

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

**PRODUÇÃO DE ETENO A PARTIR DO ACOPLAMENTO OXIDATIVO
DO METANO UTILIZANDO BIOGÁS SINTÉTICO E CATALISADORES
DE BAIXO CUSTO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Izabelly Cassia May

Porto Alegre
2023

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

**PRODUÇÃO DE ETENO A PARTIR DO ACOPLAMENTO OXIDATIVO
DO METANO UTILIZANDO BIOGÁS SINTÉTICO E CATALISADORES
DE BAIXO CUSTO**

Izabelly Cassia May

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

Orientador: Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez

Porto Alegre
2023

ATA N° 392

Ata da Reunião da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de

IZABELLY CASSIA MAY
Graduada em Engenharia Química

Data: 16/02/2023

**TÍTULO: “PRODUÇÃO DE ETENO A PARTIR DO ACOPLAMENTO
OXIDATIVO DO METANO UTILIZANDO BIOGÁS SINTÉTICO E
CATALISADORES DE BAIXO CUSTO”**

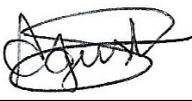
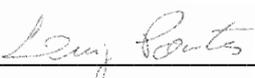
Orientador: Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez – DEQUI/UFRGS

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Camila Ottonelli Calgaro – IFSul

Profa. Dra. Caroline Borges Agustini – DEQUI/UFRGS

Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes – UFBA

<u>Julgamento:</u>	Assinatura	Parecer (*)
	 _____	APROVADO
	 _____	APROVADO
	 _____	APROVADO

Parecer Final: _____

Alterações sugeridas: Conforme discutido na arguição.

Data da entrega da versão final: 45 dias após a defesa

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

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por ter me proporcionado uma formação gratuita e de qualidade, tanto na graduação, quanto no mestrado em Engenharia Química, além de ter sido, por boa parte da minha vida, minha segunda casa, me apresentando amigos e colegas que me acompanharão para toda a vida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e todos os seus professores e funcionários, pela oportunidade de ter cursado um mestrado de excelência, bem como pela estrutura de laboratórios e serviços de análises que tornaram esta pesquisa possível.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez, pela orientação, ajuda, esclarecimentos e facilitação de toda a pesquisa realizada ao longo destes 3 anos.

Aos colegas de laboratório, Yan, Isabele e Dirléia, pelos ensinamentos, colaborações e companheirismo no dia a dia do laboratório.

À banca, pela disponibilidade de avaliar meu trabalho.

À CAPES, por ter financiado alguns meses do meu trabalho, enquanto eu ainda seguia meu mestrado em tempo integral.

À Luming, por flexibilizar meus horários de trabalho, permitindo que eu realizasse as atividades de pesquisa.

Aos meus pais, Ana Maria e Thadeus, e irmão, Lucas, por serem minha base, me apoiando em todas as minhas ideias. Vocês fazem parte de todas as minhas conquistas e elas são suas também.

Aos meus avós, Lorena e Isidoro e demais familiares, por sempre se preocuparem com o andamento de meus estudos, me desejando saúde e sucesso. As palavras de incentivo de vocês foram fundamentais para tudo isso.

Ao meu namorado, Rafael, por ser meu porto seguro e me apoiar no dia a dia desta dupla jornada de trabalho e mestrado. Muito obrigada por todo o incentivo, companheirismo, pela sua torcida por mim e, também, pelos insights acadêmicos.

A todos os meus amigos, por todo apoio, torcida e incentivo.

RESUMO

O eteno é um produto de grande importância, muito utilizado como matéria-prima para a produção de inúmeros produtos plásticos. Este trabalho apresenta uma rota alternativa para a produção de eteno, através do processo catalítico de Acoplamento Oxidativo do Metano (AOM). Os materiais avaliados como catalisadores foram a casca de ovo, calcita, dolomita e cal virgem, empregados como precursores de CaO e MgO. Para isso, todos os materiais, com exceção da cal virgem, foram calcinados previamente à reação, por 2 h, a 800°C, sob fluxo de ar e foram caracterizados através de análise de área superficial específica e volume de poros (BET/BJH), difração de raios-X (DRX) e dessorção à temperatura programada de CO₂ e O₂ (TPD-CO₂ e TPD-O₂). Os catalisadores foram avaliados na faixa de temperatura de 650°C a 800°C, utilizando uma razão de 1:2:9 de CH₄:ar:N₂. Para a cal virgem, também foi avaliada a influência da vazão de O₂, bem como da vazão de CO₂ no meio reacional, onde a razão CH₄/CO₂ foi escolhida de forma a simular a presença de biogás sintético. A análise de BET/BJH indicou que todos os materiais possuem tamanho de poros na região de macro e mesoporos. A análise de DRX mostrou que a casca de ovo calcinada foi o material que apresentou maior cristalinidade, sendo composta pela fase CaO. A calcita, dolomita e cal virgem apresentaram picos de CaO e MgO e a cal virgem também apresentou picos de Ca(OH)₂. Os perfis de TPD-CO₂ mostraram que todos os materiais apresentaram sítios de força básica, distribuídos, majoritariamente, entre sítios de força média e força forte. Já os perfis de TPD-O₂ mostraram que o tipo de oxigênio predominante em todos os materiais é oxigênio de rede superficial. Os testes de atividade para o AOM convencional indicaram que a conversão de metano é positivamente influenciada pela temperatura. O melhor resultado de conversão de metano foi obtido empregando a calcita (28,3%), mas a casca de ovo apresentou os melhores resultados de seletividade de eteno (32,9%). Observou-se que a presença de CO₂ como reagente trouxe um impacto positivo na reação de AOM, desfavorecendo a formação de CO₂ como produto, aumentando, portanto, a seletividade de eteno, de 25,9% para 44,5%. Concluiu-se, também que maiores vazões de O₂ favorecem a conversão de metano, mostrando que o O₂ é o principal agente oxidante da reação.

Palavras-chave: Acoplamento Oxidativo do Biogás; Produção de Eteno; Catálise; Acoplamento Oxidativo do Metano; Catalisadores CaO-MgO

ABSTRACT

Ethylene is a product of great importance, widely used as a raw material to produce numerous plastic products. This work presents an alternative route to produce ethylene, through the Oxidative Coupling of Methane (OCM), evaluating biogas as a source of methane. The materials evaluated as catalysts were eggshell, calcite, dolomite and lime (quicklime). All materials, except lime, were calcined before the reaction, for 2 h, at 800°C, under air flow and were characterized through analysis of specific surface area and pore volume (BET/BJH), X-ray diffraction (XRD) and temperature programmed desorption of CO₂ and O₂ (TPD-CO₂ and TPD-O₂). The catalysts were evaluated in the temperature range of 650°C to 800°C, using a 1:2:9 ratio of CH₄:air:N₂. The influence of the O₂ flow as well as the CO₂ flow in the reaction medium was also evaluated for lime. The BET/BJH analysis indicated that all materials have pore sizes in the macro and mesopores region. The XRD analysis showed that calcined eggshell was the material presenting the highest crystallinity, exhibiting the CaO phase. Calcite, dolomite and lime showed peaks of CaO and MgO and lime also showed peaks of Ca(OH)₂. TPD-CO₂ profiles showed that all materials had basic strength sites, mostly distributed between medium and strong strength sites. TPD-O₂ profiles showed that the predominant type of oxygen in all materials is surface lattice oxygen. Catalytic activity tests for conventional OCM indicated that methane conversion is positively influenced by temperature. Calcite was the material presenting the best result for methane conversion (28.3%), whereas eggshell showed the best results for ethylene selectivity (32.9%). It was observed that the presence of CO₂ as a reagent had a positive impact on the OCM reaction, disfavoring the formation of CO₂ as a product. Hereby, ethylene selectivity was increased from 25.9% to 44.5%. It was also concluded that higher O₂ flow favors methane conversion, showing that O₂ is the main oxidizing agent of the reaction.

Keywords: Oxidative Coupling of Biogas; Ethylene Production; Catalysis; Methane Oxidative Coupling; CaO-MgO Catalysts

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Principais produtos derivados do eteno	14
Figura 2.2 Evolução do número de plantas e do volume de biogás produzido no Brasil entre 2003 e 2021 – <i>Adaptado de</i> (CIBIOGÁS, 2022)	23
Figura 3.1 Unidade experimental utilizada para os testes de atividade catalítica	30
Figura 4.1 Difractogramas das amostras, onde as amostras <i>Casca de Ovo</i> , <i>C325</i> e <i>D325</i> são calcinadas e a amostra <i>Cal Virgem</i> é sem calcinação.	34
Figura 4.2 Perfis de TPD-CO ₂ das amostras, onde as amostras <i>Casca de Ovo</i> , <i>C325</i> e <i>D325</i> são calcinadas e a amostra <i>Cal Virgem</i> é não-calcinada	37
Figura 4.3 Perfis de TPD-O ₂ das amostras, onde as amostras <i>Casca de Ovo</i> , <i>C325</i> e <i>D325</i> são calcinadas e a amostra <i>Cal Virgem</i> é não-calcinada	39
Figura 4.4 Resultados dos testes de rampa de temperatura para a reação de AOM, sem a inclusão de CO ₂ como reagente, onde: a) Conversão de metano; b) Seletividade de eteno; c) Seletividade de etano; d) Seletividade de CO ₂	41
Figura 4.5 Resultado do teste de estabilidade, a 800 °C, utilizando a casca de ovo como catalisador	46
Figura 4.6 Influência da vazão de CO ₂ na reação de AOM (testes de rampa), onde: a) Conversão de metano; b) Seletividade de eteno; c) Seletividade de etano; d) Seletividade de CO ₂	47
Figura 4.7 Influência da vazão de O ₂ na reação de AOM (testes de rampa), onde: a) Conversão de metano; b) Seletividade de eteno; c) Seletividade de etano; d) Seletividade de CO ₂	50
Figura 4.8 Resultado do teste de estabilidade, utilizando a cal virgem como catalisador	52
Figura 8.1 Análise de TGA e DTA das amostras <i>C325</i> e <i>D325</i>	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Reações que podem ocorrer no processo de AOM, sob a presença de O ₂ como agente oxidante	16
Tabela 2.2 Reações envolvidas na rota de CO ₂ -AOM	17
Tabela 2.3 Comparação de diferentes abordagens encontradas na literatura para a reação de AOM	21
Tabela 3.1 Vazões de gases utilizadas nos experimentos com variação da vazão de ar e de CO ₂	31
Tabela 4.1 Resultados de área superficial e volume de poros para os catalisadores analisados, onde as amostras <i>Casca de Ovo</i> , <i>C325</i> e <i>D325</i> são calcinadas e a amostra <i>Cal Virgem</i> é não-calcinada	33
Tabela 4.2 Resultados de integração das áreas da TPD-CO ₂	37
Tabela 4.3 Resultados de integração das áreas da TPD-O ₂	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOM – Acoplamento Oxidativo de Metano

BET - *Brunauer-Emmett-Teller*

BJH - *Barrett-Joyner-Halenda*

C₂ – Eteno e Etano

C325 - Calcita

D325 - Dolomita

DRX - Difração de Raios-X

DTA - *Differential Thermal Analysis*

ESG - *Environmental, Social and Governance*

F – Vazão Molar

PROCAT - Laboratório de Processos Catalíticos

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

S_{BET} - Área Superficial Específica

S_{C₂H₄/C₂*} - Seletividade de Eteno ou C₂

T - Temperatura

TCD – *Thermal conductivity detector*

TGA - *Thermogravimetric Analysis*

TPD - *Temperature Programmed Dessorption*

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

X_{CH₄} – Conversão de Metano

SUMÁRIO

RESUMO.....	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	9
SUMÁRIO.....	10
1 INTRODUÇÃO.....	12
1.1 OBJETIVO.....	13
1.1.1 Objetivo Geral.....	13
1.1.2 Objetivos Específicos	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Cenário atual da produção de eteno.....	14
2.2 Acoplamento Oxidativo do Metano	15
2.2.1 Reações envolvidas e mecanismo	15
2.2.2 Catalisadores empregados.....	17
2.2.3 Biogás como fonte renovável de metano.....	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 Preparação dos catalisadores	26
3.1.1 Cal Virgem.....	26
3.1.2 Calcita (C325) e dolomita (D325)	26
3.1.3 Casca de Ovo.....	26
3.2 Caracterização dos catalisadores.....	27
3.2.1 Adsorção-dessorção de N ₂	27
3.2.2 Difração de Raios X.....	27
3.2.3 Dessorção à temperatura programada (TPD)	27
3.2.3.1 TPD - CO ₂	27
3.2.3.2 TPD – O ₂	28
3.3 Avaliação da atividade dos catalisadores.....	28

3.3.1	Reação de AOM convencional (apenas com ar como oxidante)	30
3.3.1.1	Testes de Rampa	30
3.3.1.2	Testes de Estabilidade	30
3.3.2	Reação de AOM com a inclusão de CO ₂ como reagente.....	31
3.3.2.1	Testes de Rampa	31
3.3.2.2	Testes de Estabilidade	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1	Caracterização dos catalisadores.....	33
4.1.1	Análise BET/BJH	33
4.1.2	Difração de Raios X.....	34
4.1.3	Dessorção à temperatura programada (TPD)	35
4.1.3.1	Dessorção de CO ₂ à temperatura programada (TPD - CO ₂)	35
4.1.3.2	TPD – O ₂	38
4.2	Avaliação da atividade dos catalisadores	40
4.2.1	Reação de AOM convencional (apenas com O ₂ como agente oxidante)	40
4.2.1.1	Rampa de Temperatura.....	40
4.2.1.2	Teste de Estabilidade	45
4.2.2	Reação de AOM com a inclusão de CO ₂ como reagente.....	46
4.2.2.1	Rampa de Temperatura.....	46
4.2.2.1.1	<i>Influência da Vazão de CO₂</i>	46
4.2.2.1.2	<i>Influência da Vazão de O₂</i>	49
4.2.2.2	Testes de Estabilidade	51
5	CONCLUSÃO	53
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
7	REFERÊNCIAS	56
8	ANEXO 1	62

1 INTRODUÇÃO

As olefinas leves, como o eteno, têm grande importância como matéria-prima para a produção de inúmeros produtos plásticos comumente utilizados no dia a dia da população. A produção de eteno é estimada em mais de 200 milhões de toneladas por ano, com tendência de crescimento (CAO et al., 2021). A principal rota de produção de eteno se dá através da pirólise da nafta, produzindo, além de eteno, outras olefinas leves e aromáticos como coprodutos. Por ser um processo altamente endotérmico e por necessitar de processos criogênicos complexos para a purificação, a produção de eteno consome bastante energia, com alta emissão de gases de efeito estufa atrelada. Estima-se que, para cada tonelada de eteno produzida, são emitidos de 1 a 2 toneladas de CO_2 (GAO et al., 2019). Por isso, a busca de novas rotas de produção de eteno é de extrema importância.

O Acoplamento Oxidativo do Metano (AOM), se apresenta como uma rota alternativa para a produção de eteno. Nesta rota, utiliza-se tipicamente metano puro, que, em conjunto com um agente oxidante (tipicamente O_2), produz eteno e etano como principais produtos, na presença de um catalisador. O metano pode, ainda, ser convertido a CO_2 em reações paralelas de combustão, que são indesejadas. Os principais catalisadores que vêm sendo aplicados nesta reação são materiais à base de óxidos puros ou mistos, com propriedades básicas.

Esta temática já vem sendo explorada pelo Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT), grupo onde essa dissertação foi realizada. Nos trabalhos precedentes, a casca de ovo calcinada foi avaliada como catalisador da reação, demonstrando resultados de atividade catalítica promissores.

Neste trabalho, serão avaliados catalisadores à base de CaO e MgO derivados de materiais abundantes na natureza e de baixo custo, como a calcita, dolomita, cal virgem e casca de ovo, evitando o uso de catalisadores à base de metais com risco de esgotamento nas próximas décadas. Também será explorado o uso de uma fonte renovável de metano, o biogás, que é produzido a partir do tratamento anaeróbico de resíduos. Neste trabalho, o biogás testado será um biogás sintético, composto somente de metano e CO_2 . Portanto, o efeito das impurezas presentes no biogás não será avaliado. O uso do biogás para o Acoplamento Oxidativo é pouco explorado na literatura, o que traz, portanto, um caráter inovador deste trabalho. Outra vantagem do uso do biogás é o CO_2 presente em sua composição, que pode ter

potencial de deslocar o equilíbrio da reação de combustão do metano em CO_2 , trazendo maior seletividade para a produção de eteno e etano.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 *Objetivo Geral*

O objetivo geral desta pesquisa foi a produção de eteno a partir do AOM, avaliando materiais de baixo custo como precursores de CaO e MgO para serem aplicados como catalisadores da reação. Além disso, o biogás sintético também foi avaliado como fonte de metano para esta reação, onde foi estudado como o CO_2 presente no biogás influencia nos resultados de atividade catalítica desta rota.

1.1.2 *Objetivos Específicos*

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- a) avaliar a calcita, dolomita, casca de ovo e a cal virgem como precursores de CaO e MgO para serem aplicados como catalisadores da rota convencional de AOM, utilizando uma fonte de metano pura e O_2 como agente oxidante;
- b) avaliar o biogás sintético como fonte de metano para a reação de AOM, através da variação da vazão de CO_2 e O_2 na alimentação (condições do processo), utilizando a cal virgem como catalisador

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cenário atual da produção de eteno

O eteno é um produto de grande importância, utilizado como matéria-prima para a produção de inúmeros produtos poliméricos utilizados em todo o mundo. O mercado de eteno movimentou US\$ 234 bilhões em 2021 e vem crescendo a uma taxa de 7% (THE BUSINESS RESEARCH COMPANY, 2021). A Figura 2.1 apresenta um esquema que mostra os principais produtos que podem ser derivados do eteno.

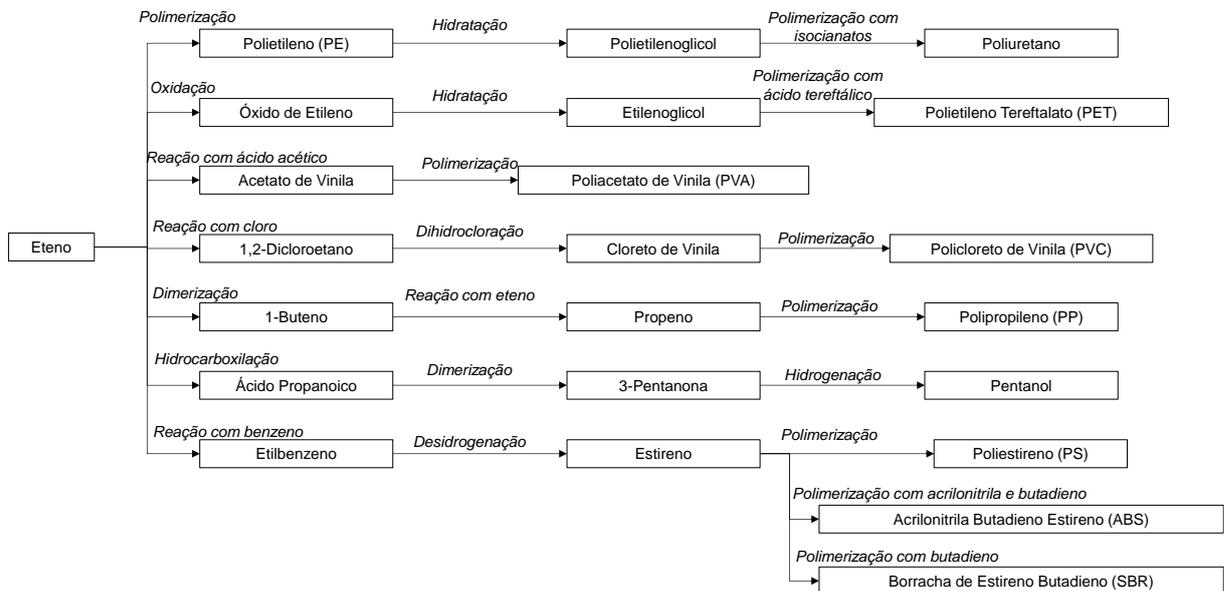


Figura 2.1 Principais produtos derivados do eteno
Adaptado de (CHOI et al., 2015)

Atualmente, a principal forma de produção desta olefina se dá através do processo de craqueamento a vapor, onde a nafta corresponde a 43% da matéria-prima utilizada para a produção de eteno (GU; KIM; LIM, 2022). Caso esta lógica seja mantida no futuro, a crescente demanda implicará em um consumo ainda maior de produtos fósseis, aumentando as emissões de gases de efeito estufa atreladas a este tipo de matéria-prima, que estão diretamente relacionadas ao aquecimento global. Além disso, o processo usual de produção de eteno necessita de uma alta demanda energética, sendo um dos 5 processos químicos que mais consomem energia no mundo (GU; KIM; LIM, 2022). Como a energia utilizada é normalmente proveniente da queima de combustíveis fósseis, existem altas emissões de gases de efeito estufa atrelados, também, ao processo. O processo de produção de eteno por craqueamento a vapor é um dos que mais contribuem para as emissões de gases de

efeito estufa, liberando mais 260 milhões de toneladas de CO₂ por ano na atmosfera (BIKBAEVA et al., 2023).

Desta forma, a busca por novas rotas de produção de eteno é de grande importância. Para contribuir com as metas de redução de emissões estabelecidas pelo Acordo de Paris, a indústria química deve buscar novas rotas de produção desta olefina, através do uso de matérias-primas renováveis. Movimentos recentes na economia, como o novo *Green Deal* pós-pandemia (SMOL, 2022) e os fundos ESG (*Environmental, Social and Governance*), que estão cada vez mais em pauta, podem contribuir para essa mudança de paradigma.

2.2 Acoplamento Oxidativo do Metano

2.2.1 Reações envolvidas e mecanismo

O acoplamento oxidativo de metano (AOM) é uma rota promissora para a conversão direta de metano em olefinas leves, como o eteno, principalmente quando se leva em conta o cenário atual de aumento da disponibilidade de metano, através das descobertas de novas reservas gás natural (GALADIMA; MURAZA, 2016) e do aumento da produção de biogás, gás renovável rico em metano, em todo o mundo (IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2020). No AOM, o metano reage de forma catalítica com um agente oxidante, produzindo eteno e etano como principais produtos. Além disso, a oxidação do metano a CO_x também ocorre por meio de reações paralelas indesejadas. A Tabela 2.1 mostra uma lista de reações que podem ocorrer para a rota de AOM, sob a presença de O₂ como agente oxidante.

Tabela 2.1 Reações que podem ocorrer no processo de AOM, sob a presença de O₂ como agente oxidante

Reação	ΔH°_{298} (kJ.mol ⁻¹)	Reação
$2 \text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	-177	1
$2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-282	2
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-802	3
$\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-105	4
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	137	5
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-278	6
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$	-36	7
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-757	8
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$	210	9
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41	10

Adaptado de (LIU et al., 2022)

O O₂ é o principal agente oxidante empregado na rota de AOM. Alguns mecanismos propostos na literatura sugerem que o oxigênio sofre adsorção dissociativa nos sítios livres do catalisador, formando radicais oxigênio. Estes radicais são responsáveis pela ativação do metano, formando os radicais metil que são, então, acoplados na fase gasosa, formando etano. A partir disso, o eteno é finalmente produzido através da reação de desidrogenação do etano (FLEISCHER et al., 2016) ou, ainda, a partir da sua oxidação parcial (LIMA; PEREZ-LOPEZ, 2021).

Entretanto, na rota de AOM com O₂ como agente oxidante, parte do metano tende a ser oxidado em produtos CO_x, diminuindo a seletividade para produtos C₂ (eteno e etano). De forma a mitigar este efeito, outros tipos de reagentes gasosos vêm sendo estudados como agente oxidante, como CO₂, N₂O, e S₂ (ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021).

O uso do CO₂ como agente oxidante será aprofundado neste trabalho, uma vez que se pretende avaliar a aplicação do biogás na reação de AOM, e o biogás é

composto, majoritariamente, por metano e CO₂. Maiores detalhamentos sobre o biogás são aprofundados na seção 2.2.3.

O CO₂ pode ser aplicado como agente oxidante, pois fornece, por meio de decomposição, um oxigênio à superfície do catalisador, que ativa o metano, formando radicais metil. A partir disso, a formação de produtos C₂ é semelhante à rota do AOM-O₂, já mencionada (ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021).

A Tabela 2.2 mostra um compilado das reações globais envolvidas na rota de AOM, utilizando o CO₂ como agente oxidante.

Tabela 2.2 Reações envolvidas na rota de CO₂-AOM

Reação	ΔH°_{298} (kJ.mol ⁻¹)	Reação
$2 \text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	106	11
$2 \text{CH}_4 + 2 \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}$	284	12
$\text{CH}_4 + 3 \text{CO}_2 \rightarrow 4 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	330	13
$\text{C}_2\text{H}_4 + 4 \text{CO}_2 \rightarrow 6 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	375	14

Adaptado de (ISTADI; AMIN, 2005)

2.2.2 Catalisadores empregados

Os catalisadores empregados na reação de AOM se caracterizam pela presença de espécies de oxigênio na superfície, que funcionam como sítios ativos para a geração de radicais metil, necessários para a formação dos produtos C₂. Além disso, o catalisador também deve apresentar alta basicidade para facilitar a dessorção destes radicais (LIMA; PEREZ-LOPEZ, 2020a). Neste sentido, os principais catalisadores aplicados na reação do AOM são óxidos de metais de transição puros ou modificados e óxidos puros ou mistos derivados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (GALADIMA; MURAZA, 2016).

Os principais catalisadores que vêm sendo aplicados para a reação de AOM são materiais à base de Na₂WO₄/SiO₂ puro ou modificado com outros metais ou óxidos de metais, bem como perovskitas do tipo LaAlO₃ (CHUKEAW et al., 2019b; GU et al., 2018). Estes catalisadores possuem composição complexa e ainda possuem algumas limitações em termos de rendimento de produtos C₂. Portanto, para

viabilizar este processo em escala industrial, é necessário que se explorem novos catalisadores, de preferência, com composição mais simples.

Catalisadores à base de óxidos de metais alcalinos, com destaque para o CaO, vêm chamando a atenção por conta de sua alta atividade catalítica, alta disponibilidade e baixo custo, quando comparados a catalisadores de composição mais complexa, como os à base de NaWO₄. Os catalisadores à base de CaO vêm sendo aplicados em uma ampla gama de processos, com destaque para a reação de transesterificação, visando a produção de biodiesel (REYERO et al., 2015). Por serem materiais com propriedades básicas, também podem ser aplicados para a reação de AOM. Uma possível rota para a obtenção de CaO se dá a partir da calcinação de materiais contendo CaCO₃, que são encontrados abundantemente na natureza, estando presentes em minerais como a calcita e dolomita, bem como em resíduos animais, como a casca de ovo (PAVLOVIĆ et al., 2020). A calcita e a dolomita, mais especificamente, são materiais que possuem CaCO₃ e MgCO₃ em sua composição (SEDMALE et al., 2006), sendo que a proporção de MgCO₃ é maior na dolomita do que na calcita. Portanto, após decomposição térmica, a calcita e a dolomita também são fonte de MgO.

Alguns autores já estudaram catalisadores à base de CaO e MgO para a reação de AOM. Gao *et al.* utilizaram um catalisador à base de de MgO para a reação de AOM, testando diferentes temperaturas de reação, variando de 700 °C a 860 °C, com incrementos de 40 °C. A condição de temperatura que resultou nos melhores resultados de atividade catalítica foi 820 °C, onde a conversão de metano foi 24,9% e a seletividade para produtos C₂ foi de 41,8%. O estudo mostra que, em temperaturas entre 780 °C e 820 °C, ocorrem as melhores condições de formação do radical metil (GAO; ZHANG; WANG, 2008).

O trabalho de Philipp *et al.* estudou a influência da adição de CaO em materiais à base de MgO e mostrou que óxidos mistos que contém entre 10 e 15% de CaO exibiram maior atividade e seletividade para a formação de produtos C₂, portanto, o enriquecimento de MgO por CaO traz benefícios para a reação de AOM, devido, principalmente, ao aumento da basicidade do material. Os melhores resultados se deram a 750 °C, onde a conversão de metano foi de 16,5% e a seletividade de C₂ foi de 67,1% (PHILIPP et al., 1992). O efeito da adição de Ca em materiais à base de MgO também foi avaliado em um estudo mais recente, realizado por Cho *et al.*, onde

se observou que a adição de Ca modifica a basicidade do material, corroborando com o estudo anterior. Este estudo também mostrou que a adição de Ca atua na formação de novas vacâncias de oxigênio, onde as de basicidade forte tendem a converter o metano em CO₂, enquanto as de basicidade média tendem a convertê-lo em eteno, pois a desidrogenação do etano é favorecida. Quando Ca foi adicionado em uma proporção de 1% molar, obteve-se o melhor rendimento de C₂, passando de 2,1% para 14,1% (CHO et al., 2021).

Estes estudos mostram, portanto, que a reação de AOM é possível em materiais contendo CaO e MgO. Entretanto, em todos os casos, os catalisadores foram preparados por coprecipitação, logo, em nenhum destes estudos foram avaliados os óxidos derivados de calcita, dolomita e cal virgem. De fato, até onde se tem conhecimento, a avaliação da calcita e dolomita como precursor de CaO e MgO para uso como catalisador da reação de AOM é algo que ainda não foi explorado na literatura, e este trabalho traz, portanto, esta nova contribuição.

A utilização da casca de ovo como catalisador da reação de AOM já foi avaliada em alguns estudos. Karoshi *et al.* foi um dos primeiros grupos a testar a casca de ovo calcinada como catalisador da reação de oxidação parcial do metano. O grupo variou parâmetros como temperatura de reação, razão metano/oxigênio e a vazão total de gases. Todos estes parâmetros influenciaram na atividade catalítica. Os autores identificaram a formação de hidrocarbonetos na faixa de C₂-C₇. Os melhores resultados de produção de C₂ se deram a 650 °C, razão metano/oxigênio de 3 e vazão de gases de 800 mL/min, onde a conversão de metano foi de 23% e a seletividade de produtos C₂ foi de aproximadamente 35% (KAROSHI et al., 2015). Kwon *et al.* também avaliaram a casca de ovo calcinada para a reação de AOM e compararam seu desempenho juntamente com CaCO₃ comercial, que também foi calcinado previamente à reação. Os resultados obtidos mostraram uma atividade catalítica maior casca de ovo calcinada do que o CaCO₃ comercial, devido à presença de pequenas quantidades de Na e Mg na casca de ovo. A conversão de metano obtida para a casca de ovo foi de 23,71% e a seletividade de C₂ foi de 49,22%. Os autores buscaram, então, otimizar as concentrações de Na e Mg de forma a se melhorar ainda mais a atividade catalítica. Desta forma, foram sintetizados catalisadores à base de casca de ovo, contendo 5% de Na e 0,5% de Mg (em massa), o que melhorou os resultados de

conversão de metano, chegando a 32,80%. A seletividade de C₂ praticamente não foi alterada, ficando em 48,89% (KWON et al., 2021).

No Laboratório de Processos Catalíticos - PROCAT a casca de ovo também já foi avaliada como catalisador na reação de AOM, em dois estudos, onde foram avaliados diferentes pré-tratamentos para a casca de ovo previamente à reação. No primeiro estudo, Lima e Perez-Lopez avaliaram como a atmosfera da calcinação da casca de ovo influencia na atividade catalítica. As atmosferas de calcinação estudadas foram fluxo contínuo de O₂ e N₂. Também foi avaliada uma atmosfera estática, através da calcinação em mufla. Os melhores resultados se deram para a calcinação com fluxo de O₂, onde se obteve o material de maior força básica. A conversão de metano foi de 30,4% e a seletividade para C₂ foi de 60% (LIMA; PEREZ-LOPEZ, 2020a). No segundo estudo, Lima e Perez-Lopez avaliaram ciclos de calcinação-hidratação-recalcinação sob fluxo de ar e atmosfera estática como pré-tratamento para a casca de ovo e verificaram que o tipo de pré-tratamento influencia na área específica, cristalinidade e basicidade do material obtido. Os melhores resultados foram obtidos para as amostras hidratadas e calcinadas sob fluxo de ar, onde a conversão de metano foi de 29,2% e a seletividade para C₂ foi de 59,8% (LIMA; PEREZ-LOPEZ, 2021).

A Tabela 2.3 apresenta um resumo dos resultados apresentados nesta seção, trazendo, também, outras referências. As abordagens diferem entre si quanto ao tipo de catalisador utilizado, tipo de agente oxidante, razão CH₄/agente oxidante e temperatura de reação.

Tabela 2.3 Comparação de diferentes abordagens encontradas na literatura para a reação de AOM

Catalisador	Agente Oxidante	Razão CH ₄ /Agente Oxidante	T (°C)	X _{CH₄} (%)	S _{C₂H₄/C₂} * (%)	Referência
Na ₂ WO ₄ /Mn / SiO ₂ modificado com TiO ₂	O ₂	2	850	32,0	45,0	(YEOL et al., 2013)
LaInO ₃	O ₂	5	800	15,4	53,6*	(K. TANAKA, Y. SEKINE, J. INOUE, H. ARAKI, M. MATSUKATA, 2012)
MgO	O ₂	4	820	24,9	41,8*	(GAO; ZHANG; WANG, 2008)
Ca-MgO	O ₂	3	775	14,1* (rendimento)		(CHO et al., 2021)
Casca de Ovo	O ₂	2,4	800	29,2	59,8*	(LIMA; PEREZ-LOPEZ, 2021)
Casca de Ovo	O ₂	3	650	~23,0	~35,0*	(KAROSHI et al., 2015)
Casca de ovo + 5% Na + 0,5 % Mg	O ₂	3	775	32,8	48,9*	(KWON et al., 2021)
Na ₂ WO ₄ /Mn / SiO ₂	CO ₂	0,5	820	4,7	94,5*	(ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021)
CaO-NaCl/Na ₂ C O ₃	CO ₂	1	950	18,9	34,9	(ZHANG et al., 2019)

* Seletividade de C₂

2.2.3 Biogás como fonte renovável de metano

O biogás é uma fonte renovável de metano, produzido a partir da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos. Os principais resíduos empregados neste processo são dejetos de animais, resíduos sólidos urbanos (RSU), esgoto, efluentes agroindustriais e culturas de alto potencial energético, como milho (YANG et al., 2022). O tipo de resíduo e o tipo de reator/biodigestor onde ocorre a digestão anaeróbia

impactam na composição do biogás. A Tabela 2.4 apresenta os principais componentes e as faixas de concentrações que podem ser encontradas no biogás, para as condições de produção em aterro sanitário ou em biodigestores (GUPTA; KURIEN; MITTAL, 2023).

Tabela 2.4 Possibilidades de composição do biogás

Componente	Aterro Sanitário	Biodigestor
Metano – CH ₄ (%vol)	36 - 65	53 – 70
Dióxido de carbono – CO ₂ (%vol)	15 – 60	30 – 47
Nitrogênio - N ₂ e NH ₃ (%vol)	5 – 40	0 – 3
Hidrogênio – H ₂ (%vol)	0 – 5	0 – 2
Sulfeto de hidrogênio – H ₂ S (ppm _v)	0 – 100	0 – 5000
Oxigênio – O ₂ (%vol)	0 – 5	0 – 1
Umidade (%vol)	0 – 5	5 – 10
Siloxanos (mg/m ³)	0 – 50	0 – 41
Compostos orgânicos voláteis (mg/m ³)	0 – 4500	0,5 – 1543
Hidrocarbonetos halogenados (ppm _v)	20 – 200	-

Adaptado de Gupta et al. (2023)

O cenário do biogás no Brasil vem se expandindo de forma exponencial em relação ao número de plantas que estão em operação, bem como em relação ao volume de biogás produzido, como mostra a Figura 2.2. Em 2021, o Brasil possuía 755 plantas de biogás, produzindo, juntas, mais de 2,34 bilhões de metros cúbicos de biogás por ano. A título de comparação, a produção de eteno em 2020 pela Braskem, maior produtora do país, foi de 3,35 bilhões de metros cúbicos por ano (STATISTA RESEARCH DEPARTMENT, 2021), portanto, a produção brasileira de biogás já está na mesma ordem de grandeza da produção de etileno, atualmente.

O setor que mais produz biogás é o saneamento, contribuindo com 74% do volume produzido. Em segundo lugar vem a indústria e, por fim, a agropecuária, com 16% e 10% do volume de produção, respectivamente. A principal aplicação do biogás é a geração de energia elétrica, onde 71% do volume se destina para este fim. Em seguida vem a produção de energia térmica e, por fim, a geração de biometano, onde gera-se um gás intercambiável com o gás natural (CIBIOGÁS, 2022).

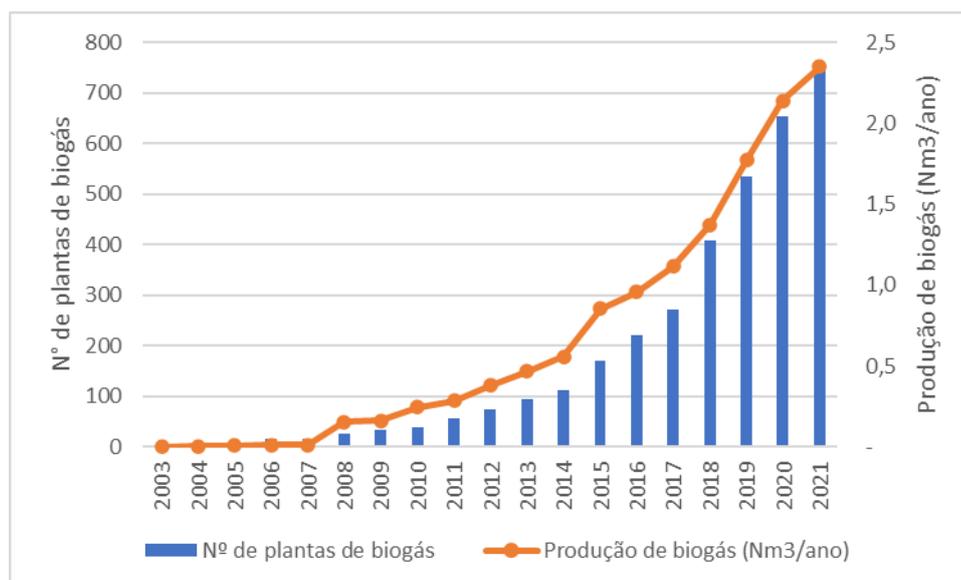


Figura 2.2 Evolução do número de plantas e do volume de biogás produzido no Brasil entre 2003 e 2021 – *Adaptado de (CIBIOGÁS, 2022)*

Entende-se que o biogás tem potencial de ser uma boa opção para a reação de AOM, pois, além de ser fonte de metano renovável, também possui CO_2 em sua composição. A presença de CO_2 como reagente pode deslocar o equilíbrio da combustão do metano no sentido de desfavorecer a formação de CO_2 , trazendo, assim, maior seletividade para a produção de produtos C_2 . Além disso, o CO_2 também pode atuar como agente oxidante da reação, como visto na seção 2.2.1.

Apesar desses potenciais benefícios, a aplicação do biogás para a reação de AOM ainda é pouco explorada na literatura. Entretanto, alguns trabalhos já avaliaram a aplicação deste gás renovável para a produção de produtos C_2 , seja por meios experimentais, ou por meios de simulação.

Penteado *et al.* (2018) realizaram uma avaliação técnico-econômica da rota de AOM, que foi implementada no software *Aspen Plus v9*, utilizando dados da literatura e modelos de simulação de Monte Carlo. Os autores consideraram o biogás produzido a partir da digestão anaeróbia da vinhaça como fonte de metano da reação, onde o biogás era tratado previamente para remover o H_2S . Os resultados obtidos mostraram que o processo se mostrou viável em uma ampla gama de cenários, uma vez que 74% dos cenários estudados apresentaram valor presente líquido (VPL) positivo (PENTEADO *et al.*, 2018).

O mesmo grupo também realizou uma análise multi-perspectiva do AOM, utilizando dados experimentais de uma planta piloto, que utilizava metano puro para

a reação, empregando, como catalisador, um material à base de $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. Com os dados experimentais obtidos, os autores implementaram análises técnico-econômicas por meio de simulações *Aspen-Plus*, a fim de avaliar múltiplos tópicos de interesse. Entre eles, os autores avaliaram se era mais benéfico para o processo purificar o biogás (ou seja, realizar a remoção de CO_2), antes ou após o processo de AOM. Os autores concluíram que é melhor realizar a purificação antes do processo de AOM, pois, dessa forma, se reduz o custo de fornecimento do metano (REZA et al., 2019). Porém, neste estudo, os autores consideraram que o CO_2 atuava simplesmente como um diluente da reação e não avaliaram o efeito da presença do CO_2 como possível mitigador da reação de combustão do metano.

O trabalho de Aika e Nishiyama (1988) foi um dos primeiros a avaliar o uso do CO_2 , em conjunto com o O_2 , como agentes oxidantes da reação de AOM. A proporção entre $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$ utilizada foi de 1:1:0,01 e os materiais avaliados como catalisadores foram PbO-MgO e PbO-CaO . Primeiramente, foi avaliado se estes catalisadores seriam capazes de aproveitar ambos os gases, CO_2 e O_2 , como oxidantes da reação e os resultados mostraram que, para ambos os catalisadores, isto foi possível. Foi observado que a inserção do CO_2 diminuiu a perda de energia livre do processo de AOM, e, também, melhorou-se o rendimento de C_2 na presença de CO_2 (AIKA; NISHIYAMA, 1988).

Song e Loban (1994) testaram um catalisador à base de Li/MgO para a reação de AOM, na qual as razões de CH_4/O_2 foram variadas de 0,5 a 35, variando-se, também, a vazão de CO_2 . Foram observados efeitos de envenenamento por CO_2 na conversão de metano. Entretanto, a seletividade para C_2 não foi afetada pela presença de CO_2 . Além disso, foi identificado que uma pequena quantidade de metano reage com o CO_2 , formando CO (SONG; LOBBAN, 1994).

Litawa et al. (2013) estudaram a influência do CO_2 na reação de AOM, avaliando materiais à base de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ e CaO/CeO_2 como catalisadores, em uma alimentação contendo CH_4 e, também, O_2 como agente oxidante. Os resultados obtidos mostraram que a presença de CO_2 no meio reacional aumentou a seletividade de eteno e etano e não influenciou negativamente nos resultados de conversão de metano. Os melhores resultados foram observados para o catalisador CaO/CeO_2 , onde a seletividade de C_2 aumentou de 36% para 41% (LITAWA; MICHORCZYK; OGONOWSKI, 2013). Entretanto, ao longo deste trabalho, os autores não avaliaram

o uso de metano e CO₂ dentro de proporções compatíveis com as encontradas no biogás.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção descreve como foi realizada a preparação dos catalisadores, detalhando, também, como estes materiais foram caracterizados e testados em ensaios de atividade catalítica.

3.1 Preparação dos catalisadores

3.1.1 Cal Virgem

A cal virgem utilizada neste trabalho foi a cal virgem comercial da marca Nacional Distribuidora. Previamente aos testes, o material foi peneirado e a fração entre 32 – 42 mesh foi separada para caracterização e para os testes de atividade catalítica. Esta granulometria já foi testada em trabalhos prévios do PROCAT (DIAS; PEREZ-LOPEZ, 2023; ROSSET; FÉRIS; PEREZ-LOPEZ, 2021) e foi escolhida de forma a minimizar as perdas de carga que poderiam ser causadas por conta de uma granulometria muito fina, assim como minimizar os problemas transferência de massa, no meio reacional, que podem surgir caso o material tenha uma granulometria mais grosseira.

3.1.2 Calcita (C325) e dolomita (D325)

A calcita e dolomita, ambos materiais comerciais denominados, respectivamente, C325 e D325, foram, primeiramente, peneirados. Neste caso, a granulometria de 32 – 42 mesh também foi utilizada. Previamente aos testes, os materiais foram calcinados sob fluxo de ar sintético ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), por 2 h, a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, com rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Estas condições de calcinação também já haviam sido testadas em trabalhos prévios, mas para outro material, que foi a casca de ovo (LIMA; PEREZ-LOPEZ, 2020b, 2021) onde observou-se que as condições de tempo e temperatura empregadas eram suficientes para a calcinação. Após isso, os materiais foram caracterizados e utilizados nos testes de atividade catalítica.

3.1.3 Casca de Ovo

A casca de ovo utilizada foi a casca de ovo de galinha vermelho. A casca de ovo foi, primeiramente, lavada com água destilada, onde foi retirada a película interna do ovo. Em seguida, o material lavado foi levado para secagem em mufla, a $100 \text{ }^\circ\text{C}$,

durante a noite. Após isso, o material foi moído em almofariz e peneirado, onde a fração entre 32 – 42 mesh foi calcinada sob fluxo de ar sintético ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), por 2 h, a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, com rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Estas condições já foram testadas em trabalhos prévios, onde observou-se que a calcinação sob atmosfera de ar sintético foi a que apresentou melhor resultado de atividade catalítica (LIMA; PEREZ-LOPEZ, 2020b). Após isso, o material foi caracterizado e utilizado nos testes de atividade catalítica.

3.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.1 Adsorção-dessorção de N_2

Os catalisadores foram caracterizados quanto à área superficial específica (S_{BET}) e ao volume de poros, através de medidas de adsorção-dessorção de N_2 , realizadas no equipamento Quantachrome NOVA 4200e, já detalhadas em trabalhos prévios do grupo (ROSSET et al., 2019). Previamente à análise, as amostras foram degaseificadas sob vácuo, por 3 h. A área superficial específica foi determinada a partir do método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) e o volume de poros foi determinado pelo método BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*)

3.2.2 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada com o objetivo de se determinar a estrutura e fases cristalinas das amostras. Os difratogramas de DRX foram obtidos em difratômetro Bruker D2 Phaser, com potência de 30 kV e radiação de 0,154 nm. O intervalo analisado foi de 10 a 70° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de exposição de 1 segundo, conforme já descrito em trabalhos prévios do PROCAT (LIMA; PEREZ-LOPEZ, 2019).

3.2.3 Dessorção à temperatura programada (TPD)

3.2.3.1 TPD - CO_2

A dessorção à temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2) foi realizada para se determinar a basicidade dos materiais. Para esse fim, foi utilizado o sistema multipropósito SAMP3, com detector de condutividade térmica (TCD). Esta análise foi

realizada no próprio PROCAT, seguindo metodologia já descrita em trabalhos precedentes (CALGARO; PEREZ-LOPEZ, 2019). Primeiramente, a amostra passou por uma purga de 30 min, a 100 °C, sob fluxo de He (30 mL.min⁻¹). Em seguida, foi realizada a adsorção de CO₂ (30 mL.min⁻¹), por 30 min, também a 100 °C. Posteriormente, foi realizada uma nova purga, sob fluxo de He (30 mL.min⁻¹), por 30 min. Após isto, foi realizada a etapa de dessorção, sob fluxo de He (30 mL.min⁻¹), onde a temperatura foi aumentada até 800 °C, com uma rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, formando o perfil de TPD-CO₂ de cada amostra .

3.2.3.2 TPD – O₂

Os materiais foram caracterizados por dessorção à temperatura programada de O₂ (TPD-O₂) para se determinar as espécies de oxigênio presentes. Para esta análise, também se utilizou o sistema multipropósito SAMP3, com detector de condutividade térmica (TCD). A metodologia de análise foi baseada em trabalho do grupo já publicado (LIMA; PEREZ-LOPEZ, 2021), onde a etapa de adsorção foi realizada por 1h, utilizando 30 mL.min⁻¹ de uma mistura de 5% de O₂/N₂, em volume, à temperatura ambiente. Em seguida, foi realizada uma purga sob fluxo de N₂ (30 mL.min⁻¹), por 30 min. Após isto, a etapa de dessorção foi conduzida sob fluxo de N₂ (30 mL.min⁻¹), onde a amostra foi aquecida até 850 °C, com uma rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, formando o perfil de TPD-O₂ referente a cada material.

3.3 Avaliação da atividade dos catalisadores

Todos os testes de atividade dos catalisadores foram realizados utilizando 0,1 g de catalisador, em um reator tubular de quartzo, onde as amostras foram colocadas sobre lâ de quartzo, que serviu como suporte do catalisador. O reator foi mantido sob pressão atmosférica e aquecido com a ajuda de um forno de resistência elétrica. A temperatura foi medida através de termopares do tipo-K, da marca Novus, e a vazão dos gases foi controlada através de controladores de fluxo mássico, da marca Sierra Instruments.

Primeiramente, o reator foi aquecido sob fluxo de N₂, até se atingir a temperatura de início de reação, conforme o tipo de reação (rampa ou estabilidade). As condições de temperatura, vazão de gases e catalisadores empregados para os testes são detalhadas nas seções 3.3.1 e 3.3.2.

Os produtos obtidos para cada reação foram analisados por cromatografia gasosa em linha (Varian 3600 cx), equipado com detector de condutividade térmica (TCD). Para os testes de rampa, foram realizadas 5 injeções por temperatura, com corrida de 4 minutos por injeção. Para os testes de estabilidade, foram realizadas análises em intervalos de 10 min. A conversão de metano e a seletividade dos produtos foram calculadas a partir da Equação 1 e Equação 2, conforme apresentado em estudos prévios (LIMA; PEREZ-LOPEZ, 2021).

$$\text{Conversão de } CH_4 (\%) = \frac{F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out}}{F_{CH_4,in}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{Seletividade de produto } (\%) = \frac{F_{produto}}{\sum F_{produtos}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Na Equação 1 e Equação 2, F é a vazão molar, que é proporcional à integração das áreas obtidas nos cromatogramas. O valor considerado para os cálculos foi a média das integrações das áreas obtidas para as 5 injeções. Os produtos considerados para a seletividade foram os produtos contendo carbono em sua composição, ou seja, eteno, etano e CO₂

Nos testes em que houve a inclusão de CO₂ como reagente, a seletividade de CO₂ foi calculada considerando somente o CO₂ produzido ao longo da reação. Nestes casos, o sinal lido no cromatógrafo era proporcional à vazão molar do CO₂ acrescentado junto com a alimentação, mais o CO₂ produzido ao longo da reação. Para se obter o sinal referente somente ao CO₂ produzido na reação, foram feitas análises do branco da alimentação, onde a parcela do CO₂ referente à alimentação pôde ser descontada do sinal total.

A Figura 3.1 mostra a unidade experimental utilizada para os testes de atividade catalítica, realizados no PROCAT.

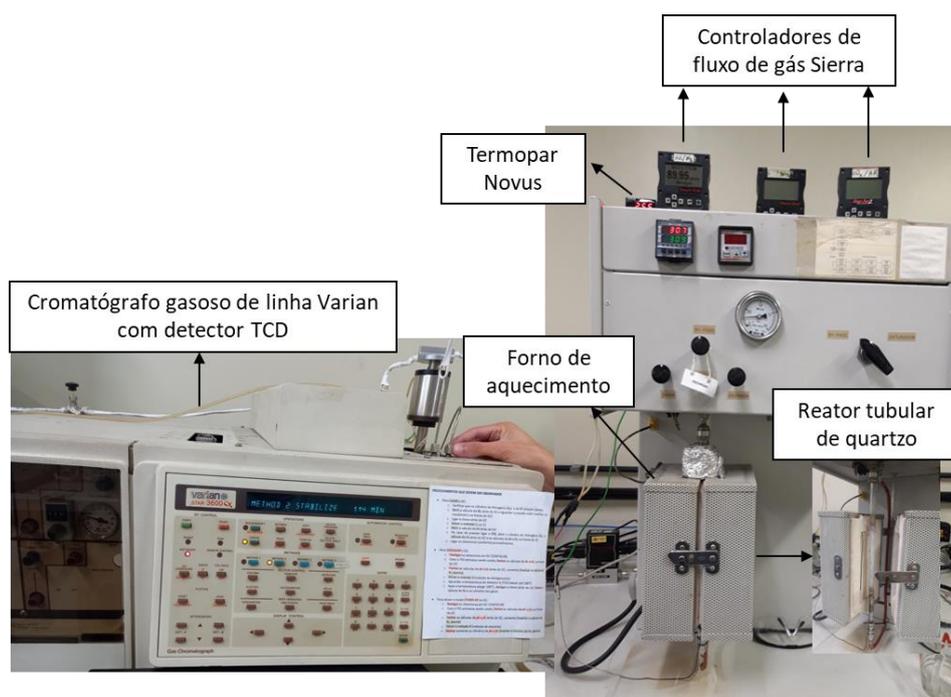


Figura 3.1 Unidade experimental utilizada para os testes de atividade catalítica

3.3.1 Reação de AOM convencional (apenas com ar como oxidante)

3.3.1.1 Testes de Rampa

Para estes testes, foram avaliados 4 catalisadores diferentes: cal virgem, calcita, dolomita e casca de ovo. Para cada catalisador, foram avaliadas 4 temperaturas diferentes: 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. A vazão total de gases foi idêntica para cada teste, mantida em 120 mL.min⁻¹, em uma razão de 1:2:9 de CH₄:ar sintético:N₂. Esta vazão de gases já foi estipulada em trabalhos prévios realizados no PROCAT, escolhida de forma a eliminar possíveis efeitos difusivos que podem afetar a reação. Já a razão entre CH₄ e ar sintético, foi escolhida de forma a manter uma relação estequiométrica para a reação de AOM.

3.3.1.2 Testes de Estabilidade

O teste de estabilidade foi realizado com o catalisador que apresentou melhor seletividade, que foi a casca de ovo. A temperatura foi mantida constante, a 800 °C e a vazão total de gases foi de 120 mL.min⁻¹, em uma razão de 1:2:9 de CH₄:ar sintético:N₂. O tempo total de análise foi de 8 horas.

3.3.2 Reação de AOM com a inclusão de CO₂ como reagente

3.3.2.1 Testes de Rampa

Nestes testes, o catalisador testado foi a cal virgem, uma vez que é o material que demanda menos etapas de pré-tratamento. A temperatura foi variada de 650 °C a 800 °C, medindo-se a atividade catalítica a cada 50 °C. Ao longo destes testes, foram realizados experimentos variando-se a vazão de CO₂, bem como, variando-se a vazão de O₂. A fonte de O₂ utilizada foi ar sintético, já prevendo uma possível redução de custos do processo, caso ele seja promovido para escala piloto ou industrial, uma vez que é menos custoso utilizar ar do que O₂ puro. A Tabela 3.1 apresenta um resumo das vazões de gases empregadas em ambos os experimentos.

Tabela 3.1 Vazões de gases utilizadas nos experimentos com variação da vazão de ar e de CO₂

Tipo de experimento	Vazão CH ₄ (mL/min)	Vazão ar sintético (mL/min)	Vazão CO ₂ (mL/min)	Vazão de N ₂ (mL/min)
CO ₂ variável	10	20	0 / 5 / 10 / 15	90 / 85 / 80 / 75
O ₂ variável	10	0 / 5 / 10 / 15 / 20	6,7	103,3 / 98,3 / 93,3 / 88,3 / 83,3

Em todos os experimentos onde houve a inclusão de CO₂ na alimentação, a proporção entre CH₄ e CO₂ foi escolhida de tal forma que o gás resultante pudesse representar um biogás sintético, composto de seus dois componentes principais (metano e CO₂), em proporções dentro da faixa de valores tipicamente encontradas para o biogás, já apresentada na Tabela 2.4. A Tabela 3.2 traz um compilado destas condições em detalhes para cada uma das condições avaliadas, tanto para os testes com variação de CO₂, como nos testes com variação de O₂.

Tabela 3.2 Relações entre CH₄ e CO₂ avaliadas, de forma a se testar biogás sintético com diferentes proporções dos dois componentes principais

Tipo de Experimento	Vazão CH ₄ (mL/min)	Vazão CO ₂ (mL/min)	Composição CH ₄ (%vol)	Composição CO ₂ (%vol)
CO ₂ variável	10	0	100%	0%
	10	5	67%	33%
	10	10	50%	50%
	10	15	40%	60%
O ₂ variável	10	6,7	60%	40%

Nota-se, portanto, que ao longo deste trabalho, os componentes minoritários do biogás, como H₂S e umidade, não foram considerados. O que foi avaliado de fato foi um biogás sintético contendo uma mistura de gases formada por CH₄ e CO₂, acrescido do ar sintético (agente oxidante) e de N₂ (gás de arraste). Ressalta-se que, na prática, seria possível chegar em condições semelhantes às testadas caso o biogás produzido em uma planta real fosse tratado para retirada dos componentes minoritários. O tratamento mais dispendioso é, justamente, a remoção de CO₂, que estaria sendo evitado, uma vez que se pretende é mantê-lo na corrente de alimentação para avaliar sua influência na reação de AOM.

3.3.2.2 Testes de Estabilidade

O teste de estabilidade foi realizado com a cal virgem, em temperatura constante de 800°C, por 8 horas, utilizando uma mistura de alimentação de 10 mL.min⁻¹ de CH₄, 6,7 mL.min⁻¹ de CO₂ e 20 mL.min⁻¹ de O₂. A vazão de N₂ foi ajustada de forma a se manter a vazão total de gases em 120 mL.min⁻¹. A proporção entre CH₄ e CO₂ foi definida para ser equivalente a um biogás com 60% de CH₄ e 40% de CO₂ (v/v).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção dedica-se a apresentar os resultados de caracterização dos catalisadores estudados, bem como de sua atividade catalítica.

4.1 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores avaliados ao longo deste trabalho foram caracterizados através das técnicas de análise BET/BJH, Difração de Raios X e Dessorção à Temperatura Programada de CO₂ e O₂.

4.1.1 Análise BET/BJH

A Tabela 4.1 mostra os resultados de área superficial e de volume de poros obtidos para os materiais cal virgem, D325, C325 e casca de ovo.

Tabela 4.1 Resultados de área superficial e volume de poros para os catalisadores analisados, onde as amostras *Casca de Ovo*, *C325* e *D325* são calcinadas e a amostra *Cal Virgem* é não-calcinada

Catalisador	Área Superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)
Cal Virgem	8,3	0,01
D325	17,0	0,09
C325	18,6	0,11
Casca de Ovo	1,1	0,01

A casca de ovo é o material que apresentou a menor área superficial entre todos os materiais, de 1,1 m²/g. A cal virgem aparece na sequência, seguida pela D325 e C325. As duas últimas apresentaram áreas ligeiramente maiores, passando dos 15 m²/g.(DENARDIN; MUNIZ; PEREZ-LOPEZ, 2020).. Os resultados de volume de poros seguiram a mesma lógica dos obtidos para a área superficial, onde os materiais com maior área superficial apresentaram maior volume de poros. A combinação dos resultados de área superficial e de volume de poros baixos indicam que o tamanho de poros desses materiais está na zona de macro e mesoporos.

Comparando estes resultados com outros materiais aplicados como catalisadores para a reação de AOM, Kwon *et al.* (2021) obtiveram uma área de 5,6 m²/g para a casca de ovo (KWON *et al.*, 2021). Já Yeol *et al.* (2013) obtiveram uma área de 15,7 m²/g com um material à base de Na₂WO₄/Mn/SiO₂, modificado com TiO₂ (YEOL *et al.*, 2013). Por fim, Jones *et al.* (2019) obtiveram uma área de 46,4 m²/g,

para um catalisador à base de $TbO_x/n-MgO$ (JONES; ALFONSO; HAGELIN-WEAVER, 2019). Mesmo apresentando valores de área distintos, em todos os casos, a atividade catalítica se manteve próxima, em termos de conversão de metano e seletividade de C_2 , como será aprofundado na seção 4.2.1.1. Isso indica que a atividade catalítica destes materiais para a reação de AOM não é dependente da área superficial, portanto, outras propriedades trazem maior influência para os resultados de atividade.

4.1.2 Difração de Raios X

A Figura 4.1 mostra os resultados de Difração de Raios X obtidos para as amostras de casca de ovo, cal virgem, C325 e D325.

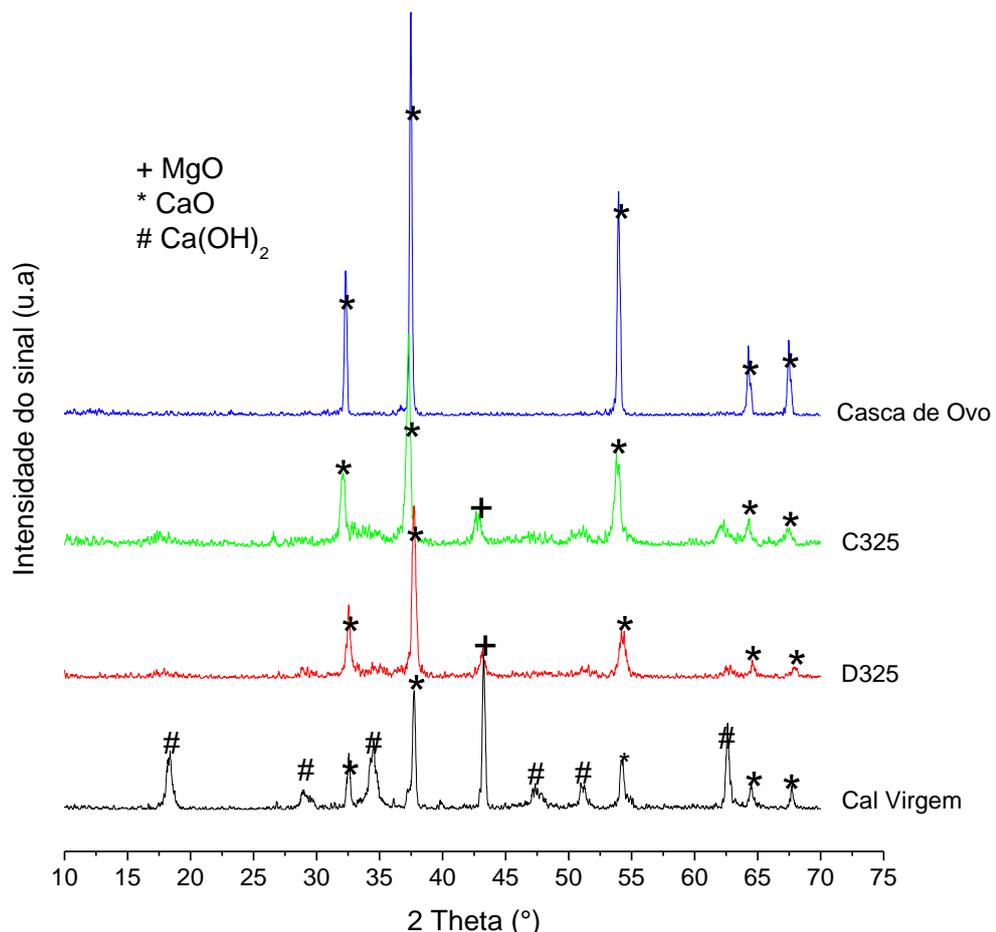


Figura 4.1 Difractogramas das amostras, onde as amostras *Casca de Ovo*, *C325* e *D325* são calcinadas e a amostra *Cal Virgem* é sem calcinação.

A casca de ovo foi o material que apresentou maior cristalinidade dentre todos, uma vez que seu difratograma exibe picos mais intensos e estreitos e mais definidos

do que os apresentados pelos demais materiais. O único componente de fase cristalina identificado para a casca de ovo foi o óxido de cálcio (CaO), através dos picos encontrados em 32,2°, 37,3°, 54,0°, 64,2° e 67,3° (WEI; XU; LI, 2009). Os demais materiais também apresentaram os picos de CaO, indicando que este material está presente em sua composição, porém, com menor cristalinidade, uma vez que os picos encontrados são mais largos e menores. Os difratogramas também mostram que a calcinação da casca de ovo, D325 e C325 foi capaz de converter o CaCO₃ em CaO, uma vez que não foram observados picos de carbonato. Ademais, o CaO presente na cal virgem, que não foi calcinada previamente, é uma fase estável, pois, para este material, também não se observou a presença de CaCO₃, indicando que o óxido não reage com o CO₂ presente no ar.

Além do CaO, os materiais D325, C325 e cal virgem também apresentaram picos de MgO em 43,1°, que é a região onde este composto apresenta seu pico de maior intensidade (ARAMENDÍA et al., 1999). A presença de MgO nestes materiais se deve ao fato deles serem derivados de carbonatos de cálcio e de magnésio, que após a calcinação, assumem a forma de óxidos.

Por fim, a cal virgem ainda apresentou picos de hidróxido de cálcio (CHÁVEZ GUERRERO et al., 2017), que podem estar relacionados à reação do óxido de cálcio presente no material com a umidade do ar.

4.1.3 Dessorção à temperatura programada (TPD)

Nesta dissertação, os materiais testados como catalisadores foram caracterizados através de duas técnicas diferentes de dessorção à temperatura programada (TPD): TPD-CO₂ e TPD-O₂. Os resultados obtidos serão discutidos nas seções 4.1.3.1 e 4.1.3.2.

4.1.3.1 Dessorção de CO₂ à temperatura programada (TPD - CO₂)

A Figura 4.2 mostra os perfis de TPD-CO₂ obtidos para a casca de ovo, C325 e D325, que foram calcinadas e, também, para a cal virgem, que não foi calcinada. A Tabela 4.2 apresenta o resultado de integração das áreas destes perfis, divididas em diferentes faixas de temperatura de dessorção, que indicam se os sítios básicos obtidos são de força fraca, média ou forte, conforme a classificação de (VIRIYA-EMPIKUL et al., 2012), onde (VIRIYA-EMPIKUL et al., 2012b):

- Sítios básicos de força fraca: $T < 400\text{ °C}$
- Sítios básicos de força média: $400\text{ °C} < T < 550\text{ °C}$
- Sítios básicos de força forte: $T > 550\text{ °C}$

Para a cal virgem, especificamente, testes adicionais mostraram que houve decomposição térmica do material, liberando CO_2 para temperaturas maiores do que 500 °C . Estes testes adicionais foram conduzidos de forma a se obter um branco do perfil de TPD- CO_2 da cal virgem, onde a análise de TPD- CO_2 foi conduzida conforme descrito na seção 3.2.3.1, porém, sem a etapa de adsorção de CO_2 .

Dessa forma, para a cal virgem, as áreas relacionadas às temperaturas de dessorção maiores do que 500 °C não foram consideradas, pois houve interferência de sinal da parcela de CO_2 liberada na decomposição térmica. Essa liberação de CO_2 pode estar relacionada à formação de CaCO_3 , através da reação do CaO com o CO_2 durante a fase de adsorção de CO_2 na TPD. Ao se atingir temperaturas superiores do que 500 °C , durante a fase da dessorção, começa a ocorrer a liberação de CO_2 através da calcinação do carbonato, fazendo com que o material volte novamente à fase de óxido. Esta análise adicional foi realizada somente para a cal virgem, uma vez que os demais materiais foram calcinados previamente à análise, portanto, uma possível liberação de CO_2 por decomposição térmica foi minimizada pela calcinação.

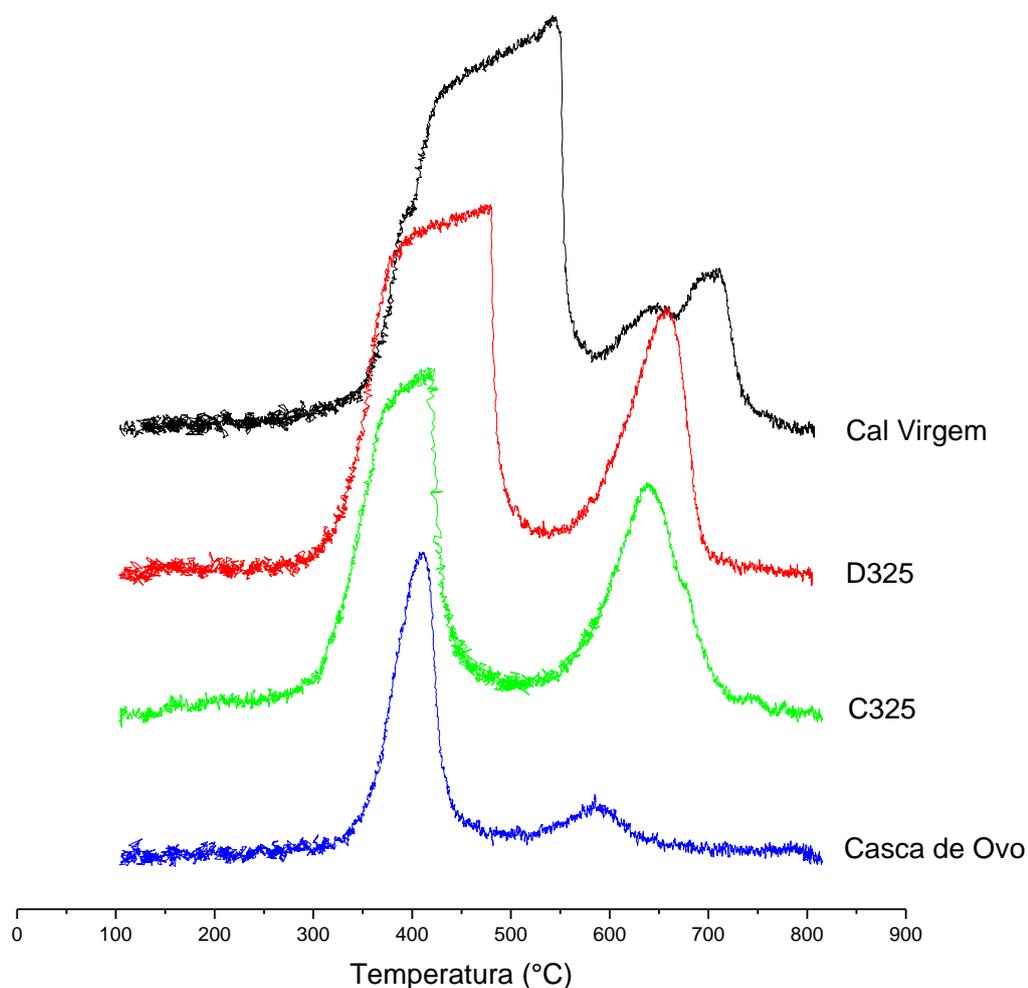


Figura 4.2 Perfis de TPD-CO₂ das amostras, onde as amostras *Casca de Ovo*, *C325* e *D325* são calcinadas e a amostra *Cal Virgem* é não-calcinada

Tabela 4.2 Resultados de integração das áreas da TPD-CO₂

Catalisador	Área (u.a.)			Total	Sítios básicos totais (mmol/g)
	T < 400°C	400 < T < 550 °C	T > 550 °C		
Cal Virgem	87	328	-	415	0,78
D325	165	252	196	613	1,16
C325	219	94	196	509	0,96
Casca de Ovo	82	77	37	195	0,37

Os perfis de TPD-CO₂ obtidos (Figura 4.2) mostram que todos os materiais apresentaram picos de dessorção na faixa de temperatura analisada, indicando que existe a presença de sítios de natureza básica em sua estrutura. Ao se analisar a quantidade de sítios básicos totais (Tabela 4.2), os resultados obtidos mostram a seguinte ordem decrescente: dolomita > calcita > cal virgem > casca de ovo.

A casca de ovo apresentou um pico maior e mais largo entre 350 °C e 450 °C e outro menor entre 500 °C e 650 °C. Isso indica que os sítios básicos deste material são, predominantemente, de força média e fraca. A calcita e dolomita também apresentaram picos na região de força média e fraca, mais largos e altos do que a casca de ovo, mas, além disso, é notório o sinal elevado na região de sítios básicos fortes. Por fim, a cal virgem exibiu o pico mais largo e de maior amplitude na região de sítios básicos fracos e médios.

A basicidade é um fator importante para a reação de AOM. Philipp *et al.* (1992) observaram que um aumento de basicidade contribui para um aumento da atividade catalítica da reação (PHILIPP *et al.*, 1992). Já Cho *et al.* (2021), observaram que a força dos sítios básicos tem uma influência na seletividade dos produtos, onde os sítios básicos de força forte contribuem para a seletividade de CO₂ e os sítios básicos de força média favorecem a formação de C₂ (CHO *et al.*, 2021).

4.1.3.2 TPD – O₂

A Figura 4.3 mostra os perfis de TPD-O₂ obtidos para a casca de ovo, C325 e D325, que foram calcinadas e, também, para a cal virgem não calcinada. A Tabela 4.3 apresenta o resultado de integração das áreas destes perfis, divididas em diferentes faixas de temperatura de dessorção, que indicam se os diferentes tipos de oxigênio dessorvidos, conforme a classificação de (ZHENG *et al.*, 2016), onde:

- 200 °C < T < 400 °C: dessorção de oxigênio monoatômico (O⁻) adsorvido na superfície
- 400 °C < T < 700 °C: Dessorção de oxigênio de rede de superfície (O²⁻)
- T > 700 °C: Dessorção de oxigênio de rede bulk (O²⁻)

Assim como foi considerado para a análise dos resultados de TPD-CO₂, as análises dos perfis de TPD-O₂, para a cal virgem, não consideraram os sinais obtidos para temperaturas maiores do que 500 °C, uma vez que análises adicionais do branco do perfil de TPD-CO₂ do material mostraram que, para essas faixas de temperaturas, houve decomposição do material. Portanto, o sinal obtido não está totalmente relacionado à análise de TPD-O₂ e foi desconsiderado.

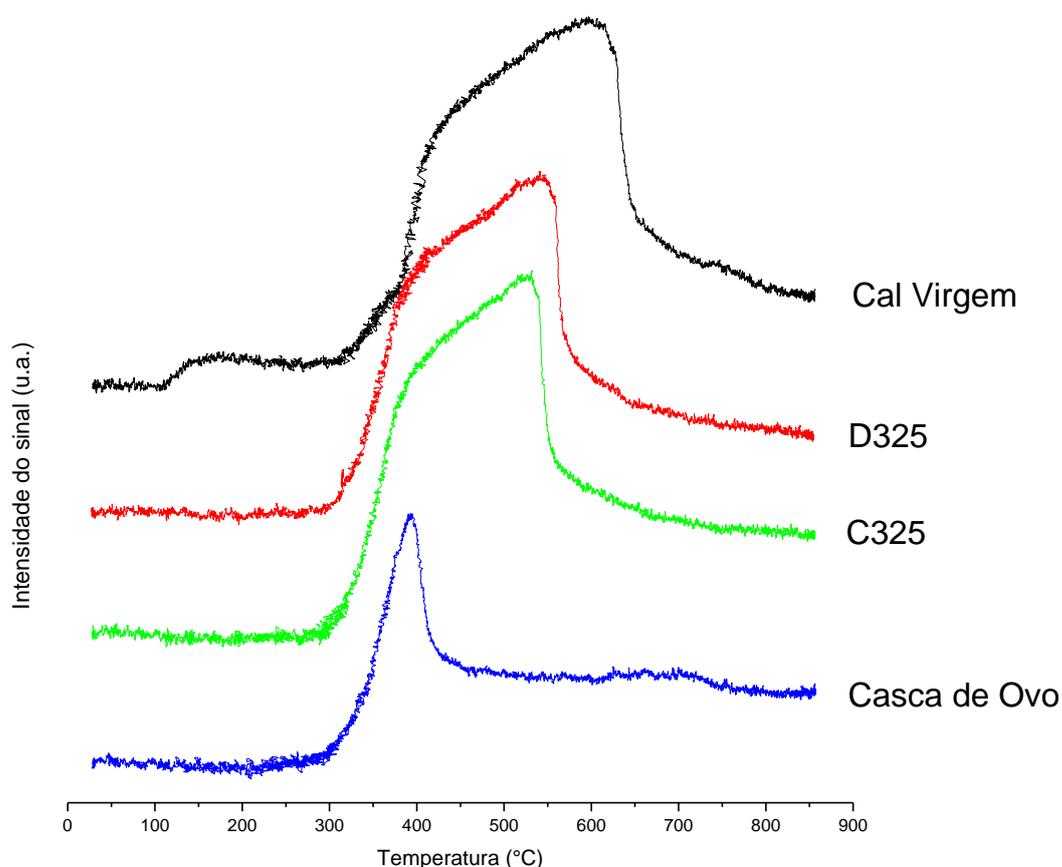


Figura 4.3 Perfis de TPD-O₂ das amostras, onde as amostras *Casca de Ovo*, *C325* e *D325* são calcinadas e a amostra *Cal Virgem* é não-calcinada

Tabela 4.3 Resultados de integração das áreas da TPD-O₂

Catalisador	Área (u.a.)			Total
	T < 400°C	400 < T < 700 °C	T > 700 °C	
Cal Virgem	139	340	-	478
D325	132	802	161	1.095
C325	166	852	207	1.225
Casca de Ovo	140	347	145	631

Os perfis de TPD-O₂ obtidos mostram que todas as amostras analisadas apresentaram picos de dessorção para temperaturas maiores do que 300 °C. As amostras com maior quantidade de O₂ dessorvido, são, em ordem decrescente: calcita > dolomita > casca de ovo > cal virgem.

Todas as amostras analisadas possuem o sinal, majoritariamente, na faixa de temperatura de 400 °C a 700 °C, indicando que o tipo de oxigênio predominante é oxigênio de rede superficial. As amostras também possuem sinal na região de 200°C a 400 °C, o que revela a presença de O₂ ligado de forma menos intensa à superfície, adsorvido monoatomicamente. Todas as amostras apresentam um sinal residual para

temperaturas maiores que 700 °C, uma vez que o sinal não volta à linha de base do início da análise. Dessa forma, nota-se que os materiais apresentam a dessorção de oxigênio de rede bulk, que estão fortemente ligados à estrutura do material e precisam de altas temperaturas para se dessorverem.

A determinação das espécies de oxigênio se faz importante, uma vez que este é um fator importante para se determinar a seletividade dos produtos da reação de AOM. Kim *et al.* (2017) mostraram que as espécies de oxigênio adsorvidas favorecem a conversão de metano em CO_x. Já as espécies de oxigênio de rede superficial podem favorecer a formação de C₂ ou CO_x, onde as espécies de rede mais eletrofílicas favorecem a formação de hidrocarbonetos (KIM et al., 2017).

4.2 Avaliação da atividade dos catalisadores

A atividade dos catalisadores para a reação de AOM foi avaliada em reações contendo CO₂ como reagente e em reações sem a presença de CO₂ como reagente. As seções 4.2.1 4.2.2 detalham cada uma dessas condições, para testes de rampa de temperatura e de estabilidade.

4.2.1 Reação de AOM convencional (apenas com O₂ como agente oxidante)

4.2.1.1 Rampa de Temperatura

Os testes de rampa de temperatura, foram conduzidos testando 4 materiais diferentes como catalisadores: cal virgem, casca de ovo, calcita e dolomita.

A Figura 4.4 apresenta os resultados de atividade catalítica para os 4 catalisadores, onde a Figura 4.4-a apresenta os resultados de conversão de metano. A Figura 4.4-b, a Figura 4.4-c e a Figura 4.4-d mostram os resultados de seletividade de eteno, etano e CO₂, respectivamente.

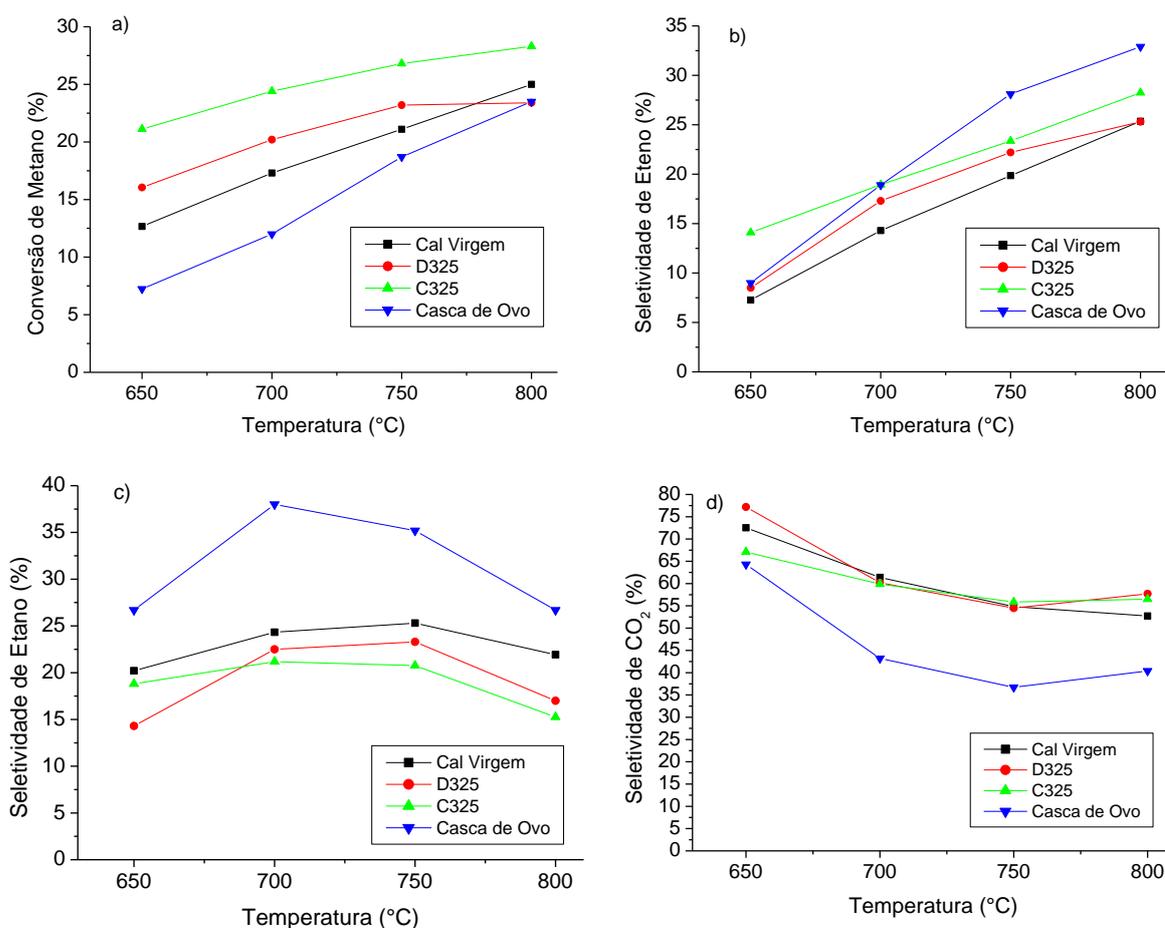


Figura 4.4 Resultados dos testes de rampa de temperatura para a reação de AOM, sem a inclusão de CO₂ como reagente, onde: a) Conversão de metano; b) Seletividade de eteno; c) Seletividade de etano; d) Seletividade de CO₂

A partir da análise da Figura 4.4-a, nota-se que o aumento da temperatura favorece a conversão de metano. Para todos os materiais, o aumento da temperatura promove um crescimento praticamente linear da conversão, para a faixa de temperaturas entre 650 °C e 750 °C. Para temperaturas entre 750 °C e 800 °C, a cal virgem e a casca de ovo mantêm a tendência linear. Em contrapartida, a calcita desacelera o ganho de conversão e a dolomita não apresenta nenhum ganho, mantendo sua conversão constante. Este comportamento dos materiais C325 e D325, que possuem composição próxima, pode estar relacionado a uma mudança de fase que ocorre em temperaturas próximas à 800°C, como mostra a análise de TGA (análise termogravimétrica) e DTA (análise térmica diferencial) apresentada na Figura 8.1 (Anexo I), transformando-se numa fase com menor atividade catalítica.

Além disso, a calcita e a dolomita são os materiais mais ativos no início da reação, a 650 °C. Isso pode estar relacionado à maior presença de sítios básicos totais

na calcita e dolomita (Tabela 4.2), que podem estar contribuindo para uma maior facilidade de conversão do metano em temperatura mais baixas. Corroborando com isto, a casca de ovo, que possui a menor quantidade de sítios básicos totais, é a que apresenta os menores resultados de conversão para temperaturas mais baixas. Os melhores resultados de conversão de metano se dão na temperatura de 800 °C, chegando a 23,4% para a casca de ovo e a dolomita, 25,0% para a cal virgem e 28,3% para a calcita. Estes resultados são compatíveis com resultados encontrados na literatura, inclusive para materiais mais complexos. Ji *et al.* (2003) testaram uma ampla gama de catalisadores à base de M-W-Mn/SiO₂, onde M = K, Li, Na, Ba, Ca, Fe, Co, Ni e Al. Os melhores resultados de conversão de metano ficaram na faixa de 29,5% a 30%, para catalisadores com Na e K, respectivamente (Ji *et al.*, 2003). Lee *et al.* (2018) avaliaram o AOM utilizando perovskitas do tipo LaAlO₃ como catalisadores. Os melhores resultados de conversão de metano foram de 24% (LEE *et al.*, 2018). Mais comparações podem ser feitas a partir dos resultados de conversão de outros trabalhos apresentados na Tabela 2.3.

Analisando os resultados obtidos para a seletividade de produtos, constata-se que a temperatura traz uma influência significativa para todos os catalisadores analisados. No início da reação, ou seja, para as temperaturas mais baixas, o CO₂ é o produto dominante (Figura 4.4-d), enquanto o eteno e etano são produzidos em pequenas quantidades (Figura 4.4-b e Figura 4.4-c). Conforme a temperatura aumenta, a seletividade de eteno aumenta e a de CO₂ diminui, indicando que a reação de conversão de metano em eteno (Reação 2) é favorecida em detrimento da combustão de metano (Reação 3). Esse desfavorecimento da reação de combustão pode ser justificado a partir da análise das entalpias de reação. A Tabela 2.1 mostra que a Reação 3, reação de combustão do metano, é a que possui a entalpia de reação mais exotérmica dentre todas as reações, por isso, é desfavorecida com o aumento da temperatura. Com isso, os melhores resultados de seletividade de eteno se deram a 800 °C. O material que apresentou a melhor seletividade para eteno foi a casca de ovo, com 32,9%. Em seguida, apareceu a calcita, com 28,2% e a dolomita e cal virgem, ambas com 25,3%. Os resultados obtidos neste trabalho são compatíveis com os obtidos em outros estudos, utilizando-se materiais de maior complexidade. O estudo já mencionado de Ji *et al.* (2003) obteve resultados de seletividade de eteno na faixa de 7,5% a 43,9%, sendo o melhor resultado obtido para o catalisador à base

de $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ (JI et al., 2003). Lee *et al.* (2018) obtiveram conversão de eteno em torno de 28%, utilizando catalisador à base de LaAlO_3 (LEE et al., 2018). Mais comparações com outros estudos podem ser feitas a partir da Tabela 2.3.

A seletividade de etano também foi favorecida com o aumento da temperatura, até a faixa de temperatura de 700°C a 750 °C. Isso acontece uma vez que a reação de AOM se torna mais ativa conforme a temperatura aumenta, intensificando a formação de metano em etano (Reação 1), amenizando a formação de CO_2 através da combustão de metano (Reação 3), que, como já mencionado, é a reação mais exotérmica. Para temperaturas maiores do que 750 °C, entretanto, há uma queda na seletividade de etano. Isso ocorre, pois o etano é consumido em reações de desidrogenação, formando eteno. Como mostra a Reação 5, esta reação é endotérmica, ou seja, é favorecida com o aumento da temperatura.

Comparando os diferentes materiais testados como catalisadores, nota-se que os catalisadores com maior conversão de metano (calcita e cal virgem) não foram os que apresentaram os melhores resultados para a seletividade de produtos C_2 . Em termos de seletividade de eteno, que é o produto de maior interesse deste trabalho, a casca de ovo foi o catalisador que apresentou os melhores resultados, considerando a faixa de temperaturas acima de 700 °C. O melhor resultado obtido foi de 33%, a 800 °C. Comparativamente, em seguida tem-se a calcita, com 28,2% e a dolomita e cal virgem, ambas com 25,3%. Ademais, a casca de ovo foi o catalisador com maior seletividade de etano, apresentando 26,6% a 800 °C. Conseqüentemente, obteve a menor produção de CO_2 entre todos os materiais analisados, atingindo 40% a 800 °C.

A Tabela 4.4 traz um compilado dos resultados de atividade catalítica, para a temperatura de 800 °C, onde os resultados de rendimento refletem a combinação entre conversão de metano e seletividade de produtos.

Tabela 4.4 Compilado de resultados de conversão, seletividade e rendimento de produtos para a temperatura de 800 °C

Catalisador	Conversão CH_4 (%)	Seletividade (%)			Rendimento (%)		
		C_2H_4	C_2H_6	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO_2
Cal Virgem	25,0%	25,4%	21,9%	52,7%	6,3%	5,5%	13,2%
D325	23,4%	25,3%	17,0%	57,7%	5,9%	4,0%	13,5%
C325	28,3%	28,2%	15,3%	56,5%	8,0%	4,3%	16,0%
Casca de ovo	23,5%	32,9%	26,7%	40,4%	7,7%	6,3%	9,5%

Analisando a Tabela 4.4, nota-se que a calcita é o material que apresenta o maior rendimento para eteno. Entretanto, também é o material que apresentou maior rendimento para CO₂, produto não desejável para a reação. Em termos de produção de hidrocarbonetos C₂, a casca de ovo foi o material que apresentou melhor desempenho, com um rendimento global de C₂ de 14,0%. Conseqüentemente, foi o material que apresentou menor rendimento de CO₂, com 9,5%.

Em razão disso, percebe-se que a cristalinidade e o nível de homogeneidade do material podem influenciar em uma maior produção de produtos C₂. Como já foi discutido, a casca de ovo foi o material que apresentou maior cristalinidade, como mostram os resultados de DRX da seção 4.1.2. Além disso, pode-se observar que a quantidade total de sítios básicos, discutida na seção de resultados da TPD-CO₂, seção 4.1.3.1, não é fator chave para determinar a melhor seletividade, uma vez que a casca de ovo foi o material com menor quantidade de sítios básicos totais. Entretanto, a força destes sítios básicos, por sua vez, parece ser um fator determinante. A casca de ovo obteve, proporcionalmente, mais sítios básicos de força fraca e média do que fortes. Isso sinaliza que os sítios básicos de força forte não são tão atuantes na seletividade de produtos C₂, favorecendo a formação de CO₂ através da combustão de metano. Isso se reflete nos resultados observados na Figura 4.4-d, onde a calcita, dolomita e a cal virgem, catalisadores que apresentaram maior quantidade de sítios básicos de força forte, foram os que apresentaram maior produção de CO₂. Este resultado está de acordo com os observados por Cho *et al.* (2021), onde os sítios básicos de força média foram os que favoreceram a formação de produtos C₂ (CHO *et al.*, 2021).

Em relação às espécies de O₂ que favorecem a reação de AOM, nota-se, a partir da Figura 4.3, que o oxigênio dessorvido dentro da faixa de temperatura de 300 °C e 450 °C, pode estar ligado às espécies que promovem uma maior seletividade para C₂, que, de acordo com Kim *et al.* (2017), são as espécies de oxigênio de rede superficial com caráter mais eletrofílico (KIM *et al.*, 2017) Essa faixa de dessorção, que apresenta oxigênio do tipo adsorvido e do tipo de rede superficial, está contida no pico do perfil de TPD-O₂ apresentado pela casca de ovo, catalisador que apresentou melhor seletividade para os hidrocarbonetos. Os demais materiais apresentaram picos maiores e mais largos, numa faixa de temperatura maior do que a casca de ovo, indo de 300 °C a 650 °C. Em termos de resultado de atividade, isso trouxe um efeito

positivo para a conversão de metano, mas isso não se traduziu em uma maior seletividade para C_2 . Portanto, as espécies de oxigênio fora da faixa de 300°C a 450 °C podem ser espécies que promovem reações paralelas ao AOM, como a combustão, produzindo CO_2 .

4.2.1.2 Teste de Estabilidade

O teste de estabilidade foi realizado com a casca de ovo, uma vez que foi o catalisador que apresentou o melhor resultado de rendimento de eteno, ou seja, a melhor combinação entre conversão e seletividade da olefina. A Figura 4.5 apresenta os resultados obtidos para a conversão de metano e seletividade de eteno, etano e CO_2 .

Em linhas gerais, o catalisador de casca de ovo se mostrou ativo durante os 500 minutos de análise, sem variações bruscas em termos de conversão de metano e seletividade de produtos. A conversão de metano atinge, inicialmente, um máximo de 29,8% até atingir um patamar na faixa de 24,3% a 22,8% durante todo o período analisado. Este máximo inicial se deve a uma maior ativação do catalisador logo no início da reação associada à estabilização do sistema.

A seletividade de produtos C_2 também se manteve com tendência constante durante todo o período analisado, onde a seletividade de eteno se manteve entre 28% e 30% e a seletividade de etano variou entre 25,9% e 28,3%. A seletividade de CO_2 teve uma leve tendência de aumento ao longo do tempo, passando de 42,0% para 44,8%.

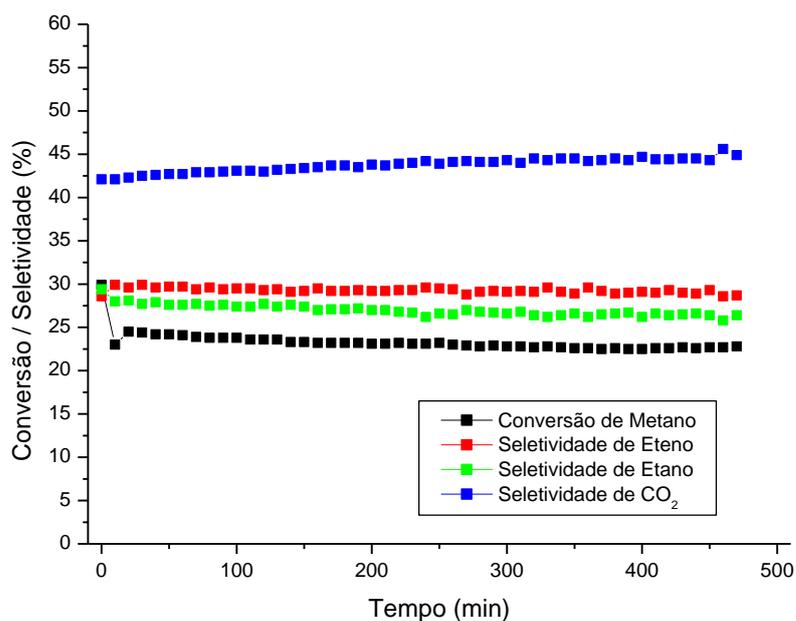


Figura 4.5 Resultado do teste de estabilidade, a 800 °C, utilizando a casca de ovo como catalisador

4.2.2 Reação de AOM com a inclusão de CO₂ como reagente

A influência da inclusão de CO₂ como reagente, na reação de AOM, foi avaliada em experimentos de rampa de temperatura e teste de estabilidade. Para todos os testes, o catalisador utilizado foi a cal virgem, uma vez que é um material que apresentou bons resultados de atividade nos testes de AOM convencional e não necessita de calcinação prévia à reação, como os demais materiais avaliados na seção 4.2.1, diminuindo, portanto, a necessidade de tratamentos do catalisador previamente à reação. Os resultados obtidos serão detalhados nas próximas seções.

4.2.2.1 Rampa de Temperatura

Os testes de rampa de temperatura foram conduzidos a partir de duas lógicas diferentes. A seção 4.2.2.1.1 apresenta os resultados para os testes onde a vazão de CO₂ foi variada, mantendo a vazão de O₂ constante, correspondente ao AOM convencional. Já a seção 4.2.2.1.2 apresenta os resultados dos testes onde a vazão de O₂ foi variada e a vazão de CO₂ se manteve constante, correspondendo a uma composição de biogás com razão CH₄/CO₂=1,5.

4.2.2.1.1 Influência da Vazão de CO₂

A Figura 4.6 apresenta como a temperatura e a vazão de CO₂ influenciam na conversão de metano e na seletividade de produtos.

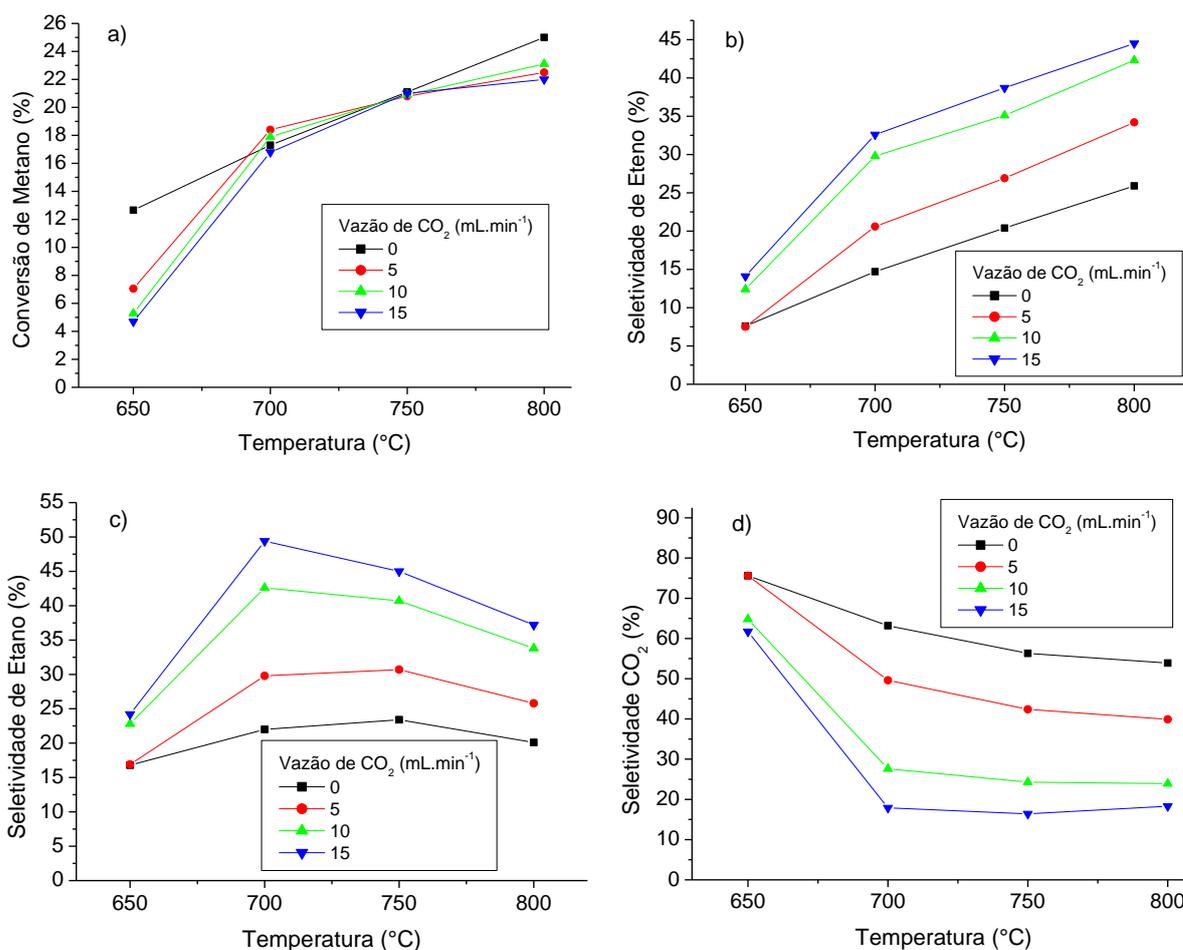


Figura 4.6 Influência da vazão de CO₂ na reação de AOM (testes de rampa), onde: a) Conversão de metano; b) Seletividade de eteno; c) Seletividade de etano; d) Seletividade de CO₂

Como observado previamente, nestes testes com a inclusão de CO₂, a temperatura também tem grande influência na reação de AOM. À medida que a temperatura aumenta, a conversão de metano aumenta, chegando a um patamar de 22 a 25%, a 800 °C (Figura 4.6-a). Isto também foi observado em outros trabalhos encontrados na literatura, como os de Ji *et al.* (2003), Elkins *et al.* (2014) e Lee *et al.* (2018) (ELKINS *et al.*, 2014; JI *et al.*, 2003; LEE *et al.*, 2018). Já a presença de CO₂ como reagente não afeta significativamente a conversão de metano para temperaturas maiores do que 700 °C, fato esse também observado nos resultados de Litawa *et al.* (2013) (LITAWA; MICHORCZYK; OGONOWSKI, 2013). Já para a temperatura de 650 °C, percebe-se um certo efeito da vazão de CO₂ na conversão de metano, uma vez que, nessa temperatura, a reação de combustão de metano é mais ativa. Portanto, a presença de CO₂ na corrente de alimentação pode estar deslocando o equilíbrio da reação de combustão de metano, de forma a desfavorecê-la, já que

quando a vazão de CO₂ é nula, a conversão de metano é maior, mas a seletividade de CO₂ também é alta.

A temperatura também afeta a seletividade de produtos. Para temperaturas mais baixas, o produto majoritário é o CO₂, enquanto os produtos C₂ são produzidos em quantidades menores. À medida que a temperatura aumenta, entre 650 e 700 °C, a seletividade de eteno começa a aumentar, e a de CO₂, diminuir, indicando que a reação de AOM é favorecida a altas temperaturas, e a reação de combustão do metano é atenuada (Figura 4.6-b, Figura 4.6-d). Para temperaturas maiores que 700°C, a seletividade de eteno ainda aumenta, mas de forma menos acentuada, até chegar a 800 °C, onde se obteve os melhores resultados de seletividade de eteno.

A seletividade de etano também é impactada positivamente pelo aumento da temperatura, até 700 – 750 °C, devido a uma maior ativação da reação de AOM pela temperatura, que acaba desfavorecendo a reação de combustão do metano e a formação de CO₂. Para temperaturas mais altas, entretanto, a seletividade diminui (Figura 4.6-c), uma vez que o etano passa a ser consumido pela reação de desidrogenação (Reação 5), que é endotérmica e, portanto, favorecida a altas temperaturas.

A presença de CO₂ como reagente impacta positivamente a reação de AOM, principalmente quando se avalia a seletividade de produtos C₂. Quanto maior a vazão de CO₂, maior foi a seletividade de eteno e etano, como pode ser visto na Figura 4.6-b e Figura 4.6-c. Ao se comparar as condições de vazão de CO₂ de 0 e 15 mL.min⁻¹, a seletividade de eteno passou de 25,9% para 44,5%, a 800 °C, representando um aumento de 72%. Ainda comparando-se estas duas vazões, para os testes com 15 mL.min⁻¹ de CO₂, a seletividade de eteno, a 700 °C, foi de 32,6%, superior, portanto, quando comparada à seletividade obtida a 800 °C para os testes com alimentação de CO₂ nula. Isso indica que a presença de CO₂ permitiria reduzir a temperatura de reação obtendo-se resultados de seletividade de eteno melhores do que os apresentados sem a presença de CO₂. Portanto, a presença de CO₂ na alimentação consegue trazer um ganho energético ao processo.

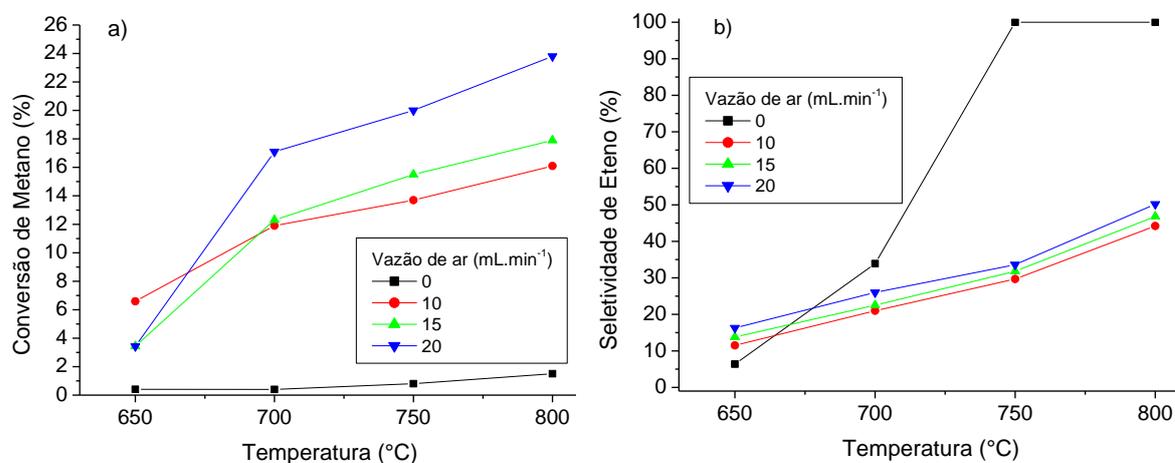
No que diz respeito à seletividade ao etano, esse efeito positivo foi ainda mais representativo, atingindo um ganho de 85%, onde a seletividade ao etano passou de 20,1%, para 37,2%, comparando-se a mesmas condições de vazão de CO₂, a 800 °C. Consequentemente, a formação de CO₂ como produto caiu significativamente,

conforme mostrado na Figura 4.6-d. A 800°C, a seletividade de CO₂ diminuiu de 53,9% para 18,3%, comparando-se as vazões de 0 mL.min⁻¹ e 15 mL.min⁻¹ de CO₂, respectivamente, o que significa uma queda de 66%. No entanto, a maior queda na formação de CO₂ ocorre a 700°C, de 63,2% para 17,9%.

A presença de CO₂ como reagente desloca o equilíbrio da reação de combustão do metano (Reação 3), desfavorecendo a formação dos produtos desta reação, e fazendo com que mais metano esteja disponível para ser convertido em produtos C₂, através da Reação 1 e Reação 2. Além disso, outro fator que pode estar favorecendo a seletividade de produtos C₂ é uma possível ativação da rota CO₂-AOM, onde o CO₂ pode estar atuando como agente oxidante para formar eteno e etano, através da Reação 11 e Reação 12. No entanto, ambas as reações formam CO como produto, e este não foi identificado no meio reacional. Portanto, a ativação da rota CO₂-AOM é uma possibilidade que será avaliada na próxima seção, que avalia a influência da vazão de O₂ no AOM. Caso sejam detectados produtos C₂ na condição de 0 mL.min⁻¹ de O₂, o CO₂ estará, de fato, atuando como agente oxidante para o AOM, na presença de cal virgem como catalisador.

4.2.2.1.2 Influência da Vazão de O₂

A Figura 4.7 apresenta como a temperatura e a vazão de O₂ influenciam na conversão de metano e na seletividade de produtos. Ao longo dos experimentos, a fonte de O₂ utilizada foi ar sintético.



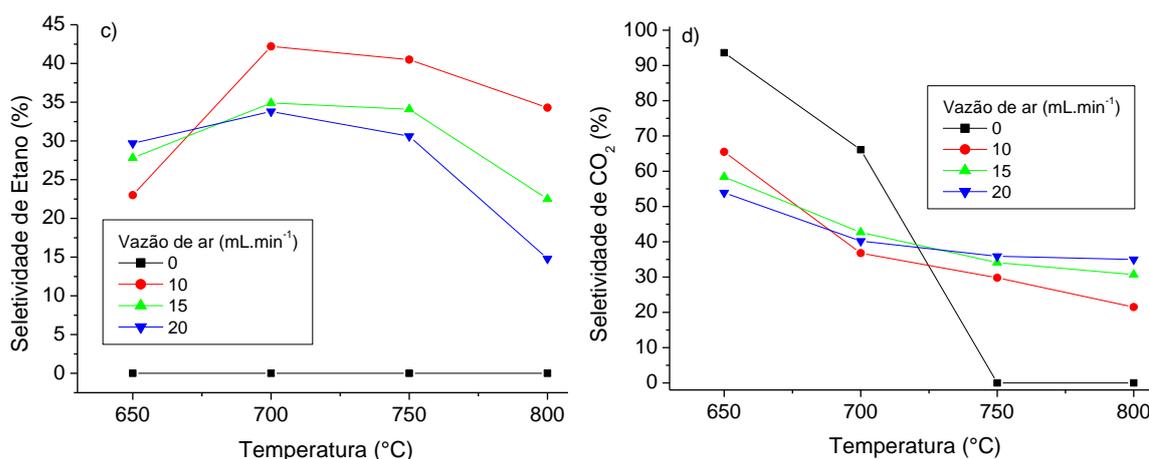


Figura 4.7 Influência da vazão de O₂ na reação de AOM (testes de rampa), onde: a) Conversão de metano; b) Seletividade de eteno; c) Seletividade de etano; d) Seletividade de CO₂

A Figura 4.7-a mostra que a temperatura tem forte influência na conversão de metano, de forma similar ao apresentado na Figura 4.6-a, uma vez que a conversão é maior para temperaturas mais altas. No entanto, a Figura 4.7-a revela que a vazão de O₂ traz um impacto maior na conversão de metano do que a própria temperatura. Para a condição com alimentação nula de O₂, ou seja, vazão de ar de 0 mL.min⁻¹, a conversão de metano permaneceu muito baixa em toda faixa de temperatura, atingindo um máximo de 1,5% a 800 °C. Isso indica que o O₂ é necessário para ativar a reação AOM, ou seja, a cal tem preferência pela rota de O₂-AOM do que CO₂-AOM, através da Reação 1 e da Reação 2. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Wang e Ohtsuka (2000) (WANG; OHTSUKA, 2000), que mostram que o CO₂ não é capaz de ser ativado instantaneamente quando se utiliza materiais à base de CaO como catalisador, uma vez que este material não é capaz de doar elétrons. Entretanto, vários outros trabalhos mostraram que o CO₂ sozinho foi capaz de ativar a reação de AOM, ao utilizar diferentes materiais como catalisadores entre eles, Na₂WO₄-Mn/SiO₂, La₂O₃/Al₂O₃ e Sr/MnO₂ (ARINAGA; ZIEGELSKI; MARKS, 2021).

Devido ao papel fundamental do O₂ na reação de AOM, os resultados de conversão do metano foram melhorando com o aumento da vazão de ar. Os melhores resultados foram a 800 °C, onde a conversão de metano foi 16,1%, 17,9% e 23,8%, respectivamente, para vazões de ar de 10, 15 e 20 mL.min⁻¹ (Figura 4.7-a).

Em relação à influência da vazão de ar na seletividade de produtos, nota-se, a partir da Figura 4.7-b, que o aumento na vazão de O₂ melhorou a seletividade de eteno, passando de 44,2% a 50,2%, para uma vazão de ar de 10 e 20 mL.min⁻¹,

respectivamente, o que representa um ganho global de 13,6%. À medida que a vazão de O_2 aumenta, há uma maior presença de agente oxidante para ativar a reação de AOM, o que favorece, portanto, a formação da olefina. Para a condição de vazão de O_2 nula, os produtos identificados foram CO_2 , para temperaturas inferiores a $700^\circ C$, e eteno, para temperaturas superiores a $750^\circ C$, atingindo 100% de seletividade. Apesar do alto valor de seletividade observado, a conversão de metano apresentada para esta condição foi muito baixa, não representando, portanto, um bom resultado em termos de rendimento de eteno. Entretanto, este resultado é interessante do ponto de vista de purificação de produtos pós-processo, uma vez que o eteno é o único produto resultante, facilitando, portanto, sua purificação. Este ponto pode ser mais bem explorado em trabalhos futuros, onde podem-se avaliar novas estratégias para aumentar a conversão de metano, avaliando-se, por exemplo, outros materiais como catalisadores, ou outras condições de processo, para que o rendimento de eteno seja maximizado.

Na temperatura inicial de $650^\circ C$, o aumento da vazão de O_2 também favoreceu a seletividade de etano (Figura 4.7-c), devido à maior presença do agente oxidante. Para temperaturas superiores a $650^\circ C$, este efeito tendeu a se inverter, possivelmente devido à reação de desidrogenação do etano, reação endotérmica que é favorecida a altas temperaturas.

Por conta de uma maior ativação da reação de AOM com o aumento da vazão de O_2 , para temperatura mais baixas, a seletividade de CO_2 diminuiu com o aumento da vazão de O_2 (Figura 4.7-d). Entretanto, essa tendência foi se invertendo para temperaturas mais elevadas. A partir de $750^\circ C$, a seletividade de CO_2 foi favorecida com o aumento da vazão de ar, indicando que parte do O_2 passou a ser consumido na combustão dos hidrocarbonetos C_2 presentes no meio reacional de forma mais significativa.

4.2.2.2 Testes de Estabilidade

A Figura 4.8 apresenta os resultados do teste de estabilidade, realizado a $800^\circ C$, com as condições mais favoráveis de vazão de ar ($20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), utilizando uma proporção entre CH_4 e CO_2 equivalente ao biogás.

Inicialmente, a conversão do metano foi de 23,9%, mas decaiu levemente para a faixa de 21 – 22%, onde permaneceu constante durante todo o período de

análise. Essa ligeira queda pode estar relacionada a uma maior ativação do catalisador no início da reação associada à estabilização do sistema. Em relação à seletividade de produtos, no início da reação, o principal produto formado é o eteno, seguido do CO₂ e do etano. Após 70 minutos de reação, a seletividade de eteno cai e o CO₂ passa a ser o principal produto formado. Isso indica que após um certo tempo, a reação de combustão passa a ser mais favorecida. Apesar disso, a seletividade de eteno permaneceu relativamente constante após 70 minutos de reação, variando de 34 a 35% durante todo o período analisado.

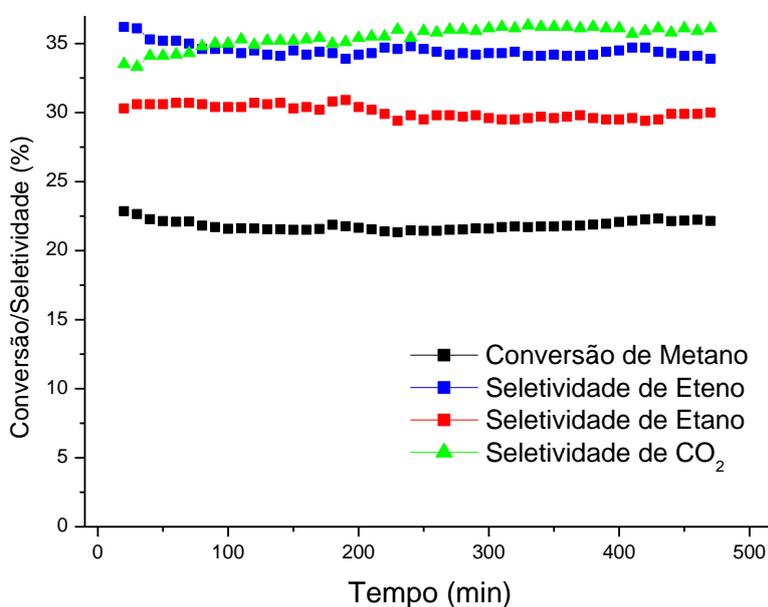


Figura 4.8 Resultado do teste de estabilidade, utilizando a cal virgem como catalisador

5 CONCLUSÃO

Em relação à avaliação da atividade catalítica da calcita, dolomita, casca de ovo e cal virgem como precursores de CaO e MgO, pode-se concluir que todos os materiais apresentaram atividade catalítica para a reação de AOM convencional. Os resultados da análise BET/BJH mostraram uma baixa área superficial e volume de poros para todos os materiais, indicando que todos possuem tamanho de poros na região de macro e mesoporos. Isto mostra que a área superficial não tem grande influência na atividade catalítica da reação de AOM. A análise de DRX mostrou que a calcinação foi efetiva, uma vez que não foram observados picos de carbonato na calcita, dolomita e casca de ovo. A cal virgem, apesar de não ter sido calcinada, também se mostrou como um material estável, já que não foram observados picos de carbonato. A casca de ovo foi o material que apresentou maior cristalinidade, sendo identificada a fase cristalina CaO. A calcita, dolomita e cal virgem apresentaram picos referentes às fases cristalinas de CaO e MgO e a cal virgem também apresentou picos de Ca(OH)₂. Os perfis de TPD-CO₂ mostraram que todos os materiais apresentaram sítios de força básica, na seguinte ordem decrescente: dolomita > calcita > cal virgem > casca de ovo. A força destes sítios estava distribuída, majoritariamente, entre sítios de força média e força forte. Já os perfis de TPD-O₂ mostraram que o tipo de oxigênio predominante em todos os materiais é oxigênio de rede superficial.

A conversão de metano é positivamente influenciada pela temperatura, onde os melhores resultados se dão na temperatura de 800 °C, onde a conversão da calcita > cal virgem > dolomita = casca de ovo, chegando a 23,4% para a casca de ovo e a dolomita, 25,0% para a cal virgem e 28,3% para a calcita. A temperatura também influencia positivamente a seletividade de eteno, onde os melhores resultados se deram à 800 °C. O material que apresentou a melhor seletividade para eteno foi a casca de ovo, com 32,9%, mostrando que a quantidade total de sítios básicos não é um fator determinante para a seletividade de eteno. Já a distribuição da força destes sítios básicos, por sua vez, traz uma influência significativa. A casca de ovo apresentou, proporcionalmente, mais sítios básicos de força fraca e média do que fortes, sinalizando que sítios básicos de força forte não são atuantes na seletividade de produtos C₂, favorecendo a formação de CO₂ através da combustão de metano. A casca de ovo também foi o material que apresentou maior cristalinidade, indicando

que uma maior organização do material também pode influenciar positivamente na seletividade de eteno.

Quanto à avaliação do biogás sintético como fonte de metano para a reação de AOM, através da variação da vazão de CO_2 e O_2 na alimentação, observou-se que a presença de CO_2 como reagente trouxe um impacto positivo na reação de AOM, uma vez que as seletividades para eteno e etano aumentaram, respectivamente 72% e 85%, quando comparadas as condições contendo 0 e $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Paralelamente, a formação de CO_2 como produto foi desfavorecida com o aumento da vazão de CO_2 , caindo 66%, quando comparadas as mesmas condições. Concluiu-se, também que maiores vazões de O_2 favorecem a conversão de metano, mostrando que o O_2 é o principal agente oxidante, uma vez que o CO_2 , sozinho, não foi capaz de ativar a reação do de AOM. A presença de maiores concentrações de O_2 favorece a seletividade de eteno, mas, em contrapartida, também aumenta a formação de CO_2 como produto da combustão do metano.

Em linhas gerais, a utilização de materiais de baixo custo como precursores de CaO e MgO para uso como catalisador mostrou-se promissor para o AOM, apresentando atividade catalítica compatível com resultados encontrados na literatura para catalisadores de composição mais complexa. A utilização do biogás sintético como fonte renovável de metano também se mostrou viável, uma vez que o CO_2 presente no biogás atua de forma benéfica para a reação, minimizando a formação de CO_2 produzido pela combustão do metano.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar se as impurezas presentes no biogás, como H₂S, podem envenenar a reação de AOM
- Testar a influência do CO₂ como reagente do AOM, utilizando outros materiais, além da cal virgem, como catalisadores
- Realizar um estudo técnico-econômico para se avaliar a viabilidade da aplicação desta rota em escala industrial, entendendo-se a partir de que escala de produção de biogás o processo se torna economicamente viável

7 REFERÊNCIAS

AIKA, K.; NISHIYAMA, T. Utilisation of CO₂ in the oxidative coupling of methane over PbO–MgO and PbO–CaO. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, n. 1, p. 70–71, 1988.

ARAMENDÍA, M. A. et al. Characterization of Various Magnesium Oxides by XRD and ¹H MAS NMR Spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 144, n. 1, p. 25–29, 1999.

ARINAGA, A. M.; ZIEGELSKI, M. C.; MARKS, T. J. Alternative Oxidants for the Catalytic Oxidative Coupling of Methane *Angewandte Reviews*. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 60, p. 2–16, 2021.

BIKBAEVA, V. et al. A low carbon route to ethylene: Ethane oxidative dehydrogenation with CO₂ on embryonic zeolite supported Mo-carbide catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 320, p. 122011, 1 jan. 2023.

CALGARO, C. O.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Biogas dry reforming for hydrogen production over Ni-M-Al catalysts (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 33, p. 17750–17766, 5 jul. 2019.

CAO, J. W. et al. One-step ethylene production from a four-component gas mixture by a single physisorbent. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, p. 6–13, 2021.

CHÁVEZ GUERRERO, L. et al. Synthesis and characterization of calcium hydroxide obtained from agave bagasse and investigation of its antibacterial activity. **Rev. Int. Contam. Ambie.**, v. 33, n. 2, p. 347–353, 2017.

CHO, J. H. et al. Unexpected activity of MgO catalysts in oxidative coupling of methane: Effects of Ca-promoter. **Molecular Catalysis**, v. 510, p. 111677, 1 jun. 2021.

CHOI, S. et al. Biorefineries for the production of top building block chemicals and their derivatives. **Metabolic Engineering**, v. 28, p. 223–239, 2015.

CHUKEAW, T. et al. Screening of single and binary catalysts for oxidative coupling of methane to value-added chemicals. **Molecular Catalysis**, v. 470, p. 40–47, 1 jun. 2019.

CIBIOGÁS. Panorama do biogás no Brasil - 2021. **Centro Internacional de Energias Renováveis - Biogás (Brasil)**, p. 1–21, 2022.

DENARDIN, F. G.; MUNIZ, A. R.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Nature of the interactions between Fe and Zr for the methane dehydroaromatization reaction in ZSM-5. **Journal of Molecular Structure**, v. 1220, p. 128720, 15 nov. 2020.

DIAS, Y. R.; PEREZ-LOPEZ, O. W. CO₂ methanation over Ni-Al LDH-derived catalyst with variable Ni/Al ratio. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 68, p. 102381, 1 fev. 2023.

ELKINS, T. W. et al. Effects of Li Doping on MgO-Supported Sm₂O₃ and TbO_x Catalysts in the Oxidative Coupling of Methane. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 6, p. 1972–1990, 2014.

FLEISCHER, V. et al. Investigation of the surface reaction network of the oxidative coupling of methane over Na₂WO₄/Mn/SiO₂ catalyst by temperature programmed and dynamic experiments. **Journal of Catalysis**, v. 341, p. 91–103, 2016.

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**, v. 37, p. 1–13, 2016.

GAO, Y. et al. Recent Advances in Intensified Ethylene Production - A Review. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 9, p. 8592–8621, 2019.

GAO, Z.; ZHANG, J.; WANG, R. Formation of hydrogen in oxidative coupling of methane over BaCO₃ and MgO catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 238–241, 1 set. 2008.

GU, J.; KIM, H.; LIM, H. Electrified steam cracking for a carbon neutral ethylene production process: Techno-economic analysis, life cycle assessment, and analytic hierarchy process. **Energy Conversion and Management**, v. 270, p. 116256, 15 out. 2022.

GU, S. et al. Effects of metal or metal oxide additives on oxidative coupling of methane using Na₂WO₄/SiO₂ catalysts: Reducibility of metal additives to manipulate the catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 562, p. 114–119, 25 jul. 2018.

GUPTA, P.; KURIEN, C.; MITTAL, M. Biogas (a promising bioenergy source): A critical review on the potential of biogas as a sustainable energy source for gaseous fuelled spark ignition engines. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 21, p. 7747–7769, 8 mar. 2023.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Outlook for biogas and biomethane: Prospects for organic growth.** Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/outlook-for-biogas-and-biomethane-prospects-for-organic-growth>>.

ISTADI; AMIN, N. A. S. A hybrid numerical approach for multi-responses optimization of process parameters and catalyst compositions in CO₂ OCM process over CaO-MnO/CeO₂ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 106, n. 3, p. 213–227, 28 fev. 2005.

Ji, S. et al. Surface WO₄ tetrahedron: the essence of the oxidative coupling of methane over M-W-Mn/SiO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 220, n. 1, p. 47–56, 15 nov. 2003.

JONES, A. S.; ALFONSO, N.; HAGELIN-WEAVER, H. E. Transition-metal doped, magnesium oxide-supported terbium oxides as catalysts for the oxidative coupling of methane. **Polyhedron**, v. 170, p. 602–611, 15 set. 2019.

K. TANAKA, Y. SEKINE, J. INOUE, H. ARAKI, M. MATSUKATA, E. K. Oxidative coupling of methane over Ba-incorporated LaInO₃ perovskite catalyst. **Jpn. Petrol. Inst.**, v. 55, n. 1, p. 71–72, 2012.

KAROSHI, G. et al. Calcined eggshell as an inexpensive catalyst for partial oxidation of methane. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 57, p. 123–128, 2015.

KHAN, M. U. et al. Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 111343, 1 out. 2021.

KIM, I. et al. Selective oxygen species for the oxidative coupling of methane. **Molecular Catalysis**, v. 435, p. 13–23, 2017.

KWON, D. et al. Waste-derived calcium oxide catalysts for oxidative coupling of methane. **Molecular Catalysis**, v. 516, p. 111982, 1 nov. 2021.

LEE, G. et al. Effects of the preparation method on the crystallinity and catalytic activity of LaAlO₃ perovskites for oxidative coupling of methane. **Applied Surface Science**, v. 429, p. 55–61, 31 jan. 2018.

LIMA, D. S.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Catalytic conversion of glycerol to olefins over Fe, Mo, and Nb catalysts supported on zeolite ZSM-5. **Renewable Energy**, v. 136, p. 828–836, 1 jun. 2019.

LIMA, D. S.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Oxidative coupling of methane to light olefins using waste eggshell as catalyst. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 116, p. 107928, 2020a.

LIMA, D. S.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Oxidative coupling of methane to light olefins using waste eggshell as catalyst. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 116, p. 107928, 1 jun. 2020b.

LIMA, D. S.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Light olefins by methane partial oxidation using hydrated waste eggshell as catalyst. **Fuel**, v. 300, p. 120947, 2021.

LITAWA, B.; MICHORCZYK, P.; OGONOWSKI, J. Influence of CO₂ on the catalytic performance of La₂O₃/CeO₂ and CaO/CeO₂ catalysts in the oxidative coupling of methane. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 15, n. 1, p. 22–26, 2013.

LIU, J. et al. From fundamentals to chemical engineering on oxidative coupling of methane for ethylene production: A review. **Carbon Resources Conversion**, v. 5, n. 1, p. 1–14, 1 mar. 2022.

PAVLOVIĆ, S. M. et al. A CaO/zeolite-based catalyst obtained from waste chicken eggshell and coal fly ash for biodiesel production. **Fuel**, v. 267, p. 117171, 2020.

PENTEADO, A. T. et al. Techno-economic evaluation of a biogas-based oxidative coupling of methane process for ethylene production. **Front. Chem. Sci. Eng.**, v. 12, n. 4, p. 598–618, 2018.

PHILIPP, R. et al. On the active site of MgO/CaO mixed oxide for oxidative coupling of methane. **Journal of Catalysis**, v. 134, n. 2, p. 422–433, 1 abr. 1992.

REYERO, I. et al. Issues concerning the use of renewable Ca-based solids as transesterification catalysts. **Fuel**, v. 158, p. 558–564, 2015.

REZA, H. et al. A multi-perspectives analysis of methane oxidative coupling process based on miniplant-scale experimental data. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 151, p. 56–69, 2019.

ROSSET, M. et al. Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. **Applied Clay Science**, v. 175, p. 150–158, 2019.

ROSSET, M.; FÉRIS, L. A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Biogas dry reforming over Ni-M-Al (M = K, Na and Li) layered double hydroxide-derived catalysts. **Catalysis Today**, v. 381, p. 96–107, 1 dez. 2021.

SEDMALE, G. et al. Formation of high-temperature crystalline phases in ceramic from illite clay and dolomite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 15, p. 3351–3355, 1 jan. 2006.

SMOL, M. Is the green deal a global strategy? Revision of the green deal definitions, strategies and importance in post-COVID recovery plans in various regions of the world. **Energy Policy**, v. 169, p. 113152, 1 out. 2022.

SONG, Q.; LOBBAN, L. L. Effects of CO₂ during Oxidative Coupling of Methane Mechanisms and Models Li/MgO: Mechanisms and Models. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 33, n. 2, p. 251–258, 1994.

STATISTA RESEARCH DEPARTMENT. **Ethylene production of Braskem from 2014 to 2020**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/1041374/braskem-ethylene-production/>>. Acesso em: 6 mar. 2023.

THE BUSINESS RESEARCH COMPANY. **Ethylene Global Market Report 2021: COVID-19 Impact and Recovery to 2030**. Disponível em: <<https://www.researchandmarkets.com/reports/5323305/ethylene-global-market-report-2021-covid-19>>.

VIRIYA-EMPIKUL, N. et al. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 239–244, 1 fev. 2012a.

VIRIYA-EMPIKUL, N. et al. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 239–244, 1 fev. 2012b.

WANG, Y.; OHTSUKA, Y. CaO–ZnO Catalyst for Selective Conversion of Methane to C₂ Hydrocarbons Using Carbon Dioxide as the Oxidant. **Journal of Catalysis**, v. 192, n. 1, p. 252–255, 15 maio 2000.

WEI, Z.; XU, C.; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 11, p. 2883–2885, 1 jun. 2009.

YANG, W. et al. Microalgal cultivation for the upgraded biogas by removing CO₂, coupled with the treatment of slurry from anaerobic digestion: A review. **Bioresource Technology**, v. 364, p. 128118, 1 nov. 2022.

YEOL, J. et al. Scaled-up production of C₂ hydrocarbons by the oxidative coupling of methane over pelletized Na₂WO₄/Mn/SiO₂ catalysts : Observing hot spots for the selective process. **Fuel**, v. 106, p. 851–857, 2013.

ZHANG, Y. et al. CO₂ oxidative coupling of methane using an earth-abundant CaO- based catalyst. **Scientific Reports**, v. 9, p. 15454, 2019.

ZHENG, Y. et al. Ultrathin mesoporous Co₃O₄ nanosheets with excellent photo- /thermo-catalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, 2016.

8 ANEXO 1

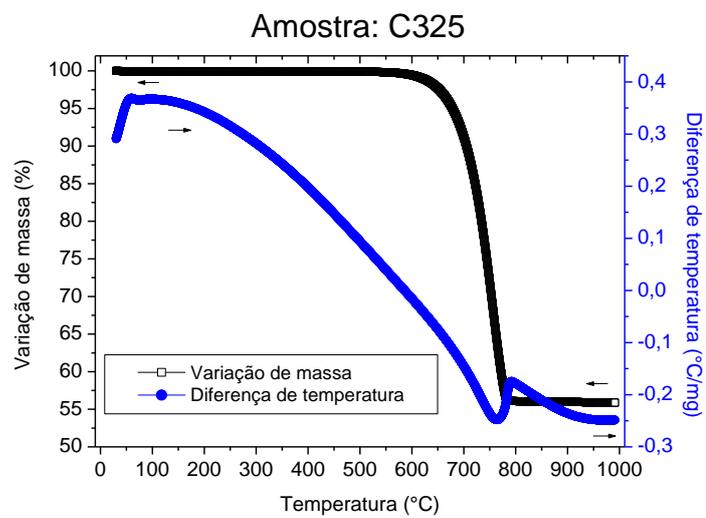


Figura 8.1 Análise de TGA e DTA das amostras C325 e D325