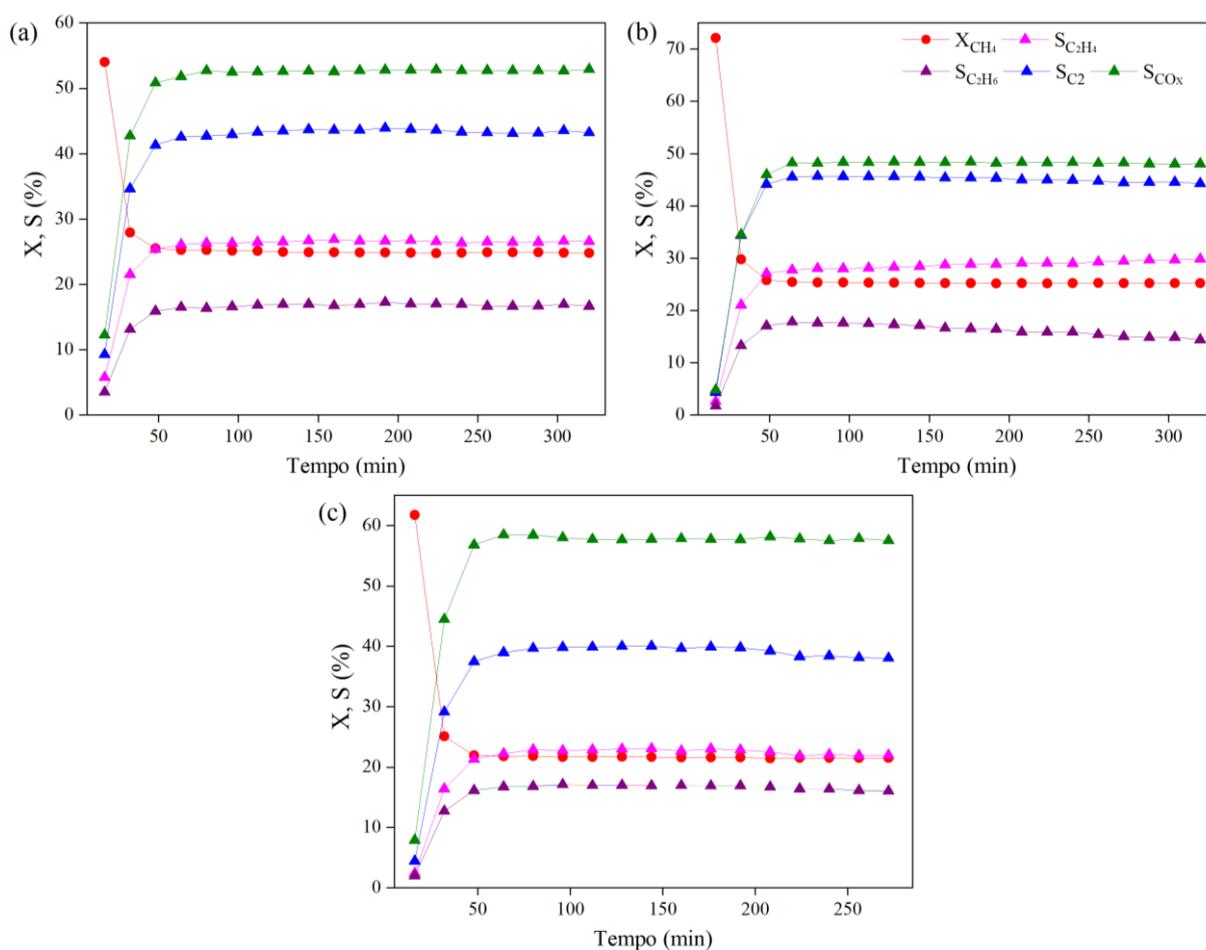
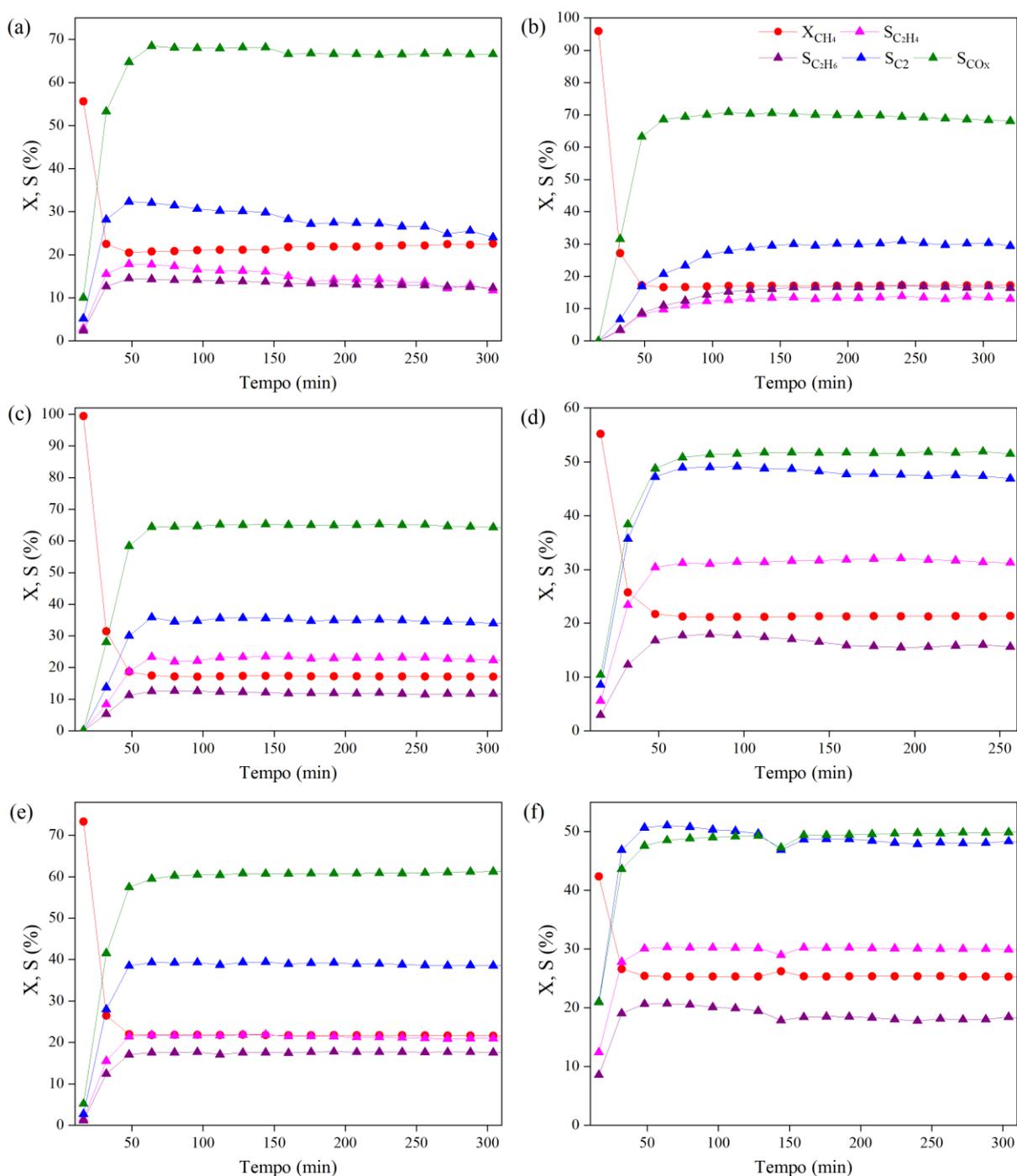
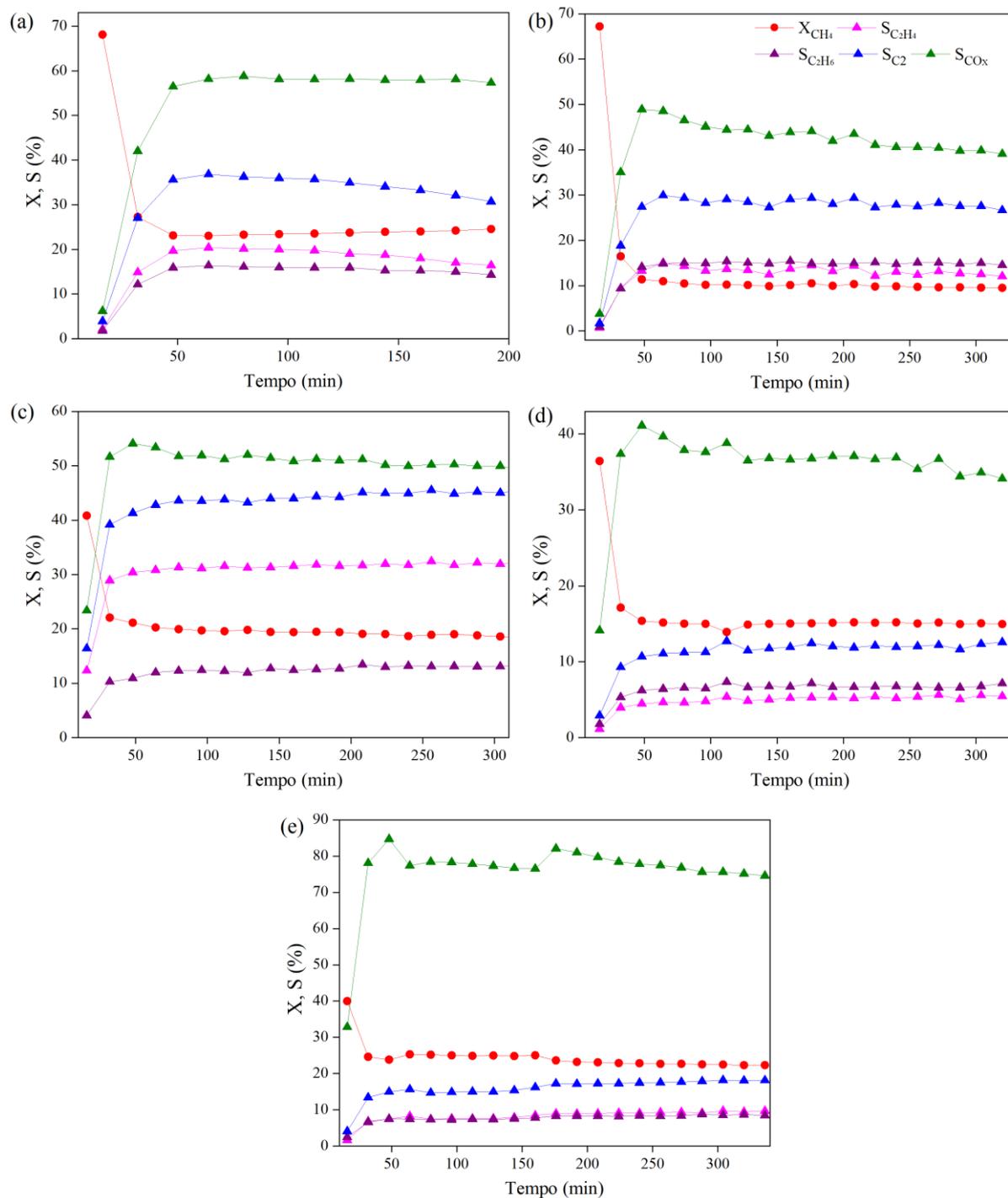


Figura 57 – Conversão do metano (X_{CH_4} %), seletividade em C2 (S_{C_2} %), seletividade em C_2H_4 ($S_{C_2H_4}$ %), seletividade em C_2H_6 ($S_{C_2H_6}$ %) e seletividade em CO_x (S_{CO_x} %) para os catalisadores (a) LC5TO, (b) LC10TO, (c) LS5TO, (d) LS10TO, (e) LC10TM500 e (f) LS10TM500 na reação de AOM ao longo do tempo. Condições de reação: $CH_4/O_2 = 3,5$, $GHSV = 30000 \text{ mL.g}_{cat}^{-1}.h^{-1}$ and $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autoria própria

Figura 58 – Conversão do metano (X_{CH_4} %), seletividade em C2 (S_{C_2} %), seletividade em C₂H₄ ($S_{C_2H_4}$ %), seletividade em C₂H₆ ($S_{C_2H_6}$ %) e seletividade em CO_x (S_{CO_x} %) para os catalisadores (a) La₂O₃, (b) MgO, (c) SrO, (d) TiO₂ e (e) CeO₂ na reação de AOM ao longo do tempo. Condições de reação: CH₄/O₂ = 3,5, GHSV = 30000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ and T = 800 °C.



Fonte: Autoria própria

APÊNDICE C – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS METÁLICOS PUROS DE La, Ti, Mg, Sr E Ce.

- Síntese dos óxidos puros

Os catalisadores de óxidos metálicos puros (La_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , SrO e MgO) foram sintetizados pelo método Pechini (MILANOVA et al., 1996), no qual 0,2 mols do precursor de cada cátion (nitrato de lantânio, isopropóxido de titânio, nitrato de cério, nitrato de estrôncio e nitrato de magnésio) foi adicionado a 4 mols de etileno glicol e 1 mol de ácido cítrico anidro sob agitação constante. A solução foi agitada por 30 minutos em temperatura ambiente, seguida de aquecimento a 120°C em banho de glicerina até a completa polimerização. A amostra foi calcinada a 300°C por 2 h, depois foi macerada e calcinada novamente a 1000°C por 4 h.

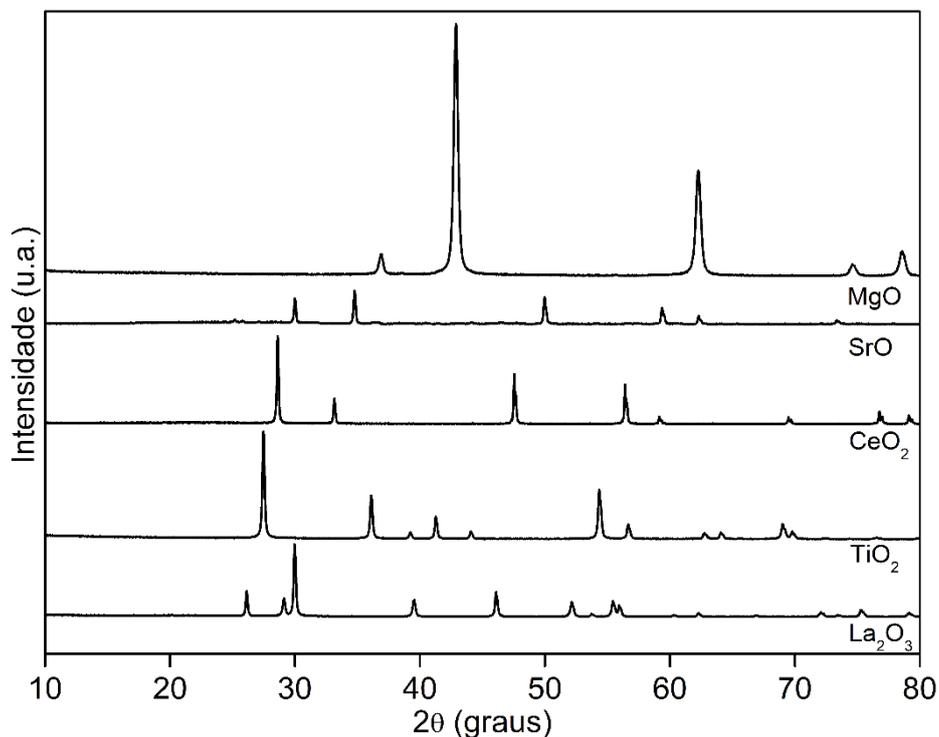
- Caracterização

A obtenção de cada estrutura foi verificada através da análise de difração de raios X, como visto na Figura 59. Para cada amostra foi observada a obtenção da fase esperada, como óxidos metálicos puros.

O óxido de lantânio apresentou padrões de difração correspondentes ao sistema cristalino hexagonal e grupo espacial P-3m1. Os principais picos de difração são encontrados em $2\theta = 26,1^\circ, 29,1^\circ, 30,0^\circ, 39,5^\circ, 46,1^\circ, 52,2^\circ, 55,4^\circ$ e $55,9^\circ$, correspondentes respectivamente aos planos cristalinos (100), (002), (011), (012), (110), (103), (112) e (201) do La_2O_3 (PDF n° 73-2141). O óxido de titânio formou-se na forma cristalina rutilo (tetragonal, P42/mnm). Os picos de difração com maior intensidade são encontrados em $2\theta = 27,5^\circ, 36,1^\circ, 41,3^\circ, 54,4^\circ, 56,7^\circ$ e $69,1^\circ$, correspondentes respectivamente aos planos cristalinos (110), (101), (111), (211), (220) e (301) do TiO_2 (PDF n° 73-1765).

O óxido de cério, de estrôncio e de magnésio (periclásio) apresentou padrões de difração similares ao sistema cristalino cúbico e grupo espacial Fm-3m. Os picos de difração com maior intensidade são encontrados em $2\theta = 28,6^\circ, 33,1^\circ, 47,6^\circ$ e $56,5^\circ$, para CeO_2 (PDF n° 65-5923), em $2\theta = 30,0^\circ, 34,7^\circ, 50,0^\circ, 59,4^\circ$ e $62,3^\circ$ para o SrO (PDF n° 6-520) e em $2\theta = 37,0^\circ, 43,0^\circ, 62,4^\circ, 74,8^\circ$ e $78,7^\circ$ para o MgO (PDF n° 77-2364), correspondentes respectivamente aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222).

Figura 59 – Difratomogramas de raios X (DRX) dos catalisadores La_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , SrO e MgO .



Fonte: Autoria própria

Os óxidos TiO_2 , CeO_2 e SrO apresentaram valores baixos de área específica de superfície e próximos entre si, sendo 1, 2 e 4 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Comparativamente, os óxidos La_2O_3 e MgO apresentaram valores maiores (17 e 39 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Entretanto, as áreas específicas de superfície encontradas apresentam valores abaixo do esperado quando comparada a óxidos similares na literatura sintetizados por métodos sol-gel (FRANCISCO et al., 2001; ZHANG; GAO, 2004). Isso acontece porque a temperatura necessária para a formação desses materiais é geralmente mais baixa que a empregada no presente trabalho. Os óxidos metálicos puros foram preparados e calcinados à 1000°C para reproduzir as condições de síntese dos óxidos do tipo perovskita. Assim, discrepâncias devido ao método de síntese e temperatura de calcinação foram eliminadas para a comparação do comportamento catalítico na reação de AOM. Por outro lado, isso resultou em uma diminuição da área específica de superfície desses materiais. Porém, de qualquer forma, temperaturas de calcinação abaixo da temperatura de reação (800 °C) levariam a caracterizações imprecisas devido às modificações que o catalisador sofreria durante a reação.