

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

YURI LUIZ DE LIMA

CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS DE La, Ce E Sr
APLICADOS NO ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO

São Carlos

2023

YURI LUIZ DE LIMA

CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS DE La, Ce E Sr
APLICADOS NO ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos na Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a conclusão do curso de Bacharelado em química com ênfase em Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elisabete M. Assaf

SÃO CARLOS
2023

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Sheila e Ivam, por seu amor incondicional, apoio financeiro e encorajamento constante ao longo desta jornada. Sem suas lições e sacrifício, essa conquista não seria possível.

À Isabela, minha companheira de sete anos, por sua compreensão, paciência e apoio inabalável durante todo esse tempo. Não há palavras para descrever o quanto você me ajudou nessa jornada.

Aos meus amigos Gustavo e Rafael, mesmo estando a 800 km de distância, sempre estiveram presentes, trazendo alegria aos meus dias. Sua amizade e apoio tornaram esta jornada mais suave e reconfortante.

Aos amigos da graduação, pela companhia nos momentos de alegria e de estresse durante esses 5 anos.

A Prof^a Dr^a Elisabete Moreira Assaf por todas as oportunidades e ensinamentos ao longo da minha formação e pela oportunidade de trabalhar no Grupo de Reatores Químicos e Catálise Heterogênea.

Aos meus colegas de laboratório do Grupo de Reatores Químicos e Catálise Heterogênea, pelo acolhimento caloroso e por compartilharem seu conhecimento, ideias e apoio durante as pesquisas e experimentos.

A todos os funcionários do IQSC, o meu mais sincero agradecimento, pelo ótimo serviço prestado, contribuindo diretamente para o desenvolvimento do meu projeto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas de iniciação científica concedidas.

Ao Instituto de Química de São Carlos e a Universidade de São Paulo pela infraestrutura e pela oportunidade de trabalhar com ótimos profissionais.

RESUMO

O metano, proveniente do biogás e do gás natural, é considerado uma fonte primária de hidrocarbonetos para a fabricação de produtos químicos úteis, principalmente eteno, composto muito utilizado na indústria petroquímica. Sua grande disponibilidade e preocupante participação como um gás de efeito estufa tem levado a uma busca de maneiras de remover e/ou aproveitar este recurso. Um processo capaz de capturar o metano da atmosfera e transformá-lo em matérias-primas de maior valor agregado seria de grande interesse econômico e ambiental para a indústria química. A partir disso, o acoplamento oxidativo do metano (AOM) tem sido sugerido como uma alternativa atraente para converter diretamente o metano em hidrocarbonetos de maior valor agregado. Estudos indicam que os catalisadores eficientes na reação de AOM devem conter vacâncias de oxigênio para facilitar a formação de ânions eletrofílicos de oxigênio na superfície, como O^- , O^{2-} , e O_2^{2-} , responsáveis por melhorar a seletividade dos produtos C_2 , além de considerável basicidade. Nesta direção, os óxidos mistos de La e Ce apresentam características interessantes, como estabilidade térmica, mobilidade de oxigênio e alta alcalinidade. Desta forma, foram preparados catalisadores de óxidos mistos de La e Ce, pelo método hidrotérmico assistido por surfactante, e com Sr adicionado via impregnação úmida, visando alterar as propriedades básicas e eletrônicas, facilitando a mobilidade de oxigênio na superfície, para serem aplicados na reação do acoplamento oxidativo do metano. Os catalisadores foram caracterizados e foi observado que o aumento da razão La/Ce alterou a estrutura cristalina do sólido, aumentou sua basicidade e capacidade de ativar/armazenar oxigênio, bem como reduziu a área de superfície específica (BET), o volume de poros e a redutibilidade do catalisador. A adição de Sr também modificou a estrutura cristalina, elevou a basicidade e a quantidade de vacâncias de oxigênio, mas diminuiu a área BET e o volume de poros. Nos testes catalíticos realizados, a introdução de 0,06 de Sr ao catalisador $La_{0.68}Ce_{0.32}O$, foi responsável por um aumento de 35,5 para 59,4 % na seletividade C_2 , porém com uma diminuição na conversão de CH_4 de 10,3 para 5,4 %.

ABSTRACT

Methane derived from biogas and natural gas is considered a primary source of hydrocarbons to produce useful chemicals, primarily ethene, a compound widely used in petrochemistry. Its abundant availability and significant contribution as a greenhouse gas led to the encouragement of methods to remove and/or utilize this resource. A process capable of capturing methane from the atmosphere and transforming it into higher value-added raw materials would be of great economic and environmental interest to the chemical industry. In this context, the oxidative coupling of methane (AOM) has been proposed as an attractive alternative to convert methane directly into higher value-added hydrocarbons. Studies indicate that efficient catalysts in the AOM reaction should contain oxygen vacancies to facilitate the formation of electrophilic oxygen species on the surface, such as O^- , O^{2-} , and O_2^{2-} , responsible for improving the selectivity of C_2 products, in addition to providing significant basicity. Given this, mixed oxide catalysts of La and Ce have unique characteristics, including thermal stability, oxygen mobility, and high alkalinity. Therefore, mixed oxide catalysts of La and Ce promoted with Sr atoms were prepared using the hydrothermal method assisted with the surfactant to alter their basic and electronic properties, facilitate oxygen mobility on the surface, and ultimately apply them in the oxidative coupling of methane reaction. The mixed oxide catalysts were successfully synthesized using the surfactant-assisted hydrothermal method and wet impregnation addition. From the conducted characterizations, in general, an increase in the La/Ce ratio altered the crystalline structure of the solid, increased its basicity and oxygen activation/storage capacity, reduced the BET surface areas and pore volumes, and decreased the reducibility of the catalyst. The addition of Sr also modified the crystalline structure, enhanced basicity and the quantity of oxygen vacancies but reduced the BET surface areas and pore volume. In the catalytic tests conducted, the introduction of 0.06 of Sr to the $La_{0.68}Ce_{0.32}O$ catalyst via wet impregnation resulted in a 35.5 to 59.4% increase in C_2 selectivity, albeit with a decrease in CH_4 conversion from 10.3% to 5.4%.

SUMÁRIO

RESUMO.....	3
ABSTRACT	4
1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVOS.....	8
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1 O metano (CH ₄)	9
3.2 O Eteno (C ₂ H ₄)	10
3.3 O acoplamento oxidativo do metano (AOM)	10
3.4 Os catalisadores empregados no acoplamento oxidativo do metano.....	13
3.5 Síntese hidrotérmica assistida por surfactante	14
3.6 Impregnação de Sr por via úmida	15
4 METODOLOGIA.....	16
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1 Análise termogravimétrica.....	19
5.2 Difração de raios X.....	19
5.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	20
5.4 Fluorescência de raios X.....	21
5.5 Fissão de N ₂	22
5.6 Dessorção de CO ₂ a temperatura programada (TPD-CO ₂).....	23
5.7 Dessorção de O ₂ a temperatura programada (TPD-O ₂).....	24
5.8 Redução a temperatura programada com H ₂	25
5.9 Espectroscopia RAMAN	26
5.10 Reação do acoplamento oxidativo do metano	27
6 CONCLUSÕES	31
REFERÊNCIAS	32

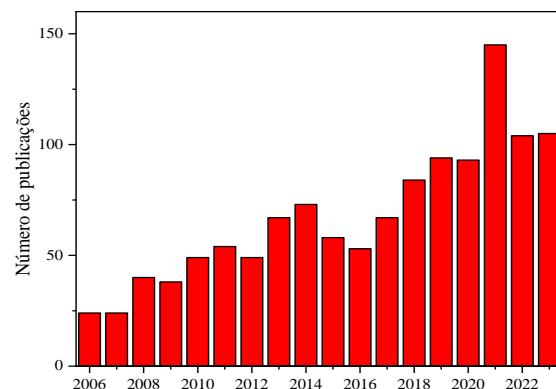
1 INTRODUÇÃO

O metano (CH_4), principal componente do gás natural, é um hidrocarboneto que tem despertado crescente interesse devido ao seu potencial como matéria-prima para produção outros hidrocarbonetos de maior valor agregado. O acoplamento oxidativo do metano (AOM) é uma estratégia promissora na conversão direta do metano em compostos químicos de maior interesse industrial, como olefinas e hidrocarbonetos de massa molecular elevada (LUO et al., 2019; SCHWACH; PAN; BAO, 2017; TAIFAN; BALTRUSAITIS, 2016). Esta abordagem não apenas busca otimizar o uso de uma das fontes de energia mais abundantes, mas também oferece a oportunidade de minimizar a concentração de metano na atmosfera, um dos principais contribuintes para as emissões de gases de efeito estufa.

A conversão do metano em outros compostos químicos é possível, mas geralmente ocorre de forma indireta, via rota do gás de síntese, mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. Portanto, explorar métodos diretos e eficientes de uso do metano tem o potencial de transformar um poluente ambiental em uma valiosa matéria-prima e contribuir para a redução de gases de efeito estufa. A importância do AOM não se restringe apenas à eficiência econômica, mas também à mitigação das mudanças climáticas e na busca por uma matriz energética mais sustentável. A Figura 1 mostra o número de publicações relacionadas ao AOM entre 2016-2023 e o crescente aumento reflete o reconhecimento da importância desses estudos e o esforço contínuo da comunidade científica em buscar inovações na conversão de metano, o que pode abrir novas oportunidades em energia, química e sustentabilidade.

Neste contexto, o presente trabalho aborda o AOM focando em modificações composticionais dos catalisadores visando uma conversão seletiva aos hidrocarbonetos (C_2).

Figura 1 - Publicações sobre a reação do acoplamento oxidativo do metano entre 2006 e 2023.



Fonte: Web of Science

2 OBJETIVOS

O objetivo deste projeto é o estudo de catalisadores de estrutura fluorita, preparados pelo método da síntese hidrotérmica assistido por surfactante polivinilpirrolidona (PVP), contendo diferentes proporções entre os átomos de La e Ce, assim como realizar a adição de Sr. Os catalisadores tiveram suas propriedades compositionais, texturais e de basicidade otimizadas, visando caminhos para aprimorar e investigar a reação de acoplamento oxidativo do metano.

Mais especificamente, alguns dos objetivos propostos são:

- (i) Desenvolver e aprimorar catalisadores heterogêneos de La e Ce, aplicados na AOM.
- (ii) Estabelecer relações entre os teores de La e Ce com as vacâncias de oxigênio, as espécies de oxigênio eletrofílico de superfície.
- (iii) Avaliar a basicidade e as propriedades texturais e morfológicas dos catalisadores.
- (iv) Correlacionar as propriedades e seus efeitos com o desempenho catalítico, visando uma conversão seletiva aos produtos desejados.
- (v) Avaliar o efeito da incorporação de átomos de Sr nas propriedades catalíticas dos materiais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O metano (CH_4)

O metano (CH_4) é um dos hidrocarbonetos mais simples e abundantes na Terra, desempenhando um papel essencial na química orgânica e na indústria de energia. O metano é uma molécula composta por um átomo de carbono ligado a quatro átomos de hidrogênio. Sua simplicidade esconde sua complexidade e versatilidade, pois desempenha papéis críticos na produção de energia, na indústria química e como um importante gás de efeito estufa. O gás natural, apesar de possuir reservas extremamente abundantes, não é reaproveitado economicamente quando é subproduto do refinamento de óleos (FARRELL; IGENEGBAI; LINIC, 2016). Já o metano, o principal componente do gás natural, apresenta potencial como fonte de hidrocarbonetos para a fabricação de produtos químicos úteis e combustíveis líquidos no futuro (LUO et al., 2019; ZHAO; JIANG; WANG, 2021).

É importante destacar que o metano é um dos principais gases de efeito estufa, proveniente de diversas fontes, incluindo a produção de combustíveis fósseis, agricultura e processos naturais. O metano atmosférico, como o segundo gás de efeito estufa mais radiativamente prejudicial, desempenha um papel significativo nas mudanças climáticas. Sua permanência na atmosfera é relativamente curta, com um tempo de vida de cerca de 9 anos, o que significa que a estabilização ou redução das emissões de metano resulta em uma rápida estabilização e redução das forças radiativas (diferença entre a radiação solar absorvida pela Terra e a energia irradiada de volta). Portanto, a redução das emissões de CH_4 emerge como uma opção eficaz na mitigação do efeito estufa (SAUNOIS et al., 2016). Assim, pesquisas visando métodos eficazes para a remoção e transformação do metano não só tem implicações econômicas, mas também são cruciais para a manutenção do impacto ambiental dessas emissões.

Os métodos diretos para converter metano (CH_4) em produtos mais valiosos, incluindo olefinas e hidrocarbonetos de alta massa molecular, recentemente atraíram grande interesse na área de catálise heterogênea. Atualmente, a conversão industrial do metano em produtos de maior valor agregado é possível indiretamente pela rota do gás de síntese, mas isso só é comercialmente viável em larga escala (IGENEGBAI; MEYER; LINIC, 2018).

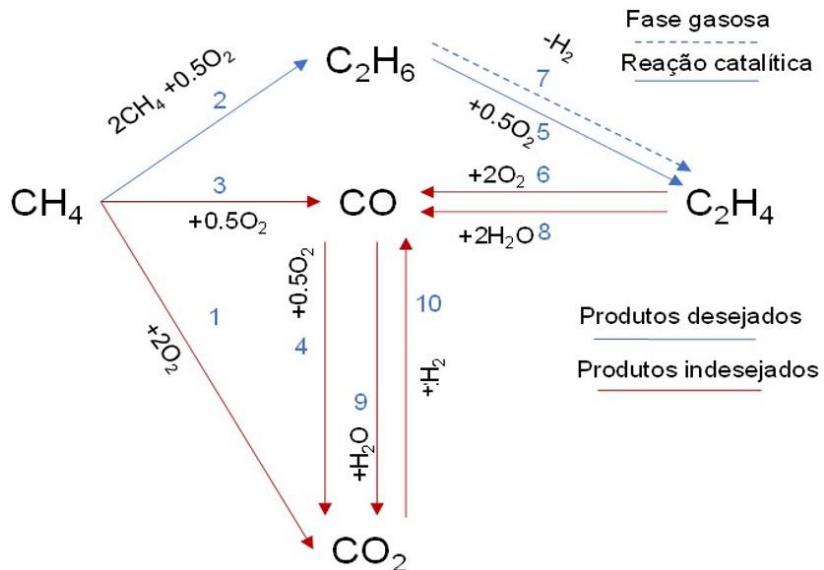
3.2 O Eteno (C_2H_4)

O etano (C_2H_6) e o eteno (C_2H_4) são os principais produtos na reação do acoplamento oxidativo do metano. Porém, visto o maior valor de mercado do eteno, este é o produto mais desejado durante o acoplamento oxidativo do metano. O eteno é um importante produto químico que pode ser produzido a partir do metano. O seu destaque econômico surge devido a sua utilização como precursor na produção de diferentes plásticos como o polietileno, policloreto de vinila, poliéster, entre outros. Sua produção em larga escala, oriunda principalmente do craqueamento da nafta, envolve altos custos energéticos e ambientais (MURTHY et al., 2021). Ou seja, métodos alternativos para a formação do eteno são necessários para diminuir os impactos ambientais, principalmente quanto às emissões de CO_2 na atmosfera associados aos processos industriais envolvidos.

3.3 O acoplamento oxidativo do metano (AOM)

O trabalho de Keller e Bhasin (KELLER; BHASIN, 1982) mostrou que o acoplamento oxidativo do metano (AOM) é uma alternativa atraente para converter diretamente o metano em hidrocarbonetos superiores (KONDRAHENKO et al., 2017; SOLLIER et al., 2020). A reação consiste na oxidação do metano a etano e eteno (C_2). Primeiramente, a reação se procede a partir da abstração de um átomo de hidrogênio de uma molécula de metano por um átomo de oxigênio, então, os radicais metila ($*CH_3$) são liberados da superfície do catalisador e reagem entre si para formar etano (C_2H_6), que por fim é desidrogenando em eteno (C_2H_4) (FARRELL; IGENEGBAI; LINIC, 2016). O modelo de reação em dez etapas, proposto por Stansch *et al* (STANSCH; MLECZKO; BAERNS, 1997), é mostrado na Figura 2. O metano pode ser convertido por três reações paralelas, gerando etano pelo acoplamento oxidativo (etapa 2), monóxido de carbono (etapa 3) ou dióxido de carbono (etapa 1) pela oxidação do CH_4 . A conversão catalítica de etano para eteno ocorre via desidrogenação oxidativa heterogênea (etapa 5) ou por desidrogenação térmica em fase gasosa (etapa 7, seta tracejada na Figura 2). O eteno também pode reagir com oxigênio (etapa 6) ou com água (etapa 8) para formar monóxido de carbono. O monóxido de carbono também pode reagir com o oxigênio (etapa 4) ou com água (etapa 9) para formar dióxido de carbono. O CO_2 também pode ser hidrogenado ao CO (etapa 10). A reação também pode produzir H_2 , H_2O , CO_2 , CO, C_3H_6 , C_3H_8 e C_2H_2 porém geralmente estes subprodutos somam menos que 1% do total produzido na reação.

Figura 2 - Modelo adaptado da reação AOM proposto por Stansch et al (STANSCH; MLECZKO; BAERNS, 1997). Os produtos desejados estão indicados pela seta azul.



Fonte: Adaptado de Stansch et al. (1997).

A Tabela 1 mostra as possíveis reações envolvendo o acoplamento oxidativo do metano. Nota-se que a reação do acoplamento oxidativo do metano é exotérmica e que as reações relacionadas à completa oxidação do metano são termodinamicamente favoráveis em relação àquelas que formam os produtos C₂. Outra problemática é a alta energia de quebra da ligação C-H (435 kJ/mol), o que gera a necessidade de altas temperaturas, geralmente acima de 700 °C, o que desencadeia reações em fase gasosa, reduzindo a seletividade para os hidrocarbonetos C₂. A rota para a formação do eteno a partir do metano (reação 5) apresenta entalpia muito próxima da reação de oxidação parcial do metano a monóxido de carbono (reação 3) (LIU et al., 2022). Ou seja, não existe uma condição reacional em que exista uma termodinâmica favorável para a produção dos hidrocarbonetos superiores. Assim, o desafio deste processo é encontrar um catalisador seletivo o suficiente para que mesmo tendo uma alta conversão de metano a CO, ainda sim seja formado eteno suficiente para viabilizar a aplicação do catalisador.

Tabela 1 - Reações envolvidas no acoplamento oxidativo do metano

No.	Reação	ΔH^\ominus_{298} (kJ mol ⁻¹)
1	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-802
2	$2\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	-177
3	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-278
4	$2\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36

5	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-282
6	$\text{C}_2\text{H}_6 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-105
7	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	137
8	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-757
9	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	210
10	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41

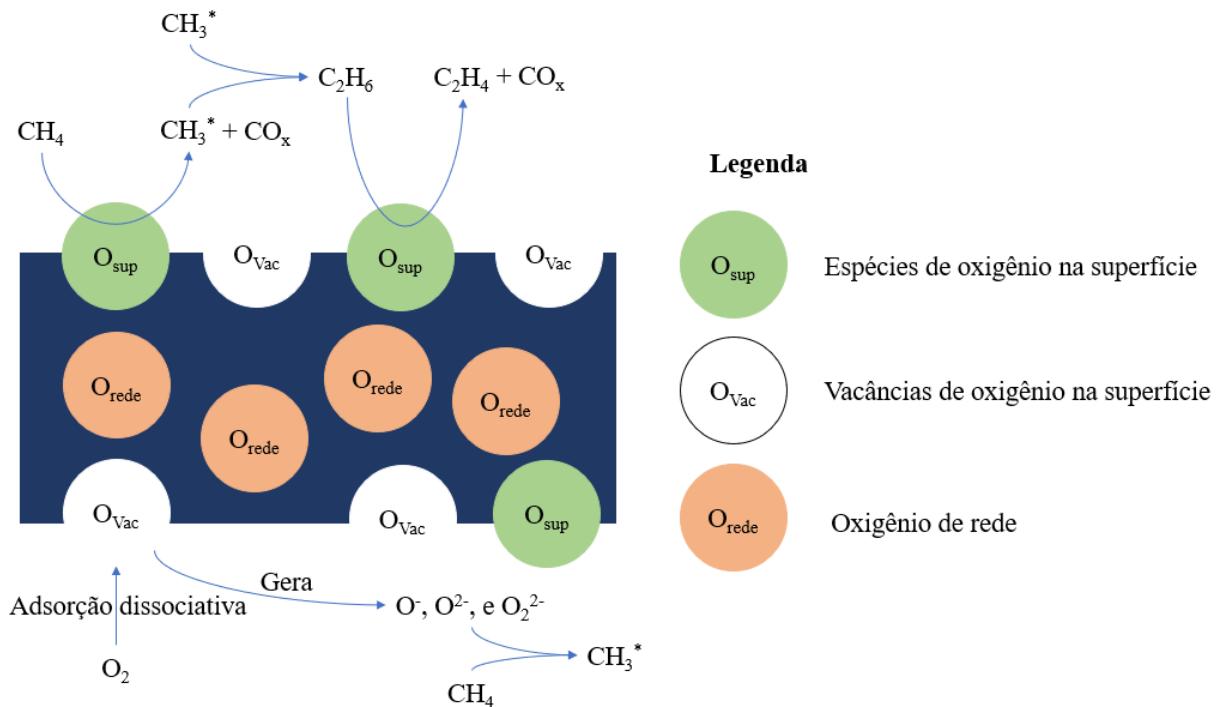
Fonte: Adaptado de Liu et al. (2022).

A literatura indica que os sítios ativos de oxigênio na superfície do catalisador têm um efeito significativo na conversão do metano e na formação de produtos C₂ (HUANG et al., 2013; SONG et al., 2015). A ativação das moléculas de O₂ para criar as espécies necessárias de oxigênio superficial é crucial para governar a geração de radicais *CH₃ e a etapa seguinte da desidrogenação oxidativa do etano em eteno (SUH et al., 2003). Foi relatado anteriormente que os ânions eletrofílicos de oxigênio na superfície, como O⁻, O₂⁻, e O₂²⁻, são as espécies de oxigênio que podem melhorar a seletividade dos produtos C₂ (HUANG et al., 2013; SONG et al., 2015). Em especial, as espécies chamadas de superóxidos (O₂⁻) têm se mostrado como possíveis sítios ativos para a reação AOM, sendo benéficas para evitar a oxidação excessiva do metano a produtos CO_x, enquanto espécies de oxigênio de rede (O²⁻) estão associadas à oxidação completa do metano.

A Figura 3 mostra os mecanismos envolvidos na reação do AOM, assim como a formação de espécies ativas de oxigênio na superfície do catalisador pela adsorção dissociativa de moléculas de oxigênio nas vacâncias de oxigênio da superfície do catalisador.

Os ânions eletrofílicos de oxigênio na superfície podem ser formados de maneira diferente em catalisadores com ou sem vacâncias de oxigênio. As vacâncias de oxigênio na superfície adsorvem e ativam as espécies de oxigênio, que então migram para a superfície, permitindo a formação de grandes quantidades de espécies de oxigênio eletrofílicas na superfície (ANSHITS; VOSKRESENSKAYA; KURTEEVA, 1990). Para catalisadores sem vacâncias de oxigênio, os sítios de oxigênio eletrofílicos de superfície são dependentes da concentração de O₂, temperatura e capacidade do catalisador óxido de transformar o O₂ adsorvido em espécies ativas de oxigênio ativas (O₂⁻ e O₂²⁻) (BORCHERT; BAERNS, 1997)

Figura 3 - Representação esquemática da reação do acoplamento oxidativo do metano (AOM)



Fonte: Adaptado de (GAMBO et al., 2018).

3.4 Os catalisadores empregados no acoplamento oxidativo do metano

A função do catalisador no acoplamento oxidativo do metano é promover a oxidação do metano para a formação do radical metila e suprimir a oxidação dos produtos para CO_x. Dentre os inúmeros catalisadores estudados, poucos foram os que obtiveram resultados próximos, porém sempre abaixo, da marca da viabilidade econômica. A seletividade C₂ e a conversão de CH₄ que os catalisadores devem obter para se tornarem de interesse econômico ainda é algo controverso. No geral, muitos autores concordam que o catalisador deva apresentar rendimento acima de 30 % (rendimento é definido como a seletividade para hidrocarbonetos multiplicada pela conversão de metano) para que se planeje uma operação em larga escala.

Vários catalisadores de óxidos metálicos mistos foram avaliados no AOM, com rendimentos promissores de C₂, entre eles destacam-se Mn/Na₂WO₄/SiO₂, Li/MgO e catalisadores à base de óxidos de terras raras (GHOSE; HWANG; VARMA, 2014; LUO et al., 2017; SUGIYAMA; MATSUMURA; MOFFAT, 1993). O catalisador Mn/Na₂WO₄/SiO₂ é reconhecido como o mais promissor nessa reação, apresentando um rendimento de 27% para C₂, com alta estabilidade nas condições reacionais. No entanto, a natureza dos sítios catalíticos

ativos ainda não é claramente conhecida devido à complexidade da composição dos materiais. Outro catalisador, o Li/MgO, tem apresentado desempenho promissor, apresentando alta seletividade (50% de C₂) e conversão (28%), porém, há uma rápida desativação devido à vaporização dos cátions Li⁺ em altas temperaturas (KONDRATENKO et al., 2017). Catalisadores baseados em óxidos de terras raras mostram atividade satisfatória para o AOM, devido às vacâncias de oxigênio na superfície (XU et al., 2019a).

Alguns estudos têm mostrado que catalisadores mistos à base de óxidos de La e Ce podem fornecer excelente desempenho em várias reações de alta temperatura e têm potencial para aplicação no AOM (XU et al., 2019a, 2017). Além dos sítios eletrofílicos de oxigênio na superfície, um catalisador eficaz geralmente apresenta basicidade superficial moderada (XU et al., 2018, 2019b). Como foi comprovado que catalisadores para o AOM eficientes geralmente possuem sítios de ânions de oxigênio eletrofílico (O⁻, O₂⁻ e O₂²⁻) e a superfície alcalina, catalisadores de óxidos mistos de La e Ce são capazes de fornecer alcalinidade junto com a alta mobilidade de oxigênio na superfície (LIU; FLYTZANISTEPHANOPOULOS, 1995; PETROLINI et al., 2021; XU et al., 2018). Além disso, a dopagem de La em CeO₂ resulta em uma diminuição do tamanho de partículas, inibe a sinterização e melhora a redutibilidade da céria, assim como promove a formação de vacâncias de oxigênio causadas pela substituição dos íons Ce⁴⁺ pelos La⁺³, resultando em defeitos na fase fluorita (ZHANG; LI; WANG, 2010). A literatura indica que para dois íons La³⁺ que substituem um íon Ce⁴⁺, uma vacância de oxigênio é criada para que a carga seja balanceada (MCBRIDE et al., 1994).

3.5 Síntese hidrotérmica assistida por surfactante

O método da síntese hidrotérmica se refere à utilização de uma solução aquosa em sistema de um recipiente fechado, geralmente uma autoclave, para um ambiente reacional de altas temperaturas e pressões autógenas. De modo resumido, as principais etapas do crescimento cristalino em condições hidrotérmicas são as seguintes: Primeiramente, os reagentes são dissolvidos em um meio hidrotérmico e entram na solução na forma de íons ou grupos moleculares. Em segundo lugar, os íons ou moléculas são separados pela diferença de temperatura entre as porções superior e inferior do recipiente. Os íons ou grupos moleculares são transportados para a região de baixa temperatura, onde o núcleo cristalino cresce para formar uma solução supersaturada. Em terceiro lugar, os íons ou grupos moleculares são adsorvidos, decompostos e desorvidos na interface de crescimento. Em quarto lugar, o material adsorvido move-se na interface. Por fim, a matéria dissolvida cristaliza (YANG; PARK, 2019). Essa abordagem foi escolhida pois apresenta inúmeras vantagens sobre outros métodos de

maior complexidade. De modo geral, este é um método de fácil execução que permite alta reprodutibilidade, baixo custo operacional e rápidos tempos de síntese.

A polivinilpirrolidona (PVP) é um surfactante amplamente empregado em processos de síntese hidrotérmica em baixas temperaturas, desempenhando um papel fundamental na fabricação de materiais nanométricos e nanocompósitos. No contexto da síntese hidrotérmica o PVP é utilizado para diminuir a temperatura do processo, reduzir a tensão superficial, estabilizar as partículas metálicas, regular a nucleação e o crescimento cristalino. No presente trabalho, o PVP foi utilizado para modificar o processo tradicional da síntese hidrotérmica em baixas temperaturas a fim de promover o controle das formas e tamanhos das partículas dos catalisadores.

3.6 Impregnação de Sr por via úmida

A impregnação por via úmida é um método de preparação de catalisadores sólidos em que os precursores dos componentes ativos são dissolvidos em um solvente para impregnar um suporte sólido. Esta abordagem de baixo custo permite um controle preciso na quantidade de componentes a serem depositados no suporte, assim como uma alta reprodutibilidade. No presente trabalho, o catalisador que apresentou os melhores resultados durante a reação do acoplamento oxidativo do metano foi impregnado por estrôncio.

O Sr foi escolhido para ser adicionado, pois tem-se registro de que óxidos dopados com átomos metálicos de baixa valência apresentam propriedades oxidativas interessantes para a produção de espécies ativas de oxigênio eletrofílicos no catalisador, espécies estas que são cruciais para a ativação do metano (PETROLINI et al., 2021). Estudos realizando dopagem com Sr em La₂O₃ mostraram que ocorre a criação de um semicondutor p com vacâncias de oxigênio e buracos de elétrons que não estão presentes no óxido puro. Isso facilita a difusão de oxigênio de rede para a superfície ao decorrer da reação (SCHUCKER et al., 2020). Borchert e Baerns (BORCHERT; BAERNS, 1997) mostraram que apenas 1% de Sr substituído em La₂O₃ foi o suficiente para aumentar a seletividade de C₂ de 66 para 76%.

4 METODOLOGIA

Os nitratos de lantânia ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) foram utilizados como precursores para a preparação dos catalisadores. A síntese dos materiais, La-Ce, foi realizada pelo método hidrotérmico adaptado da literatura, utilizando-se o PVP como surfactante (HOU et al., 2015a), e a impregnação do estrôncio foi realizada por via úmida.

Quatro catalisadores com diferentes razões molares de La/Ce foram preparados. As razões La/Ce escolhidas foram 0,075, 0,333, 1, e 3. Em seguida, o catalisador de razão La/Ce = 1 foi escolhido para a adição do estrôncio. As massas empregadas estão apresentadas na Tabela 2. Todos os catalisadores foram nomeados com base nos resultados de fluorescência de raios X, resultando nas nomenclaturas: $\text{La}_{0.08}\text{Ce}_{0.92}\text{O}$, $\text{La}_{0.35}\text{Ce}_{0.65}\text{O}$, $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$, $\text{La}_{0.86}\text{Ce}_{0.14}\text{O}$ para as razões La/Ce = 0,075, 0,333, 1, e 3, respectivamente. Para a amostra com estrôncio, tem-se a nomenclatura: $\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.59}\text{Ce}_{0.34}\text{O}$ sendo a estequiometria de síntese igual a $0,475\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 0,475\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 0,05\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Tabela 2 - Massas empregadas na síntese de todos os catalisadores

Catalisador	Massa de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Massa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Massa de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (g)	Massa PVP (g)	Volume H_2O (mL)	Razão La/Ce (síntese)
$\text{La}_{0.08}\text{Ce}_{0.92}\text{O}$	0,3625	4,8959	0,0000	1,2000	36	0,075
$\text{La}_{0.35}\text{Ce}_{0.65}\text{O}$	1,2991	3,9473	0,0000	1,2000	36	0,333
$\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$	2,5983	2,6315	0,0000	1,2000	36	1,000
$\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.59}\text{Ce}_{0.34}\text{O}$	2,5983	2,6315	0,1829	1,2000	36	1,000
$\text{La}_{0.82}\text{Ce}_{0.14}\text{O}$	3,8974	1,3158	0,0000	1,2000	36	3,000

Fonte: Autoria própria

Em uma síntese típica, os sais $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados a 18,0 mL de água deionizada, e a solução resultante foi agitada vigorosamente por 30 min para garantir a dissolução. Simultaneamente, 1,2000 g de PVP (Massa molar de 10.000 g/mol) foi dissolvido em 18,0 mL de água deionizada e posteriormente agitada, também por 30 min. Em seguida, a solução contendo o PVP foi adicionada gota a gota à solução contendo os sais dissolvidos, mantendo a agitação constante. O pH da solução foi ajustado para 11 com solução de NH_4OH 27 % m/m, produzindo um precipitado branco. Em seguida, a solução foi transferida

para uma autoclave (50 mL), aquecida a 180 °C e mantida nesta temperatura por 24 h. Após o processo de síntese, o conteúdo da autoclave foi centrifugado e lavado por seis vezes (três com água e três com etanol). Finalmente, as amostras foram calcinadas a 850 °C por 4 h.

Para a impregnação, o catalisador La_{0.68}Ce_{0.32}O foi utilizado como o suporte para os átomos de estrôncio, pois foi a que apresentou maior seletividade para C₂ e conversão de metano entre os catalisadores sem Sr. A impregnação foi feita por via úmida, dissolvendo-se a massa suficiente de Sr(NO₃)₃ em 20 mL de água, sob agitação e aquecimento, na presença do catalisador La_{0.68}Ce_{0.32}O, até a completa evaporação da água. Finalmente, as amostras foram calcinadas a 850 °C por 4 h.

A análise termogravimétrica dos catalisadores tal como sintetizados foi realizada em um equipamento TGA/DSC Mettler Toledo. Durante a análise, os catalisadores foram aquecidos de 25 a 1000 °C, em uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de ar sintético. Os catalisadores de La e Ce também foram caracterizados por dessorção a temperatura programada de CO₂ e de O₂ (TPD-CO₂ e TPD-O₂). No experimento de TPD-CO₂, as amostras foram tratadas a 850 °C sob vazão de He (25 mL/min) por 30 min e então resfriadas a 35 °C. Na mesma temperatura, as amostras foram expostas a uma vazão de CO₂ (25 mL/min) por 30 min. Após purga com He (também a 25 mL/min) por 1 h, para remoção de CO₂ fisicamente adsorvido, as amostras foram aquecidas até 850 °C, em uma rampa de 10 °C/min. Os experimentos foram realizados em um equipamento Micromeritics ChemiSorb 2750, equipado com detector TCD. O mesmo procedimento foi realizado para o TPD-O₂; entretanto, nessa técnica, as amostras foram submetidas a vazão de 10 % de O₂/He por 1 h, ao invés de CO₂.

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas em um equipamento da marca PANalytical e modelo MiniPaI4. As análises de difração de raios X foram obtidas em um equipamento Bruker, modelo D8 Advance usando radiação CuK α (1.5406 Å), em um valor de 2 θ entre 5 e 80 °C e passo-tempo de 3°. 2 min⁻¹.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores foram obtidas em um equipamento Quanta Chrome Nova–1000. Inicialmente, as amostras foram degasadas sob vácuo durante 12 h a 200°C. As áreas de superfície foram obtidas a partir do método Brunauer–Emmett–Teller (B.E.T.).

Nos experimentos de TPR, as amostras (200 mg) foram tratadas a 850 °C sob vazão de Ar (25 mL/min) por 30 min e então resfriadas a 50 °C. Em seguida, elas foram reduzidas até a temperatura de 850 °C, sob vazão de 10% H₂/Ar (25 mL/min), em uma rampa de 10 °C/min. Os experimentos foram realizados em um equipamento Micromeritics ChemiSorb 2750, equipado com detector TCD

Espectroscopia Raman foi realizada utilizando 15 mg de catalisador calcinado em um equipamento Horiba LabRAM HR Evolution operado com um comprimento de onda laser de 473 nm, lente de magnificação 100x, rede de difração de 1800 (500 nm), tempo de aquisição entre 3 e 10 segundos, e acumulação de 64 scans, no intervalo de 100 a 1400 cm⁻¹.

Para acessar a morfologia dos cristais, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) em um microscópio Japan Electron Optics Ltd. (JEOL), modelo JSM 7200F. Antes da análise, as amostras foram depositadas em um suporte de alumínio com fitas de carbono e pulverizadas com ouro.

A reação de acoplamento oxidativo do metano foi realizada utilizando-se um reator de quartzo de fluxo contínuo. O reator foi inicialmente aquecido a 850 °C sob vazão de nitrogênio. Posteriormente, a reação ocorreu entre em 550 e 850 °C com alimentação dos reagentes na seguinte proporção: CH₄:O₂:N₂=5:1:4 (30:6:24 mL/min). Os resultados foram adquiridos após estabilização por 1 h na temperatura desejada. Os produtos foram analisados em um cromatógrafo Varian CP-3800 equipado com duas colunas (Porapak N e peneira molecular), cada uma acoplada a um detector de condutividade térmica (TCD). Os cálculos de conversão de metano e seletividade para C₂ e CO_x estão mostrados a seguir:

$$\text{Conversão de metano (\%)} = \frac{\text{mols de CH}_4 \text{ consumidos}}{\text{mols de CH}_4 \text{ na alimentação}} \times 100$$

Equação 1

$$\text{Seletividade para C}_2(\%) = \frac{2 \times \text{mols de hidrocarbonetos C}_2}{\text{mols de CH}_4 \text{ consumidos}} \times 100$$

Equação 2

$$\text{Seletividade para CO}_x(\%) = \frac{\text{mols de CO}_x}{\text{mols de CH}_4 \text{ consumidos}} \times 100$$

Equação 3

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas dos materiais estão ilustradas na Figura 4a. Os catalisadores sem estrôncio apresentaram massas estáveis a partir de 850 °C, dessa forma, essa foi a temperatura escolhida para a calcinação dos catalisadores. Para estes materiais, o primeiro evento até 250 °C foi associado à perda de água adsorvida nos catalisadores. A partir dessa temperatura, o surfactante PVP começou a ser decomposto (segundo evento). Essa perda se deu até em torno de 400 °C (BAQER et al., 2017). A partir de 440 °C, ocorrem as perdas de massa de água e CO₂ em decorrência das transições de fase La₂(OH)_{6-2x}(CO₃)_x → La₂O₂CO₃ → La₂O₃. A fase de La₂O₃ foi identificada para as amostras contendo maior quantidade de La. O hidróxido de lantânio, por sua vez, reage facilmente com o CO₂ e a umidade da atmosfera, formando a fase La₂(OH)_{6-2x}(CO₃)_x, cuja perda de água resulta na fase La₂O₂CO₃ (terceiro evento), que perde CO₂ em maiores temperaturas (quarto evento), resultando na fase La₂O₃. Esses resultados estão em concordância com o trabalho desenvolvido por Hou *et al* (HOU et al., 2015b). As maiores perdas de massa relativas a esses últimos dois eventos sugerem que a fase segregada La₂O₃ é formada em maiores proporções conforme o teor de La é aumentado.

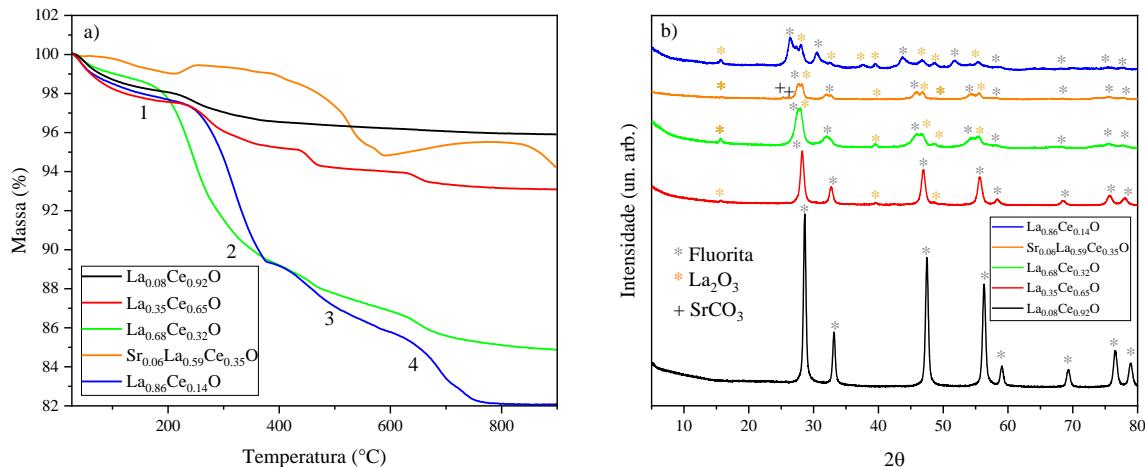
A curva TG do catalisador Sr_{0,06}La_{0,59}Ce_{0,34}O também está na Figura 4a. Nessa curva, as perdas de massa foram atribuídas a decomposição dos nitratos. Há, entretanto, etapas de ganho de massa, sendo atribuídas a processos de oxidação que levaram o Sr a sua forma final (SrCO₃).

5.2 Difração de raios X

A Figura 4b mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores calcinados a 850 °C. O difratograma da amostra La_{0,08}Ce_{0,92} corresponde à estrutura CeO₂, marcada com um asterisco cinza (pdf: 00-034-0394). À medida que o La vai sendo incorporado à estrutura, os picos referentes à fase fluorita (em asterisco cinza) vão sendo deslocados para menores valores de 2θ, já que o La possui maior raio iônico que o Ce (LOCHE et al., 2019). Além disso, observa-se o surgimento de dois picos de baixa intensidade, em 15,3° e 39,7° com o aumento do teor de La, que indicam a formação da fase La₂O₃ (asteriscos amarelos).

Com a introdução do Sr por impregnação via úmida, surgem os picos referentes à estrutura SrCO_3 em 2θ igual a 25° , marcadas com um + (pdf: 5-418) (PETROLINI et al., 2021).

Figura 4 - Curvas de TG (a) e difratogramas de raios X (b) para os catalisadores sintetizados.



Fonte: Autoria própria.

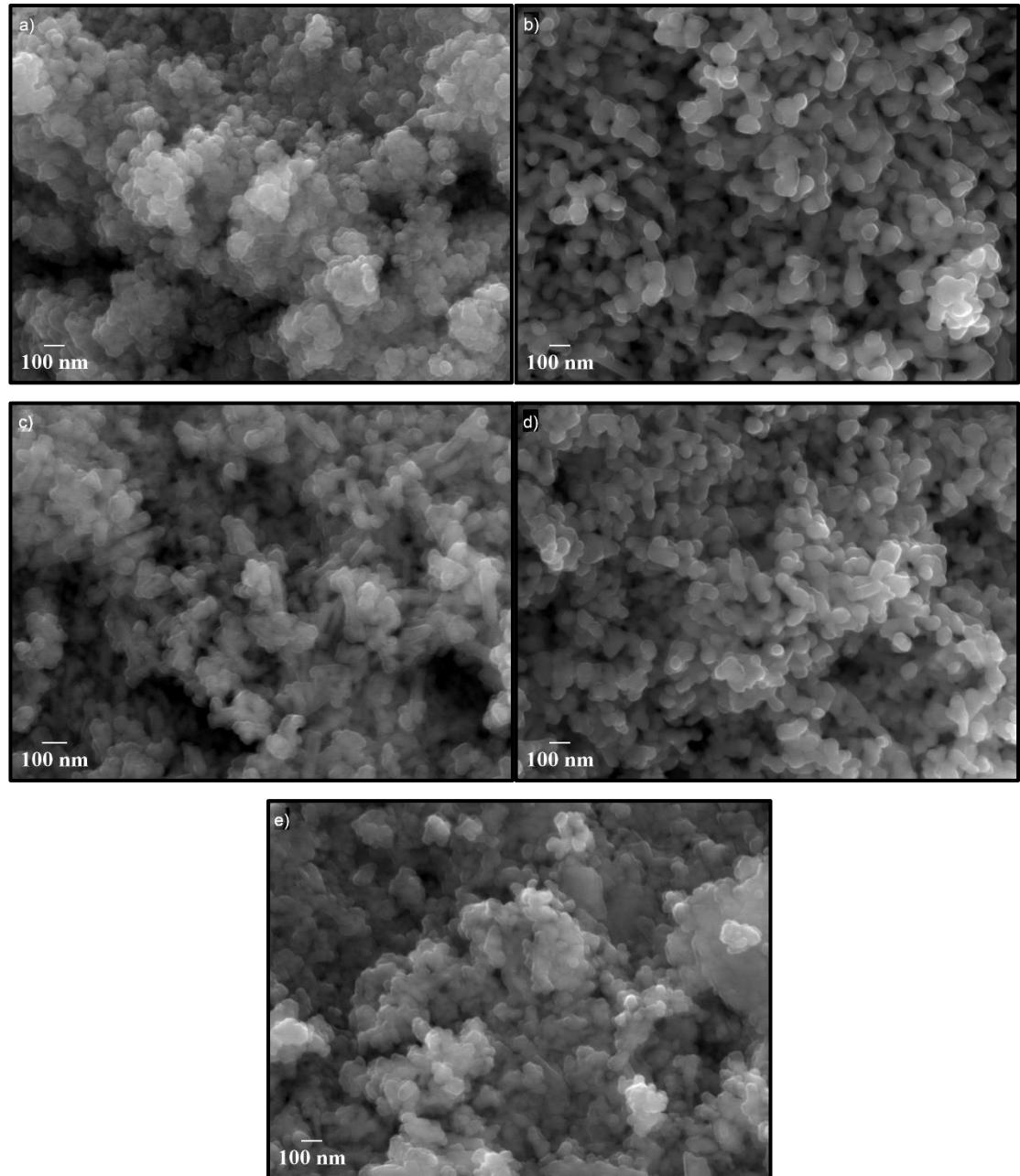
5.3 Microscopia eletrônica de varredura

Para estudar as características morfológicas dos materiais, foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 5 apresenta as microestruturas das amostras. Nota-se que as amostras apresentaram morfologias e tamanhos semelhantes. No geral, as partículas são uniformes e com formas cilíndricas. A predominância da morfologia cilíndrica e da uniformidade dos tamanhos de partículas pode ser atribuída à incorporação do surfactante polivinilpirrolidona durante a síntese.

Baqer et al. investigaram o impacto da concentração de PVP na síntese de nanopartículas de CeO_2 , e seus resultados indicaram que a adição do surfactante resultou na formação de partículas cilíndricas e que os menores tamanhos de partículas foram obtidos a partir da utilização das maiores concentrações de PVP. A CeO_2 sintetizada na ausência do surfactante apresentou morfologia uniforme com distribuição de tamanho e formas variadas e alto nível de agregação (BAQER et al., 2017).

A literatura indica que através do método hidrotérmico as partículas de La_2O_3 apresentam morfologias de nanofios e/ou nanobastões. Yue et al. investigaram o efeito do PVP na morfologia de catalisadores puros de La_2O_3 . A partir da adição do PVP a morfologia de nanobastões predominou apresentando novas facetas cristalinas expostas, maior quantidade de sítios básicos moderados e fortes e melhor atividade na reação do AOM (YUE et al., 2023).

Figura 5 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras (a) $\text{La}_{0.08}\text{Ce}_{0.92}\text{O}$, (b) $\text{La}_{0.35}\text{Ce}_{0.65}\text{O}$, (c) $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$, (d) $\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.59}\text{Ce}_{0.35}\text{O}$ e (e) $\text{La}_{0.86}\text{Ce}_{0.14}\text{O}$ sendo as Figuras 3a, 3b 3d, e 3e com magnificação de 50000X e a Figura 3c com magnificação de 60000X.



Fonte: Autoria própria

5.4 Fluorescência de raios X

Análise de fluorescência de raios X foi realizada para determinar a composição atômica dos catalisadores. A Tabela 3 apresenta estes resultados. É notável que o teor de La incorporado nos sólidos de todos os catalisadores excede aquele utilizado durante a síntese, evidenciando

uma maior propensão dos átomos de La à incorporação nos sólidos. Outra observação a ser feita é que a adição do estrôncio por via úmida resultou em composição molar próxima da razão de síntese empregada para o elemento Sr (0,05 Sr(NO₃)₃ resultou em 6% de Sr).

Tabela 3 – Resultados de fisissorção de N₂ (área BET e volume de poro), densidade de sítios básicos, fluorescência de raios X (composição molar) e razões molares La/Ce obtidas.

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume poro (cm ³ /g)	sítios básicos mmol/gcatalisador	Elementos (%)			Razão La/Ce
				La	Ce	Sr	
L _a 0.08Ce _{0.92} O	45	0,20	303,03	8,1	91,8	0,0	0,1
L _a 0.35Ce _{0.65} O	44	0,22	421,25	35,3	64,7	0,0	0,5
L _a 0.68Ce _{0.32} O	36	0,13	477,04	67,5	32,5	0,0	2,1
Sr _{0.06} L _a 0.59Ce _{0.35} O	23	0,07	498,95	58,8	35,5	5,7	1,7
L _a 0.86Ce _{0.14} O	35	0,08	1052,05	85,7	14,2	0,0	5,9

Fonte: Autoria própria

5.5 Fisissorção de N₂

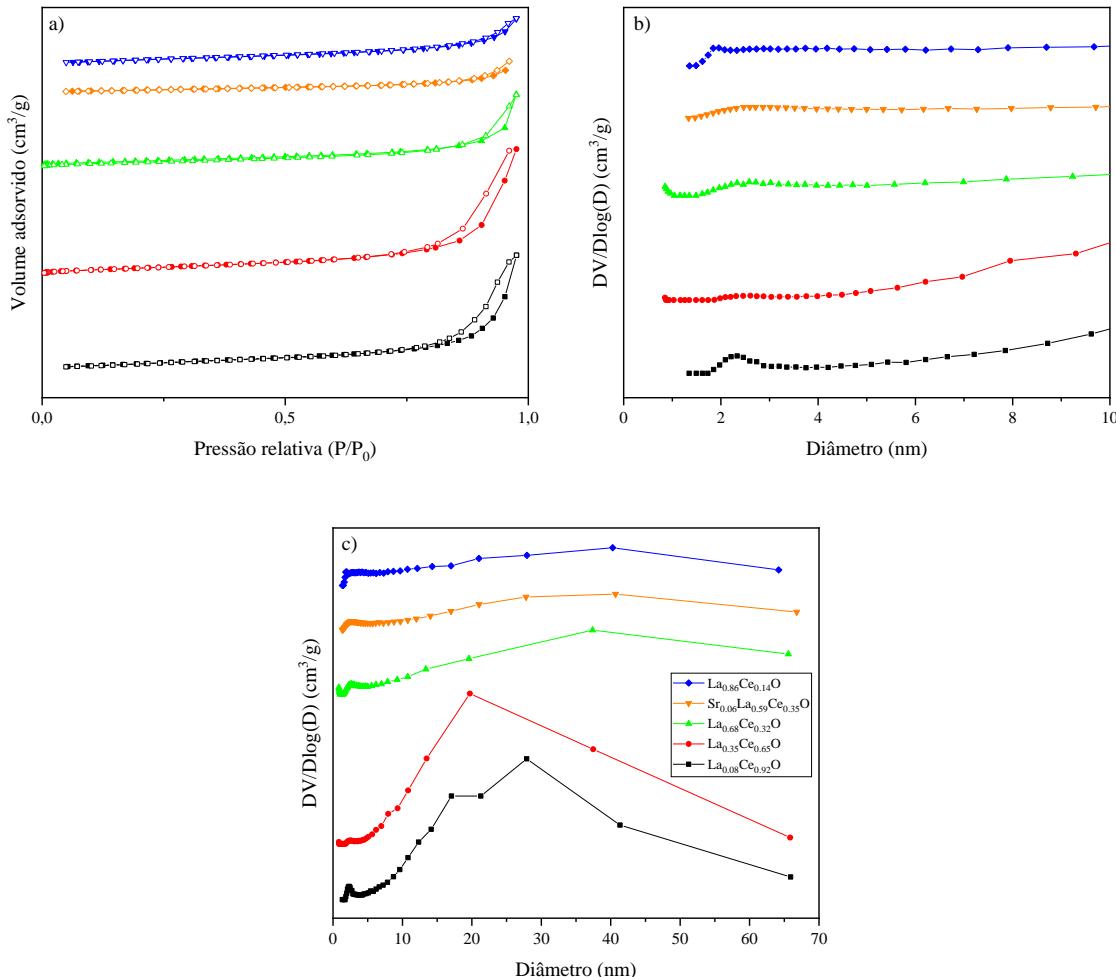
As isotermas de fisissorção de nitrogênio e as curvas de distribuição de tamanho de poros BJH foram utilizadas para avaliar as propriedades texturais dos catalisadores preparados. As amostras apresentaram isotermas do tipo II com histerese H3 (Figura 6a) indicando que elas apresentam propriedades texturais semelhantes (XU et al., 2019a). Entretanto, tanto as áreas BET, quanto os volumes de poros (ambos na Tabela 3) aumentaram com o aumento do teor de Ce. Nota-se que a introdução do estrôncio por impregnação via úmida resultou em uma diminuição, tanto da área B.E.T, quanto do volume de poros, sugerindo que a entrada dos poros dos catalisadores foi ligeiramente obstruída.

A Tabela 3 mostra as razões La/Ce molares, obtidas a partir das análises de fluorescência de raios X. Alguns trabalhos (ZHANG; LI; WANG, 2010; ZHU et al., 2018) têm mostrado que os óxidos mistos de La e Ce, quando comparados aos óxidos puros, CeO₂ e La₂O₃, possuem uma área BET maximizada em razões molares La/Ce variando entre 0,1 e 0,4. Isso justifica o fato das amostras com maior teor de Ce possuírem maior área de superfície.

A partir da distribuição de poros BJH (Figuras 6b e 6c), o sinal na faixa de 2 nm foi atribuído a mesoporos intraparticulares, enquanto os sinais acima de 10 nm podem ser atribuídos a mesoporos ou a espaços interparticulares, já que estes apresentam uma distribuição

muito mais ampla. Esses resultados podem ser confirmados futuramente pela realização de uma microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Figura 6 - (a) Isotermas de fisissorção de N₂; (b) distribuição de poros BJH (1 - 10 nm) e (c) distribuição de poros BJH (0 - 70 nm).



Fonte: Autoria própria

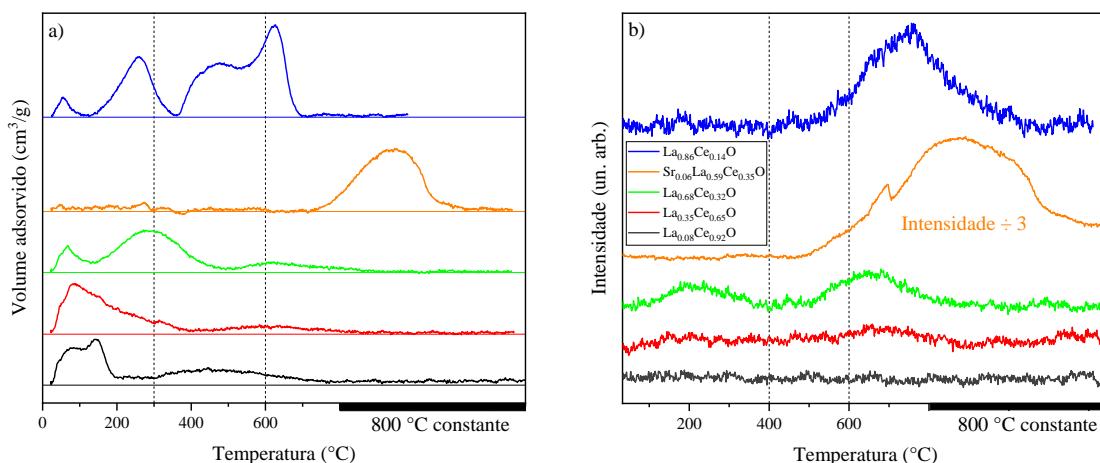
5.6 Dessorção de CO₂ a temperatura programada (TPD-CO₂)

Sabe-se que a quantidade e força dos sítios básicos presentes na superfície dos catalisadores afeta positivamente a seletividade e conversão para C₂. Os perfis de dessorção de CO₂ podem ser divididos em três regiões, de acordo com a força dos sítios básicos. São eles: sítios básicos fracos, moderados e fortes, que ocorrem abaixo de 300 °C, entre 300-600 °C e acima de 600 °C, respectivamente (SINGH PAL et al., 2023). Em especial, sítios de basicidade moderada são favoráveis para a seletividade a C₂. (BORCHERT; BAERNS, 1997). Os sítios

ativos alcalinos fortes podem ser bloqueados pela interação do CO₂, que é subproduto da reação, formando carbonatos na superfície. Esse CO₂ adsorvido pode ser removido com o aumento da temperatura, liberando o sítio para a formação de radicais metila. Isso faz com que um número elevado de sítios básicos fortes exija uma temperatura de reação maior para uma boa seletividade de C₂ (PAPA et al., 2011). Diante disso, a técnica de dessorção de CO₂ a temperatura programada foi empregada para medir-se a basicidade dos catalisadores sintetizados.

A Figura 7a apresenta os perfis de dessorção de CO₂ das amostras. Para os catalisadores sem Sr, todos apresentaram picos referentes aos sítios de basicidade fraca em ~70 °C e de basicidade moderada, sendo o catalisador La_{0.86}Ce_{0.14}O o que apresentou a maior quantidade de sítios moderados. Percebe-se que a quantidade total de CO₂ dessorvida aumenta com o teor de lantâno na amostra. As áreas totais dos sítios básicos foram quantificadas e colocadas na Tabela 3. Assim, a basicidade de todas as amostras estudadas segue a ordem crescente de: La_{0.08}Ce_{0.92}O < La_{0.35}Ce_{0.65}O < La_{0.68}Ce_{0.32}O < Sr_{0.06}La_{0.59}Ce_{0.35}O < La_{0.86}Ce_{0.14}O. Pode-se especular, além da questão da formação de fases distintas, que o efeito da introdução de La³⁺ na rede, composta por Ce⁴⁺, também afete a basicidade da fluorita. Conforme discutido por Zhang et al (ZHANG; LI; WANG, 2010), a presença de La³⁺ na rede de CeO₂ acarreta em um aumento da dispersão dos íons Ce⁴⁺, aumentando a basicidade de superfície.

Figura 7 - Curvas TPD-CO₂ (a) e TPD-O₂ (b) para os cinco catalisadores calcinados



Fonte: Autoria própria

5.7 Dessorção de O₂ a temperatura programada (TPD-O₂)

Para melhor elucidar as propriedades dos sítios de oxigênio, a análise de TPD-O₂ foi realizada para os catalisadores preparados. A literatura descreve diferentes espécies de oxigênio que podem ser avaliadas através dos picos de dessorção, baseados na temperatura em que ocorrem. Picos abaixo de 400 °C são atribuídos a espécies de oxigênio fracamente adsorvidas, picos entre 400 e 600 °C são atribuídos a espécies de oxigênio quimissorvidas (O⁻, O₂⁻ e O₂²⁻) que beneficiam a ativação do CH₄ e da seletividade C₂ para a reação AOM (XU et al., 2021). No entanto, o O₂ dessorvido em temperaturas acima de 600 °C é relativo à perda de oxigênio de rede (KUNG, 1989)

A partir da Figura 7b, observa-se que a adição de lantânia afeta significativamente a habilidade do catalisador em ativar e armazenar o oxigênio. Nas amostras La_{0.08}Ce_{0.92}O e La_{0.35}Ce_{0.65}O não se observa a presença de picos significativos, indicando que estes catalisadores apresentam menor capacidade em armazenar e ativar as espécies de oxigênio. Na amostra La_{0.68}Ce_{0.32}O, observa-se o aparecimento de um pico de baixa intensidade associado às espécies fracamente adsorvidas e quimissorvidas, mas há também a presença de espécies reativas. Por outro lado, a amostra La_{0.86}Ce_{0.14}O se destaca pela presença de oxigênio adsorvido em regiões de maiores temperaturas. A curva da amostra Sr_{0.06}La_{0.59}Ce_{0.35}O teve sua intensidade dividida por 3 para facilitar a visualização das outras curvas. Nota-se que a adição do Sr ao catalisador La_{0.68}Ce_{0.32}O promoveu um aumento significativo na quantidade de espécies de oxigênio quimissorvidas, porém os picos referentes às espécies de oxigênio fracamente adsorvidas desaparecem, provavelmente devido ao recobrimento da superfície do catalisador pelo estrôncio impregnado.

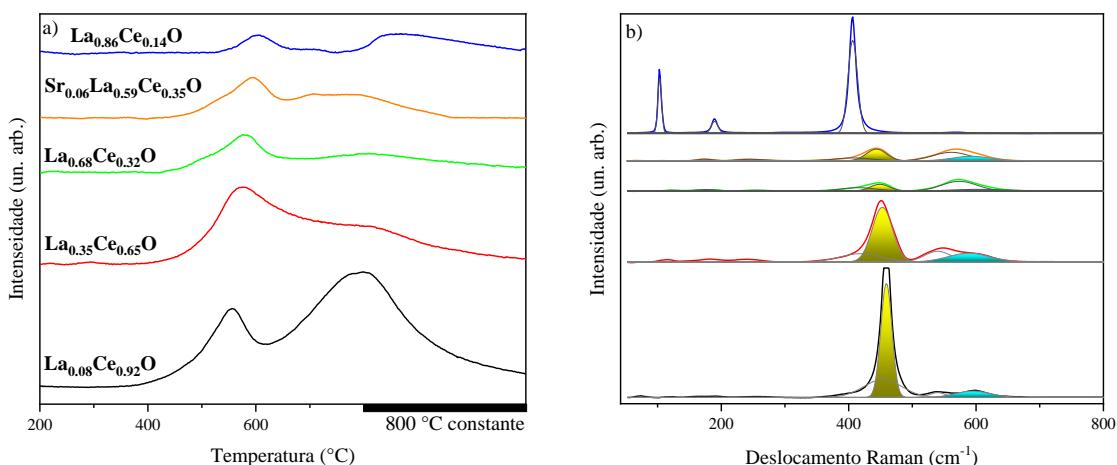
5.8 Redução a temperatura programada com H₂

As análises de TPR-H₂ foram realizadas a fim de elucidar a capacidade de redução das espécies de oxigênio presentes na superfície do catalisador e os resultados estão apresentados na Figura 8a. O pico entre ~500-600 °C pode ser atribuído à redução das espécies O₂⁻ e O₂²⁻ que estão na superfície, relativas ao chamado CeO_{2-x} não estequiométrico, espécie resultante da presença de defeitos na estrutura, com vacâncias de oxigênio. Já o pico à 800 °C pode ser atribuído à redução das espécies de oxigênio de rede (O²⁻) e à formação de óxidos de cério em estados de oxidação menores (FERREIRA et al., 2012). Para a amostra La_{0.86}Ce_{0.14}O, esse pico de maior temperatura pode ser atribuído a remoção de espécies carbonáceas adsorvidas na superfície da lantana, conforme discutido por Hoang *et al* (HOANG et al., 2003), ou por

espécies de Ce incorporadas à estrutura do La_2O_3 , sendo reduzidas em maiores temperaturas (ZHANG; LI; WANG, 2010).

Nota-se que há uma redução na área dos picos com o aumento do conteúdo de La, isso pode ser resultado da formação da fase La_2O_3 , que não é redutível. No entanto, a intensidade do pico atribuído às espécies na superfície tornou-se mais intenso que o pico das espécies de rede, indicando que o aumento da quantidade de La beneficia a mobilidade de oxigênio. A formação das vacâncias de oxigênio é causada pela substituição de íons La^{3+} por íons Ce^{4+} , o que resulta em uma estrutura defeituosa, contendo CeO_{2-x} não estequiométrico (ZHANG; LI; WANG, 2010). Além disso, conforme a incorporação dos átomos de La na rede aumenta, o Ce^{4+} torna-se rodeado de átomos de La^{3+} , que são mais eletronegativos, e a redução do CeO_{2-x} não estequiométrico aumenta para maiores temperaturas, devido aos processos de transferência eletrônica “ $\text{La} \leftarrow \text{O}$ ” (ZHANG; LI; WANG, 2010).

Figura 8 - Curva TPR-H₂ (a) e espectro Raman (b) obtidos para os catalisadores calcinados.



Fonte: Autoria própria

5.9 Espectroscopia RAMAN

A análise de espectroscopia RAMAN foi realizada para investigar o efeito da razão La/Ce e a influência da introdução do estrôncio quanto as vacâncias de oxigênio presentes nos catalisadores. Os resultados estão apresentados na Figura 8b

O catalisador $\text{La}_{0.86}\text{Ce}_{0.14}\text{O}$ apresentou as bandas referentes à estrutura La_2O_3 . A banda de maior intensidade em $\sim 404 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo E_g de alongamento da ligação La-O e

o de menor intensidade em $\sim 188 \text{ cm}^{-1}$, ao modo A_{1g} de dobramento da ligação La-O (UMAR et al., 2020).

Todos os catalisadores, com exceção do $\text{La}_{0.86}\text{Ce}_{0.14}\text{O}$, apresentaram quatro principais bandas (~ 410 , ~ 455 , ~ 550 e $\sim 596 \text{ cm}^{-1}$). A banda F_{2g} ($\sim 455 \text{ cm}^{-1}$ em amarelo) foi atribuída às vibrações de estiramento da estrutura fluorita CeO_2 e banda D ($\sim 596 \text{ cm}^{-1}$ em ciano) foi atribuída aos defeitos, em especial as vacâncias de oxigênio, que provavelmente são formadas pelos cátions Sr^{2+} , La^{3+} e Ce^{4+} distribuídas na solução sólida (MCBRIDE et al., 1994). Essas vacâncias de oxigênio possuem a habilidade de adsorver O_2 dissociativamente e produzir espécies móveis de oxigênio na superfície do catalisador.

Segundo a literatura, o CeO_2 bem cristalizado, com uma estrutura cúbica fluorita, exibe um único modo de vibração em $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$, correspondente à vibração Ce-O. Em contraste, o CeO_2 com baixa cristalinidade, contendo defeitos de superfície, apresenta uma banda em $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ associada às vacâncias de oxigênio. Assim, podemos concluir que a esses catalisadores apresentaram a estrutura defeituosa da fluorita.

5.10 Reação do acoplamento oxidativo do metano

Os resultados da reação de acoplamento oxidativo do metano estão apresentados na Tabela 4. A Figura 9 mostra a conversão de CH_4 e seletividade para C_2 em função da temperatura para os catalisadores.

Quanto a conversão de metano, tem-se que todos os catalisadores, com exceção do $\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.59}\text{Ce}_{0.35}\text{O}$ apresentaram a maior conversão na temperatura de $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Isso ocorre, uma vez que nessa temperatura, os produtos CO_x se tornam termodinamicamente favorecidos. Os valores de conversão obtidos $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ foram 15,2, 19,4, 13,5, 5,8 e 10,7 % para os catalisadores $\text{La}_{0.08}\text{Ce}_{0.92}\text{O}$, $\text{La}_{0.35}\text{Ce}_{0.65}\text{O}$, $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$, $\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.59}\text{Ce}_{0.35}\text{O}$ e $\text{La}_{0.86}\text{Ce}_{0.14}\text{O}$, respectivamente. A maior conversão obtida para o catalisador $\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.59}\text{Ce}_{0.35}\text{O}$ foi de 6,9 % na temperatura de $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$. O catalisador $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$ apresentou a maior conversão de metano em todas as temperaturas com exceção à $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, onde a amostra $\text{La}_{0.35}\text{Ce}_{0.65}\text{O}$ foi a mais ativa.

A seletividade de C_2 chega ao seu máximo para todos os catalisadores na temperatura de $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com valores de 4,9, 8,3, 35,5, 54,9 e 30,0 % para os catalisadores $\text{La}_{0.08}\text{Ce}_{0.92}\text{O}$, $\text{La}_{0.35}\text{Ce}_{0.65}\text{O}$, $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$, $\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.59}\text{Ce}_{0.35}\text{O}$ e $\text{La}_{0.86}\text{Ce}_{0.14}\text{O}$, respectivamente. A partir da temperatura de $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a taxa de formação de CO_x aumenta significativamente, reduzindo a seletividade para C_2 . Isso está de acordo com os resultados do trabalho de Ghose et al. (GHOSE;

HWANG; VARMA, 2013). Além disso, é possível observar que a introdução do estrôncio no catalisador $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$ aumentou significativamente a seletividade para C_2 .

Tabela 4 - Resultados obtidos durante o acoplamento oxidativo do metano para os catalisadores

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão (%)		Seletividades (%)			
		CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2	CO_x
$\text{La}_{0.08}\text{Ce}_{0.92}\text{O}$	550	4,9	100,0	0,0	0,0	0,0	100,0
	650	4,0	100,0	0,0	0,0	0,0	100,0
	750	6,2	100,0	3,6	1,4	4,9	95,1
	850	15,2	100,0	3,7	0,0	3,2	96,8
$\text{La}_{0.35}\text{Ce}_{0.65}\text{O}$	550	6,4	100,0	0,0	1,5	0,0	98,5
	650	4,1	100,0	0,9	5,3	6,2	93,8
	750	7,0	100,0	4,6	3,7	8,4	91,6
	850	19,4	100,0	2,2	0,0	1,1	98,9
$\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$	550	10,4	100,0	4,4	8,7	13,1	87,6
	650	9,8	100,0	14,1	18,5	32,6	67,4
	750	10,3	100,0	19,4	16,2	35,6	64,4
	850	13,5	100,0	12,3	1,0	13,3	86,7
$\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.59}\text{Ce}_{0.35}\text{O}$	550	6,1	100,0	3,6	8,3	11,9	88,1
	650	6,9	100,0	18,1	25,8	43,9	56,1
	750	5,4	100,0	27,4	27,5	54,9	45,1
	850	5,8	100,0	29,0	9,5	38,5	61,5
$\text{La}_{0.86}\text{Ce}_{0.14}\text{O}$	550	7,3	100,0	3,2	8,6	8,3	91,7
	650	7,3	100,0	9,8	17,4	26,9	73,1
	750	6,8	100,0	14,9	15,4	30,0	70,0
	850	10,7	100,0	16,0	2,5	18,5	81,5

Fonte: Autoria própria

No geral, a literatura (FERREIRA et al., 2012; HOU et al., 2015a) indica que a presença de sítios básicos moderados é favorável para a reação AOM e que sítios básicos fortes são desfavoráveis. Isso porque sítios básicos fortes capturam facilmente o CO_2 formado durante a reação bloqueando os sítios ativos do catalisador. Assim, para que esses sítios ativos se tornem úteis seria necessário um aumento da temperatura de reação (XU et al., 2019a). Isso pode ser observado visto que a queda na seletividade a 850 °C para as amostras com Sr é menos acentuada, enquanto que a 550 °C, a amostra $\text{La}_{0.59}\text{Ce}_{0.35}\text{O}$ é mais seletiva. Isso indica um efeito da força dos sítios básicos na reação. As amostras com maior quantidade de sítios básicos fortes ($\text{La}_{0.86}\text{Ce}_{0.14}\text{O}$ e $\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.59}\text{Ce}_{0.35}\text{O}$) são as que apresentam melhor seletividade para C_2 na temperatura de 850 °C. Isso ocorre porque conforme a temperatura da reação aumenta, mais

sítios básicos vão dessorvendo os produtos outrora fortemente adsorvidos, aprimorando a seletividade.

As amostras $\text{La}_{0.08}\text{Ce}_{0.92}\text{O}$ e $\text{La}_{0.35}\text{Ce}_{0.65}\text{O}$ apresentaram a menor seletividade aos compostos de interesse. Ainda que esses catalisadores também possuam uma quantidade razoável de CeO_{2-x} não estequiométrico, característico da presença de defeitos na estrutura, é importante frisar que essas amostras possuem menos sítios básicos que as outras amostras e se verificou pouco O_2 dessorvido na análise de TPD- O_2 . Dessa forma, altas concentrações de Ce mostraram-se prejudiciais na atividade catalítica, inclusive levando a uma oxidação dos hidrocarbonetos a compostos CO_x .

Conforme o teor de La aumenta, nota-se uma maior atividade e seletividade aos produtos de interesse. Supõe-se que o metano é capaz de adsorver nas vacâncias de oxigênio e então reagir prontamente com íons superóxidos (O_2^-) e peróxidos (O_2^{2-}), que podem ser promovidos pelo CeO_{2-x} não estequiométrico (ZHANG; LI; WANG, 2010). Considera-se, então, que a considerável presença de espécies ativas oxigenadas nesses catalisadores, promovidas pelas vacâncias de oxigênio, além de considerável basicidade, foi benéfica na formação dos compostos C_2 . Espécies superóxidas, peróxidas e oxigênio de rede podem ser analisadas na região O 1s, nas análises de XPS. Dessa forma, essa análise será futuramente realizada a fim de se inferir a influência da razão La/Ce e teor de Sr, sobre o desempenho da reação. Comparando-se as outras duas amostras sem Sr, $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$ e $\text{La}_{0.86}\text{Ce}_{0.14}\text{O}$, a primeira apresentou maior seletividade aos produtos C_2 , indicando que esse catalisador atingiu a proporção mais adequada entre átomos de La e Ce, apresentando uma basicidade elevada e vacâncias de oxigênio, enquanto a amostra $\text{La}_{0.86}\text{Ce}_{0.14}\text{O}$ destacou-se por apresentar sítios básicos muito fortes, maléficos na seletividade aos compostos C_2 , além de uma quantidade pequena de CeO_{2-x} não estequiométrico. Como as vacâncias de oxigênio surgem devido à diferença de carga dos íons La^{+3} introduzidos na rede, composta majoritariamente por Ce^{4+} , nesse catalisador formado majoritariamente por La_2O_3 , há uma comprehensível deficiência na quantidade dessas vacâncias. As espécies de oxigênio quimissorvidas de oxigênio podem ser O_2^- , O_2^{2-} e O^- e O^{2-} , que surgem com a interação do oxigênio com o catalisador. Enquanto, espécies deficientes em elétrons são benéficas para aumentar a seletividade a compostos C_2 , o oxigênio de rede leva a oxidação completa desses compostos (HOU et al., 2015a). Dessa forma, sugere-se que a $\text{La}_{0.86}\text{Ce}_{0.14}\text{O}$ contenha uma grande quantidade de oxigênio de rede disponível para a reação, levando a uma maior formação de compostos CO_x .

Analizando-se o efeito dos átomos de Sr, nota-se que a amostra $\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.59}\text{Ce}_{0.35}\text{O}$, que apresenta uma proporção entre átomos de La e Ce semelhante ao catalisador $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$, teve

uma seletividade maior aos produtos desejados, mesmo com uma conversão do metano menor, o que possivelmente pode ser atribuído a uma combinação de sítios básicos muito fortes, com uma alta quantidade de O₂ molecular adsorvida nos catalisadores. Conforme discutido por Sollier *et al* (SOLLIER et al., 2020), a presença de Sr no catalisador afeta a estrutura do catalisador, acarretando na formação de vacâncias de oxigênio que podem acomodar espécies de O₂⁻ e O⁻. Entretanto, a adição de Sr também levou a um encobrimento de sítios básicos benéficos a formação dos produtos.

6 CONCLUSÕES

Os catalisadores óxidos mistos de lantânio, cério e estrôncio foram sintetizados utilizando o método hidrotérmico assistido por surfactante e aplicados na reação do acoplamento oxidativo do metano para a obtenção de hidrocarbonetos superiores. A partir dos resultados obtidos na reação e das várias técnicas de caracterização realizadas, foi possível relacionar a atividade catalítica às suas propriedades físico-químicas. A influência da basicidade foi elucidada pelo TPD-CO₂, mostrando que a presença de uma quantidade ótima de sítios básicos fortes pode ser benéfica para a reação, sobretudo em temperaturas mais altas. A presença das espécies ativas de oxigênio importantes para a seletividade para hidrocarbonetos dos catalisadores foi elucidada através das curvas de TPR-H₂ e TPD-O₂. O catalisador com Sr teve os sinais relacionados às vacâncias de oxigênio e espécies ativas de oxigênio maiores que os catalisadores sem o Sr. A introdução do Sr foi responsável pela mudança cristalina no sólido, pelo aumento da basicidade e da quantidade de vacâncias de oxigênio, e pela diminuição das áreas B.E.T e volume de poros. Foi possível observar como o aumento do teor de lantânio nos sólidos mudou as suas características físico-químicas. O aumento da razão La/Ce foi responsável pela mudança na estrutura cristalina do sólido, pelo aumento da basicidade e da capacidade de ativar e armazenar oxigênio e por menores áreas B.E.T e volume de poros.

REFERÊNCIAS

- ANSHITS, A. G.; VOSKRESENSKAYA, E. N.; KURTEEVA, L. I. Role of defect structure of active oxides in oxidative coupling of methane. **Catalysis Letters**, v. 6, n. 1, p. 67–75, 1990.
- BAQER, A. A. et al. Effect of polyvinylpyrrolidone on cerium oxide nanoparticle characteristics prepared by a facile heat treatment technique. **Results in Physics**, v. 7, n. January, p. 611–619, 2017.
- BORCHERT, H.; BAERNS, M. The effect of oxygen-anion conductivity of metal-oxide doped lanthanum oxide catalysts on hydrocarbon selectivity in the oxidative coupling of methane. **Journal of Catalysis**, v. 168, n. 2, p. 315–320, 1997.
- FARRELL, B. L.; IGENGBAI, V. O.; LINIC, S. A Viewpoint on Direct Methane Conversion to Ethane and Ethylene Using Oxidative Coupling on Solid Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 7, p. 4340–4346, 2016.
- FERREIRA, V. J. et al. Effect of Mg, Ca, and Sr on CeO₂ based catalysts for the oxidative coupling of methane: Investigation on the oxygen species responsible for catalytic performance. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 32, p. 10535–10541, 2012.
- GAMBO, Y. et al. Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 59, p. 218–229, 2018.
- GHOSE, R.; HWANG, H. T.; VARMA, A. Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method. **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 147–154, 2013.
- GHOSE, R.; HWANG, H. T.; VARMA, A. Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method: Catalyst optimization and kinetic studies. **Applied Catalysis A: General**, v. 472, p. 39–46, 2014.
- HOANG, D. L. et al. Redox behaviour of La-Cr compounds formed in CrO_x / La₂O₃ mixed oxides and CrO_x / La₂O₃ / ZrO₂ catalysts. v. 239, p. 95–110, 2003.
- HOU, Y. et al. Structure Sensitivity of La₂O₂CO₃ Catalysts in the Oxidative Coupling of Methane. 2015a.
- HOU, Y. H. et al. Structure sensitivity of La₂O₂CO₃ catalysts in the oxidative coupling of methane. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 3, p. 1663–1674, 2015b.

- HUANG, P. et al. Exploiting shape effects of La₂O₃ nanocatalysts for oxidative coupling of methane reaction. **Nanoscale**, v. 5, n. 22, p. 10844–10848, 2013.
- IGENEGBAI, V. O.; MEYER, R. J.; LINIC, S. In search of membrane-catalyst materials for oxidative coupling of methane: Performance and phase stability studies of gadolinium-doped barium cerate and the impact of Zr doping. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 230, n. November 2017, p. 29–35, 2018.
- KELLER, G. E.; BHASIN, M. M. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane. I. Determination of active catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 73, n. 1, p. 9–19, 1982.
- KONDRATENKO, E. V. et al. Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: Current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation. **Catalysis Science and Technology**, v. 7, n. 2, p. 366–381, 2017.
- KUNG, H. H. **Bulk and surface structure of transition metal oxide**. [s.l: s.n.]. v. 45
- 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, 2022.
- LIU, W.; FLYTZANISTEPHANOPOULOS, M. Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 153, n. 2, p. 304–316, maio 1995.
- LOCHE, D. et al. Determining the maximum lanthanum incorporation in the fluorite structure of La-doped ceria nanocubes for enhanced redox ability. **RSC Advances**, v. 9, n. 12, p. 6745–6751, 2019.
- LUO, L. et al. Distribution and role of Li in Li-doped MgO catalysts for oxidative coupling of methane. **Journal of Catalysis**, v. 346, p. 57–61, 2017.
- LUO, L. et al. Gas-Phase Reaction Network of Li/MgO-Catalyzed Oxidative Coupling of Methane and Oxidative Dehydrogenation of Ethane. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 3, p. 2514–2520, 2019.
- MCBRIDE, J. R. et al. Raman and x-ray studies of Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 4, p. 2435–2441, 1994.
- MURTHY, P. R. et al. Oxidative coupling of methane: Perspective for high-value c₂ chemicals. **Crystals**, v. 11, n. 9, 2021.
- PAPA, F. et al. Acid-base properties of the active sites responsible for C₂+ and CO₂ formation over MO-Sm₂O₃ (M = Zn, Mg, Ca and Sr) mixed oxides in OCM reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 346, n. 1–2, p. 46–54, 2011.
- PETROLINI, D. D. et al. Statistical modeling applied to the oxidative coupling of

methane reaction over porous ($\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{CeO}$ mixed oxides for optimization of C2 yield, C2 selectivity, and C₂H₄ selectivity. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 7, n. February, p. 100119, 2021.

SAUNOIS, M. et al. The global methane budget 2000-2012. **Earth System Science Data**, v. 8, n. 2, p. 697–751, 2016.

SCHUCKER, R. C. et al. The Effect of Strontium Content on the Activity and Selectivity of Sr-Doped La₂O₃ Catalysts in Oxidative Coupling of Methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 607, n. June, p. 117827, 2020.

SCHWACH, P.; PAN, X.; BAO, X. Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 13, p. 8497–8520, 2017.

SINGH PAL, R. et al. Enhancement of oxygen vacancy sites of La_{2-x}M_xCe₂O_{7-δ} (M = Ca, Ba, Sr) catalyst for the low temperature oxidative coupling of Methane: A combined DFT and experimental study. **Chemical Engineering Journal**, v. 458, n. January, p. 141379, 2023.

SOLLIER, B. M. et al. Synthesis and Characterization of Electrospun Nanofibers of Sr-La-Ce Oxides as Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 25, p. 11419–11430, 2020.

SONG, J. et al. Monodisperse Sr-La₂O₃ hybrid nanofibers for oxidative coupling of methane to synthesize C2 hydrocarbons. **Nanoscale**, v. 7, n. 6, p. 2260–2264, 2015.

STANSCH, Z.; MLECZKO, L.; BAERNS, M. Comprehensive Kinetics of Oxidative Coupling of Methane over the. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, n. 7, p. 2568–2579, 1997.

SUGIYAMA, S.; MATSUMURA, Y.; MOFFAT, J. B. **A comparative study of the oxides of lanthanum, cerium, praseodymium, and samarium as catalysts for the oxidative dehydrogenation of methane in the presence and absence of carbon tetrachloride. Journal of Catalysis**, 1993.

SUH, Y. et al. Oxidative Coupling of Methane over Na₂WO₄-Mn / SiO₂ Catalyst : Effect of SiO₂ Supports. **Methods**, v. 4, n. 3, p. 2003–2003, 2003.

TAIFAN, W.; BALTRUSAITIS, J. CH₄ conversion to value added products: Potential, limitations and extensions of a single step heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 525–547, 2016.

UMAR, A. et al. Fern shaped La₂O₃ nanostructures as potential scaffold for efficient hydroquinone chemical sensing application. **Ceramics International**, v. 46, n. 4, p. 5141–5148, 2020.

XU, J. et al. Developing reactive catalysts for low temperature oxidative coupling of

methane: On the factors deciding the reaction performance of Ln₂Ce₂O₇ with different rare earth A sites. **Applied Catalysis A: General**, v. 552, n. November 2017, p. 117–128, 2018.

XU, J. et al. Constructing La₂B₂O₇ (B = Ti, Zr, Ce) Compounds with Three Typical Crystalline Phases for the Oxidative Coupling of Methane: The Effect of Phase Structures, Superoxide Anions, and Alkalinity on the Reactivity. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 5, p. 4030–4045, 2019a.

XU, J. et al. Optimizing the Reaction Performance of La₂Ce₂O₇-Based Catalysts for Oxidative Coupling of Methane (OCM) at Lower Temperature by Lattice Doping with Ca Cations. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2019, n. 2, p. 183–194, 2019b.

XU, J. et al. Design of strontium stannate perovskites with different fine structures for the oxidative coupling of methane (OCM): Interpreting the functions of surface oxygen anions, basic sites and the structure–reactivity relationship. **Journal of Catalysis**, n. xxxx, 2021.

XU, X. et al. Modifying the Surface of γ-Al₂O₃ with Y₂Sn₂O₇ Pyrochlore: Monolayer Dispersion Behaviour of Composite Oxides. **ChemPhysChem**, v. 18, n. 12, p. 1533–1540, 2017.

YANG, G.; PARK, S. J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. **Materials**, v. 12, n. 7, 2019.

YUE, J. et al. Surfactant-Assisted Preparation of Nanorod La₂O₃ Catalysts for Oxidative Coupling of Methane. **Energy and Fuels**, 2023.

ZHANG, B.; LI, D.; WANG, X. Catalytic performance of La-Ce-O mixed oxide for combustion of methane. **Catalysis Today**, v. 158, n. 3–4, p. 348–353, 2010.

ZHAO, Z.; JIANG, J.; WANG, F. An economic analysis of twenty light olefin production pathways. **Journal of Energy Chemistry**, v. 56, p. 193–202, 2021.

ZHU, W. et al. Enhanced activity and stability of La-doped CeO₂ monolithic catalysts for lean-oxygen methane combustion. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 6, p. 5643–5654, 2018.