

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

MARIA CLARA MENDES DA SILVA

**CONVERSÃO DO GÁS METANO DE ATERRO SANITÁRIO EM
PRODUTOS DE VALOR AGREGADO PARA A INDÚSTRIA
QUÍMICA**

SÃO PAULO
2020

MARIA CLARA MENDES DA SILVA

**CONVERSÃO DO GÁS METANO DE ATERRO SANITÁRIO EM
PRODUTOS DE VALOR AGREGADO PARA A INDÚSTRIA
QUÍMICA**

Versão Corrigida

Monografia apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientadora: MSc. Lélia Cristina da Rocha Soares

SÃO PAULO
2020

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

Catalogação-na-publicação

Silva, Maria Clara Mendes da

Conversão do gás metano de aterro sanitário em produtos de valor agregado para a indústria química / M. C. M. Silva -- São Paulo, 2020.
52 p.

Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.gases 2.conversão 3.efeito estufa 4.aterro sanitário I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos à Coordenação do MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfieds, a qual sempre foi muito solícita e empática com as questões em que me inseri nos diversos momentos desse curso.

A professora e orientadora M. a. Lélia Cristina da Rocha Soares pela orientação, dedicação e paciência comigo nessa etapa de desenvolvimento da monografia em meio a tanto caos e lutas diárias que a pandemia trouxe consigo. Uma excelente pessoa pela qual tenho grande carinho e alegria.

A professora Dra. Marilda Vianna pela oportunidade que me apresentou de participar deste curso, bem como, de participar do quadro de tutores do curso. Muito solícita e acessível. Uma grande mulher, admirável e responsável.

As minhas amigas de curso, tutoria e pós-graduação Gabriela Paupitz, Rayanne Macêdo e Vivian Magalhães por todo suporte, conselhos, ajudas e perrengues que enfrentamos durante esses dois anos de curso. Com certeza a trajetória foi suportável porque estávamos sempre nos ajudando e compartilhando os momentos felizes e difíceis.

Aos professores e funcionários pelo tempo que passamos ao longo do período juntos. Muito enriquecedor os momentos de aprendizado e trocas. Obrigada pela educação nos momentos juntos fisicamente e virtualmente.

Aos meus pais Terezinha da Silva Mendes e Armando Barbosa da Silva e irmãos Diego Mendes da Silva, Deivson Mendes da Silva e Danilo Mendes da Silva pela valorização do estudo desde sempre e por valorizarem por demais minha trajetória até aqui. Com certeza devo tudo a vocês. Mesmo distante me fizeram enxergar que valeria a pena. Amo vocês.

RESUMO

SILVA, Maria Clara Mendes da. Conversão do Gás Metano de Aterro Sanitário em Produtos de Valor Agregado para a Indústria Química. 2020. 52 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

A decomposição de resíduos sólidos em aterros sanitários gera efluentes gasosos, os quais podem contaminar o ar e intensificar o efeito estufa, gerando maior aquecimento no planeta. De modo a mostrar opções que evitam esses percalços gerados pelos efluentes gasosos, esta monografia aborda as opções desenvolvidas nas últimas décadas para a conversão de metano (principal gás do efluente gasoso de aterro) em produtos químicos e energia elétrica, além dos processos de reforma a vapor para a obtenção de misturas H₂ e CO (gás de síntese). Ainda, vários aspectos das abordagens empreendidas nesse sentido são brevemente examinados também. É importante ressaltar que cada opção tem seu próprio conjunto de limitações. No entanto, a separação econômica nesses processos é um denominador comum, bem como outras questões como a ativação da ligação C-H. O uso generalizado de metano para a produção de combustíveis e produtos químicos parece estar ao alcance, mas atualmente as incertezas econômicas limitam tanto a quantidade de atividade de pesquisa quanto a implementação de tecnologias, muito embora seja esperado o uso extensivo de metano para a produção de combustíveis e energia elétrica como uma realidade próxima. Além das opções, são apresentados estudos publicados que aplicaram alguns dos processos aqui discorridos em aterros sanitários nacionais e internacionais.

Palavras-chave: Gases. Conversão. Efeito estufa. Aterro sanitário.

ABSTRACT

SILVA, Maria Clara Mendes da. Conversion of Methane Gas from Landfill into Products for the Chemical Industry. 2020. 52 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

The decomposition of solid waste in landfills generates gaseous effluents, which can contaminate the air or intensify the greenhouse effect, generating greater warming on the planet. In order to show options to avoid these problems generated by gaseous effluents, this monograph addresses the options developed in the last decades for the conversion of methane (the main gas in the effluent landfill) into chemical products and electricity, in addition to the steam reform processes to obtain mixtures H₂ and CO (syngas). Still, several aspects of the approaches taken in this direction are briefly examined as well. It is important to note that each option has its own set of limitations. However, economic separation in these processes is a common denominator, as well as other issues such as the activation of the C-H bond. The widespread use of methane for the production of fuels and chemicals appears to be within reach, but currently economic uncertainties limit both the amount of research activity and the implementation of technologies, although the extensive use of methane for the production of fuels and electricity is expected as a close reality. In addition to the options, some published studies that applied some of the processes cited here in national and international landfills are pointed out.

Keywords: Gases. Conversion. Greenhouse effect. Landfill.

Lista de Figuras

Figura 1 – Contribuição dos Gases no Efeito Estufa.....	16
Figura 2 – Composição do gás em cada fase do aterro sanitário	20
Figura 3 – Exemplo de geração de metano pelo resíduo.....	21
Figura 4 – Esquema de processos de conversão de metano a altas e baixas temperatura	23
Figura 5- Esquema dos variados processos através dos precursores como petróleo, gás natural, carvão e biomassa	29
Figura 6 – Fluxograma Simplificado do Processo Realizado por Kent (2016).....	36
Figura 7 – Fluxograma Simplificado do Processo Realizado por Zhao et al. (2019).....	38

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Reações envolvidas na oxidação parcial de metano a gás de síntese	29
Tabela 2 – Composição de modelo usada	36

Lista de Abreviaturas e Siglas

IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*

GEE - Gases do Efeito Estufa

WRI - *World Resources Institute*

RSU - Resíduos Sólidos Urbanos

LFG - *LandFill Gas*

GN - Gás Natural

AOM - Acoplamento Oxidativo do Metano

MMO - Metano Mono- Oxigenase

sMMO - Metano Mono-Oxigenase Solúvel

MMA – Ministério do Meio Ambiente

pMMO - Metano Mono-Oxigenase em partículas

ZSM - *Zeolite Socony Mobil*

DFT - *Density Functional Theory*

SOFC - Células Combustíveis de Óxidos Sólidos

ChemCad - *Chemical Engineering Simulation Software*

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

TIR - Taxa Interna de Retorno

TMA - Taxa Mínima de Atratividade

VPL - Valor Presente Líquido

MDL - Mecanismo de Desenvolvimento Limpo

MTG - *Methanol To Gasoline*

FT - *Fischer-Tropsch*

WGS - *Water Gas Shift*

URE – Usinas de Recuperação Energética

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. Objetivos	13
1.2. Justificativa	13
1.3. Metodologia	14
2. REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1. Efeito Estufa	15
2.2. Gases do Efeito Estufa	16
2.2.1. Dióxido de Carbono	16
2.2.2. Metano.....	16
2.3. Aterro Sanitário.....	17
2.3.1. Fatores que influenciam a geração de metano em aterros sanitários.....	18
2.4. Impactos Ambientais causados por um aterro sanitário	18
2.5. A qualidade do gás de aterro (LFG – Landfill gas).....	19
2.6. Utilização e Aproveitamento de Metano	21
3. ESTADO DA ARTE.....	22
3.1. Processos de Conversão de Metano a altas temperaturas	24
3.1.1. Reforma a Vapor do Metano	24
3.1.2. Reforma a Seco do Metano	24
3.1.3. Acoplamento Oxidativo de Metano (AOM)	26
3.1.4. Conversão Não Oxidativa de Metano	27
3.1.5. Oxidação Eletroquímica	28
3.2. Processos de Conversão de Metano a baixas temperaturas	28
3.2.1. Oxidação Parcial de Metano.....	29
3.2.2. Halogenação e Oxi-halogenação de Metano	33
4. APLICAÇÃO DE PROCESSOS NO APROVEITAMENTO DO METANO.....	35
4.1. Conversão de Gás de Aterro em Combustíveis Hidrocarbonetos Líquidos: Design e Estudo de Viabilidade.....	35
4.1.1. Contextualização	35
4.1.2. Modelagem e Design.....	35
4.1.3. Resultados e Discussão	36
4.2. Conversão de Gás de Aterro Sanitário em Combustíveis Líquidos através da Tri-reforma e Síntese de Fischer-Tropsch: Um Estudo de Viabilidade.....	37
4.2.1. Contextualização	37

4.2.2. Modelagem e Design.....	37
4.2.3. Resultados e Discussão	38
4.3. Viabilidade Econômica do Uso do Biogás de Aterros Sanitários para Geração de Energia Elétrica: Aplicação no Aterro Santa Tecla	38
4.3.1. Contextualização	38
4.3.2. Métodos.....	38
4.3.3. Resultados e Discussão	39
5. DISCUSSÕES.....	41
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, bem como os hábitos culturais e sociais, variações econômicas e tecnológicas contribuem fortemente para modificar a composição e a geração de resíduos sólidos urbanos. Essa composição e geração de resíduos impactam diretamente nas atividades humanas e naturais, causando alterações ambientais ao longo dos anos (IPT, 2000).

Thomé (2014), um pesquisador do direito ambiental, explana sobre essa problemática do desenvolvimento econômico mundial e expõe que um dos maiores problemas é a destinação dos dejetos e resíduos, líquidos e gasosos oriundos da produção industrial e do consumismo em grande escala. O autor ainda diz que a sociedade industrial é um ser produtor de lixo em enormes quantidades.

Dessa forma, a má disposição dos resíduos sólidos é uma grande questão. Questão essa que já vem sendo trabalhada desde a realização da ECO/92 no Rio de Janeiro. Dentre outras tantas pautas, se discutia a urgência da criação de um sistema de gestão ambiental, que se adequasse a problemática da produção desses resíduos em meio a uma população em franco crescimento.

E esse franco crescimento gerou uma dificuldade de disposição dos resíduos sólidos, principalmente, nessas regiões com alta densidade populacional. Além disso, o crescimento dos centros urbanos e geração acelerada de resíduos sólidos também contribuíram para o aumento dos gases do efeito estufa. Esses resíduos gerados possuem diferentes características, como por exemplo, natureza do seu material que pode ser orgânico, inorgânico, combustível, não combustível, fração putrescível e não putrescível e que, portanto, devem ter sua disposição correta.

Os métodos utilizados para tratar esses resíduos domésticos e comerciais incluem tecnologias como: aterro sanitário, incineração com ou sem recuperação de energia, reciclagem e compostagem. Mesmo com as mais diversas técnicas de tratamento de resíduos sólidos, estes precisam de um destino final adequado, pois a decomposição deles produz gases e líquidos lixiviados tóxicos para o meio ambiente. O aterro sanitário possui o ambiente e as técnicas de tratamento adequados para esses produtos da decomposição.

Contudo, como em todo empreendimento, existem impactos associados aos aterros sanitários e estes impactos estão presentes desde a sua concepção até a sua operação. Alguns dos impactos estão associados aos gases produzidos, bem como, ao lixiviado. Os impactos associados ao lixiviado estão atrelados aos casos de poluição de água subterrânea. Já os relacionados aos gases são: explosões, asfixia de pessoas e animais em espaços confinados, poluição da água, efeitos adversos à saúde e contribuição de gases para o efeito estufa (DASKALOPOULOS, 1997).

Um dos gases produzidos no aterro sanitário é o metano. Ele pode ser emitido por diversas fontes, algumas delas são: emanação através de vulcões de lama e falhas geológicas (ETIOPE, 2007); fontes naturais como pântanos (DA SILVA, 2016); extração de combustível mineral (CAULTON, 2014), o qual, neste caso, é extraído de depósitos geológicos como um combustível mineral juntamente com outros combustíveis hidrocarbonetos; produzido por bactérias presentes em plantações de arroz

(AGOSTINETTO, 2002); aquecimento ou combustão de biomassa anaeróbica (ZANONI, 2015).

Contudo, é importante enfatizar que 60% da emissão de metano no mundo é produto da ação humana (DE LIMA, 2001). A agricultura, com destaque para a rizicultura e criação de bovinos, representa grande fonte de emissão deste gás (AGOSTINETTO, 2002). No aterro sanitário, o gás metano advém do biogás produzido no aterro e que vem da decomposição anaeróbica de resíduos orgânicos. Este biogás é composto basicamente de 50% de metano, 40% de dióxido de carbono, 9% de nitrogênio e concentrações traço de compostos orgânicos voláteis (SILVA, 2008).

Embora boa parte do gás de aterro seja composto de dióxido de carbono, o gás CH₄ produz efeitos negativos para efeito estufa 25 vezes maiores que o CO₂. Ainda, em estudos mais recentes, efeitos indiretos são incrementados sobre o valor do IPCC (do inglês *Intergovernmental Panel on Climate Change*), indicando haver um impacto 34 vezes maior que do CO₂, considerando a mesma escala de tempo de 100 anos (SHINDELL et al., 2009). (IPCC, 2007).

1.1. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho consiste em fazer um levantamento bibliográfico dos principais processos de conversão do gás metano presente em aterros sanitários em produtos de valor agregado para a indústria química. Assim, os objetivos específicos foram:

- Revisar os principais processos de conversão de metano;
- Estudar a aplicação de alguns métodos em aterros sanitários nacionais e internacionais;
- Realizar a discussão sobre a aplicação destas técnicas.

1.2. Justificativa

Em 1995, Lima apontou que os resíduos urbanos acabaram por ganhar o status de fonte alternativa de energia, pois a sua conversão biológica com fins energéticos torna-se cada dia mais interessante, com custos decrescentes de produção e possibilidade de inserção no Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) com a geração de créditos de carbono (LIMA, 1995).

Os processos de conversão de metano são de grande importância na obtenção de um fornecimento independente de petróleo bruto de energia, combustíveis e produtos químicos para o futuro. Conversão direta de metano em produtos químicos e combustíveis tem sido frequentemente considerada como o “santo graal” da pesquisa atual em catálise,

devido à alta estabilidade natural do metano, o que torna as transformações químicas direcionadas em combustíveis e produtos químicos muito desafiadoras (WANG, 2017).

Dessa forma, este trabalho fornece um breve resumo dos avanços nos processos de utilização e conversão de metano em combustíveis químicos e eletricidade, bem como, as perspectivas sobre as vantagens e desvantagens associadas a cada um desses processos.

1.3. Metodologia

Nesse trabalho, uma revisão bibliográfica foi realizada de acordo com a metodologia a seguir:

- Busca bibliográfica em literatura nacional e internacional: artigos científicos, teses, dissertações, relatórios técnicos, livros e trabalhos de congressos. Para tanto, as seguintes bases de dados e/ou plataformas de pesquisa foram utilizadas: Web of Science, Science Direct, Scielo e Google acadêmico;
- Leitura e sistematização do conhecimento;
- Discussões gerais, etapa de análise crítica baseada nas informações levantadas para o trabalho.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Efeito Estufa

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, o crescimento populacional acelerado cria diversas demandas sociais nos mais variados degraus da sociedade. Essas demandas sociais quando não bem alinhadas e niveladas podem trazer consequências negativas. É o caso dos resíduos domésticos e industriais. O descarte e o tratamento de resíduos industriais e municipais podem produzir emissões da maioria dos importantes gases de efeito estufa (GEE) (MMA, 2017).

A atmosfera terrestre é constituída de gases que são relativamente transparentes à radiação solar, enquanto absorvem grande parte da radiação emitida pela superfície aquecida da Terra. Isso faz com que a sua superfície tenha temperatura maior do que se não houvesse a atmosfera. Tal processo é conhecido como Efeito Estufa (XAVIER e KERR, 2004).

Há uma grande preocupação quanto aos riscos de sua intensificação e aos seus reflexos sobre o clima do planeta. Avalia-se que alterações no efeito estufa estejam causando mudanças climáticas globais, o que dá uma ideia da dificuldade existente no desenvolvimento de modelos que prevejam suas consequências. O clima é um conceito abstrato e complexo que envolve dados de temperatura, umidade, tipos e quantidade de precipitação, direção e velocidade do vento, pressão atmosférica, radiação solar, tipos de nuvens e a área que cobrem, bem como outros fenômenos do tempo como nevoeiro, tempestades, geadas e as relações entre eles (BRITANNICA, 2001).

Um estudo realizado em 2016 pela plataforma Climate Watch do WRI (World Resources Institute) sobre as fontes que mais contribuem para o agravamento do efeito estufa mostrou que o consumo de energia é a maior fonte de emissões de gases de efeito estufa causadas por seres humanos, responsável por 73% das emissões mundiais. O setor de energia inclui transporte, eletricidade e geração de calor, edifícios, fabricação e construção, emissões fugitivas e outras queimas de combustível (LIPINSKI et al., 2016).

Além do consumo de energia, outros principais emissores de gases de efeito estufa são: agropecuária (12%); uso da terra, mudança no uso da terra e silvicultura (6,5%); processos industriais de produtos químicos, cimento e outros (5,6%); e resíduos, incluindo aterros e águas residuais (3,2%).

No Brasil esse percentual muda de acordo com o último estudo publicado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2010. Segundo o estudo, 75% das emissões de CO₂ do país vêm de desmatamento e queimadas (CETESB, 2016).

2.2. Gases do Efeito Estufa

Os gases atmosféricos que retém relativamente pouca radiação solar, enquanto absorvem com maior eficiência a radiação emitida pela superfície da Terra, são chamados de gases estufa. Os mais importantes têm ocorrência natural e são o vapor de água, dióxido de carbono, ozônio, metano e óxido nitroso. Além destes, temos a ainda a adição dos clorofluorcarbonos que não são naturais, contudo são largamente utilizados em geladeiras, condicionadores de ar, além de outros usos comerciais e industriais.

Portanto cada um desses gases contribui para o efeito estufa e ainda quando este efeito é intensificado, influenciam no aumento do aquecimento global. A Figura 1 a seguir mostra a contribuição dos gases para no aumento do efeito estufa.

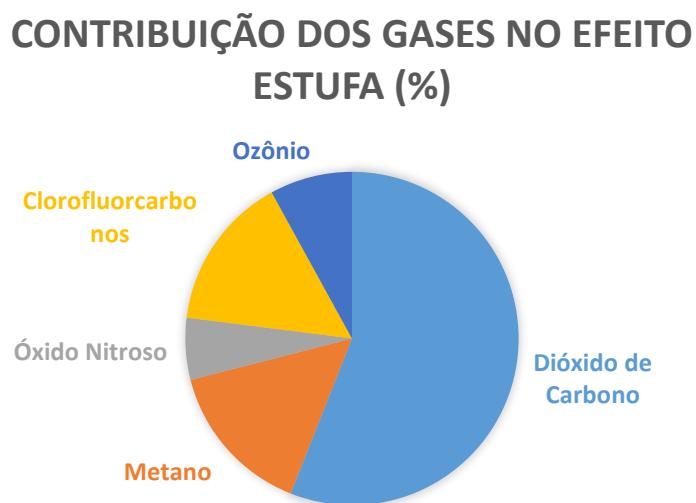


Figura 1 – Contribuição dos Gases no Efeito Estufa.

De acordo com o relatório feito pelo IPCC em 1995 os gases com maiores contribuições no efeito estufa são o dióxido de carbono que contribui de 50-60%, seguido do metano com sua contribuição de 15-20%. O ozônio contribui com 8-10% e o óxido nitroso com 6-8%. O restante da contribuição fica a cargo dos clorofluorcarbonos com uma série de fontes antropogênicas (IPCC, 1995).

2.2.1. Dióxido de Carbono

Em termos globais, o gás carbônico é o grande responsável pelo aquecimento global. Fica clara essa importância quando observamos a transferência de carbono depositado em reservas de petróleo profundas, transformando em combustível utilizado na geração de energia e no transporte (TONILO, 2010).

2.2.2. Metano

O metano (CH_4) é o hidrocarboneto mais abundante na atmosfera da Terra. Em termos dos potenciais de aquecimento global, o CH_4 é um gás importante para o efeito estufa, pois capta mais calor, ou seja, apresenta maior absorção de radiação ultravioleta por molécula, quando comparado ao CO_2 (IPCC, 2006 e 2007; MOSIER et al., 1991).

A emissão de metano para a atmosfera está relacionada a diversas fontes, naturais e antropogênicas, sendo as principais a queima de carvão e combustíveis fósseis, aterros sanitários, cultivo de arroz, cupins e ruminantes (WUEBBLES e HAYHOE, 2002). As fontes antropogênicas respondem por aproximadamente 70% da produção ou da liberação anual total de CH₄ (IPCC, 1995; NICHOLLS, 1995).

2.3. Aterro Sanitário

Segundo a norma brasileira NBR 15849 (ABNT, 2010), aterro sanitário é uma “técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permitível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário”.

A Lei Federal 12.305 também de 2010 foi instituída no Brasil com a finalidade de reduzir o impacto dos resíduos sólidos no meio ambiente. Com uma série de diretrizes e metas de gerenciamento ambiental, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e uma delas era decretar o fim de todas as unidades inadequadas de destinação final do lixo no Brasil com prazo até 2014, principalmente os lixões. Os resíduos seriam então encaminhados somente para aterros sanitários.

Porém a realidade está longe de cumprir as expectativas. Em 2019, o Brasil aumentou a produção do lixo em 26%, a reciclagem é de apenas 3%, e os lixões, que deveriam ter deixado de existir, ainda estão presentes. São mais de três mil deles, espalhados por todos os estados, que continuam contaminando o solo e as águas (G1, 2019).

Os resíduos nos aterros e lixões são decompostos por ação bacteriana em uma série de estágios que resultam na formação de CH₄ e CO₂, denominados de biogás ou gás de aterro, e biomassa bacteriana. Na fase inicial de degradação, a matéria orgânica é decomposta em pequenas moléculas solúveis, incluindo uma variedade de açúcares. Estes são quebrados em hidrogênio, CO₂ e uma variedade de ácidos carboxílicos. Estes ácidos são então convertidos em ácido acético que, juntamente com hidrogênio e CO₂, forma o principal substrato para o crescimento de bactérias metanogênicas (IPCC, 1996).

Os gases produzidos nos locais de disposição de resíduos sólidos, particularmente CH₄, podem ser pontos de risco ambiental, e se não forem tomadas precauções para evitar emissões não controladas ou migração para a terra circundante, o gás pode migrar destes locais e ocorrer a diluição dos gases com o ar, resultando na formação de um ambiente altamente explosivo.

A mistura mínima de oxigênio necessária para a ignição do metano, considerando a concentração mínima de 5% de metano, a concentração de oxigênio seria de 19,95% (por volume) (SEPA, 2004). Além disso, é importante se atentar para os limites inferior e superior de inflamabilidade do oxigênio são 5% e 15%, respectivamente. É nesta faixa que a mistura metano e ar torna-se explosiva.

O gás de aterro sanitário consiste de faixas de concentrações que podem variar de 55 a 75% de metano, 25 a 45% de dióxido de metano, 0 a 3% de nitrogênio, 0 a 1% de ácido

sulfídrico e de 0 a 2% de hidrogênio. A composição varia de acordo com o tipo e quantidade de matéria orgânica, estágio de degradação, umidade e outros. (IPCC, 1996).

Os aterros são por natureza heterogêneos. Estudo com investigações microbiológicas características no local demonstra que existem diferenças consideráveis entre diferentes aterros e até de regiões dentro do mesmo aterro (WESTLAKE, 1990). Isto torna difícil extrapolar observações sobre aterros únicos com emissões de CH₄. No entanto, uma melhor compreensão dos fatores considerados mais influentes, significativamente, na geração de CH₄, a partir do descarte de resíduos sólidos na terra, pode reduzir a incerteza associada às estimativas de emissões (IPCC, 1996).

2.3.1. Fatores que influenciam a geração de metano em aterros sanitários

As práticas de disposição de resíduos, com as emissões de CH₄ preocupantes, variam no grau de controle da alocação de resíduos e a gestão do local. Em geral, a disposição de resíduos em terra resultará na produção de CH₄ se o lixo contiver matéria orgânica. Eliminação gerenciada (alocação controlada de resíduos), em particular, tende a incentivar o desenvolvimento e manutenção da atividade anaeróbica (IPCC, 1996).

Além da disposição correta, a composição dos resíduos, que é um dos principais fatores, influencia tanto na quantidade, quanto na extensão da produção de CH₄ nos aterros. Os resíduos sólidos urbanos (RSU) geralmente contém quantidades significativas de matéria orgânica degradável. Diferentes países e regiões são conhecidos por possuir RSU com composições muito diferentes (IPCC, 1996).

O teor de umidade é um importante fator físico que influencia a produção de gás de aterro. A umidade é essencial para o crescimento e metabolismo bacteriano, bem como para o transporte de nutrientes e bactérias no aterro. O teor de umidade de um aterro depende do teor de umidade inicial dos resíduos, da extensão de infiltração da superfície, de fontes de água subterrânea e a quantidade de água produzida durante os processos de decomposição (IPCC, 1996).

A temperatura, o pH e a disponibilidade de nutrientes afetam a taxa de crescimento das bactérias. Sob condições anaeróbicas, as temperaturas dos aterros sanitários estão geralmente entre 25 – 40 °C. Estas temperaturas podem ser mantidas dentro dos aterros, independente das temperaturas ambiente das superfícies. Fora dessas temperaturas, a produção de CH₄ é reduzida. O pH ideal para a produção de CH₄ é quase neutro (pH 7,0). Nutrientes importantes para bactérias terem um crescimento eficiente incluem enxofre, fósforo, sódio e cálcio. O significado desses fatores físicos para a geração de CH₄ podem ser demonstrados em um laboratório com condições controladas (IPCC, 1996).

2.4. Impactos Ambientais causados por um aterro sanitário

Os aterros sanitários vêm ganhando ênfase nos últimos anos, devido aos inúmeros impactos ambientais negativos causados pelo descarte inadequado de resíduos sólidos urbanos. Além disso, o acréscimo da preocupação com esses impactos, inclusive os gerados por esse tipo de empreendimento, tem incentivado a aplicação de mecanismos e procedimentos que auxiliem no conhecimento e, imediatamente, na mitigação desses impactos (GOMES et al., 2015).

Existe uma gama de contaminantes que são oriundos de aterros sanitários entre os quais são exemplos: o lixiviado e a presença de metais, os quais, sem o devido manejo podem colocar em risco a qualidade natural do solo e dos recursos hídricos. Assim, a análise de diferentes atributos físicos torna-se importante em avaliações da qualidade e sustentabilidade dos solos (DE BORBA, 2020).

A velocidade do movimento do percolado, gerado pelo aterro na zona vadosa, irá influenciar diretamente na capacidade do solo em restringir a passagem para as camadas mais profundas. A zona vadosa está situada entre a superfície freática e a superfície do terreno, os poros nessa zona estão parcialmente preenchidos por gases (ar e vapor d'água) e por água. Assim, Priyank et al. (2016) enfatizam que a permeabilidade é uma característica do meio poroso que informa sobre a facilidade com que a água flui através dos vazios interconectados.

A determinação da permeabilidade do solo é de extrema importância para a execução de projetos que necessitam da avaliação dos parâmetros de infiltração, escoamento superficial, água subterrânea, drenagem e estruturas (SINGH et al., 2020). Além disso, permeabilidade do solo tem papel fundamental na percolação do lixiviado. Rodriguez et al. (2015) afirmam que essa propriedade (meio poroso) determina a propensão de percolação de água por meio dos seus poros ou vazios.

Além disso, a condutividade hidráulica saturada devido a sua importância em informar sobre a capacidade de transporte de água, solutos e substâncias químicas no solo é uma das propriedades mais importantes para estudos (PINHEIRO et al., 2017).

2.5. A qualidade do gás de aterro (LFG – Landfill gas)

A qualidade do gás de aterro (LFG, do inglês *Landfill gas*) depende do sistema microbiológico, do substrato (resíduo) que é decomposto, e das variáveis específicas do aterro, como acesso do oxigênio e o teor de umidade (HAM e MORTON, 1989). O LFG é tipicamente descrito como constituído de aproximadamente 50% de metano e 50% de dióxido de carbono com menos de 1 por cento de outros componentes gasosos, inclusive sulfetos de hidrogênio (H_2S) (MENDES e SOBRINHO, 2005).

Há quatro fases de produção do LFG e estas ocorrem durante a vida de um aterro. A duração de cada uma dessas fases é dependente de numerosos fatores, incluindo o tipo de resíduo, teor de umidade, nutrientes, tipos de bactérias e pH. A figura 2 mostra a produção do gás de aterro em cada fase (MENDES e SOBRNHO, 2005).

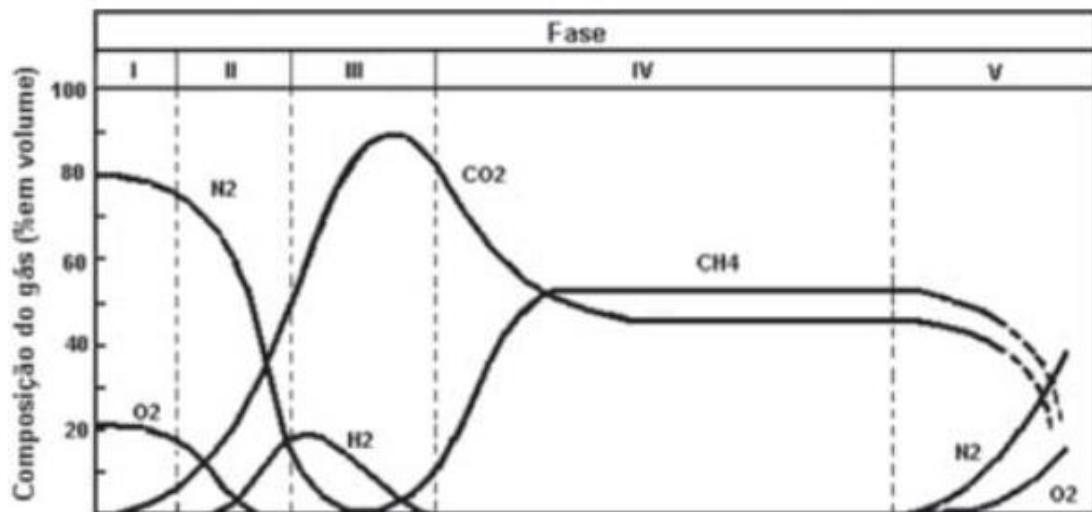


Figura 2 – Composição do gás em cada fase do aterro sanitário

A primeira fase, decomposição aeróbica, em que as bactérias que sobrevivem na presença de oxigênio conseguem decompor os resíduos orgânicos, ocorre imediatamente depois do lixo ter sido colocado, enquanto o oxigênio está presente dentro do resíduo. A decomposição aeróbica produz dióxido de carbono, água e calor. O próximo estágio (segunda fase) é a fase anóxica, ou seja, ausência de oxigênio, em que compostos ácidos e gás hidrogênio são formados, enquanto há continuada produção de dióxido de carbono.

A terceira fase é a instável metanogênica. Durante esta fase, a produção de dióxido de carbono começa a declinar porque a decomposição do lixo muda da decomposição aeróbica para a decomposição anaeróbica. A decomposição anaeróbica produz calor e água, mas, diferentemente da decomposição aeróbica, também produz metano. Durante a quarta fase, o metano é gerado na faixa entre 40 e 70% do volume total (McBEAM et al., 1995).

Tipicamente, o lixo, na maior parte dos aterros, atingirá a fase metanogênica estabelecida dentro de menos de 2 anos após a sua decomposição. Dependendo da profundidade da massa de lixo, e de seu teor de umidade, a fase metanogênica pode ser alcançada tão rapidamente, quanto a seis meses após a disposição. O LFG pode ser produzido num aterro durante numerosas décadas, mantendo-se em níveis declinantes durante emissões de até 100 anos, após a data de deposição (MENDES e SOBRNHO, 2005).

Para uma avaliação mais detalhada da geração de metano em aterros sanitários, recomendam-se métodos que levem em consideração a geração de biogás ao longo dos anos, por meio de uma aproximação da cinética de decomposição do resíduo. O gráfico da Figura 3 a seguir mostra a estimativa das vazões de metano correspondente às

quantidades de resíduo depositada no aterro ano a ano, calculadas pela equação 1 para um aterro fictício.

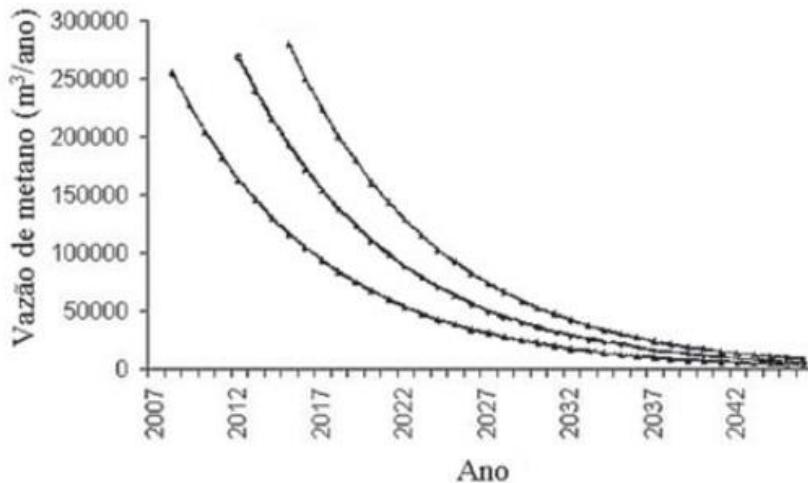


Figura 3 – Exemplo de geração de metano pelo resíduo

A equação fornece a emissão de metano gerada pelo resíduo que degrada anaerobicamente após sua deposição no aterro. Representa a soma das vazões de metano correspondentes às quantidades de resíduo depositadas no aterro ano a ano.

$$\sum Q_T = F \cdot k \cdot L_0 \cdot \sum R_x \cdot e^{-k \cdot (T-x)} \quad (1)$$

Sendo SQT a estimativa da soma das vazões de metano no ano considerado [m³CH₄/ano]; F a fração de metano no biogás [%]; Rx a quantidade de resíduo depositado no ano x [Kg]; L₀ o potencial de geração de biogás [m³ de biogás/Kg RSD]; k a constante de decaimento [ano-1]; T o ano atual e x o ano de deposição do resíduo.

2.6. Utilização e Aproveitamento de Metano

A disposição final dos resíduos é um dos principais problemas ambientais enfrentados pelos grandes centros urbanos no Brasil. A emissão descontrolada do biogás, produzido na decomposição anaeróbica da matéria orgânica, ameaça o ambiente local, pois causa danos à vegetação, gera odores desagradáveis e oferece riscos de explosão segundo Ensinas, 2003.

O metano é um gás de aterro sanitário, o componente principal do gás natural (GN), e um produto do refino de petróleo e processamento químico. Tem um enorme valor potencial como fonte de energia fóssil limpa ou como matéria-prima. Diversos desafios associados à conversão em uma etapa em produtos químicos e uma delas é a alta estabilidade termodinâmica da molécula do gás metano, composto de ligações CH que são fracamente polarizadas (MAGGIO e CACCIOLA, 2012).

O domínio da química do metano forneceria produtos químicos e combustíveis líquidos, apresentando uma alternativa ao petróleo nessas aplicações e permitindo o uso de um gás natural abundante, embora frequentemente remoto, visto que atualmente não é

econômico para transportar para mercados-alvo. Além disso, há estudos que visam a implantação de sistemas de captação do biogás em aterros sanitários para geração de energia, como uma das alternativas para a diminuição dos impactos gerados pelos resíduos sólidos urbanos que são descartados de maneira inadequada (RUFINO, 2018).

Segundo Tolmasquim (2003), para o Brasil, os desafios se apresentam em níveis de intensidade proporcionais ao seu território de dimensões continentais. Ainda há o desafio relacionado ao aproveitamento energético dos recursos naturais, espalhados de maneira heterogênea nas mais variadas regiões do país. Frequentemente, o potencial brasileiro para a geração de energia por meio de recursos renováveis é apontado como um dos maiores do planeta (TOLMASQUIM, 2003).

3. ESTADO DA ARTE

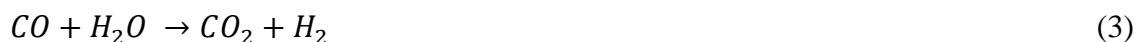
Muitos conceitos foram desenvolvidos para melhorar processos industriais que convertem metano em olefinas, em hidrocarbonetos e gasolina, através de processos de conversão indireta e direta. Contudo, essas tecnologias industriais envolvem dispendiosas etapas de separação e/ou requerem altas temperaturas, geralmente acima de 600 °C, com um correspondente alto consumo de energia (WANG, 2017).

Até o momento, rotas industriais para conversão de metano em combustíveis e produtos químicos são limitadas. A maioria das rotas tecnologicamente avançadas envolvem a conversão indireta de metano, isto é, reforma do vapor de metano para combustíveis e produtos químicos (ROSTRUP-NIELSEN et al., 2002). Por exemplo, a reforma a vapor gera misturas de H₂ e CO a partir do metano em altas temperaturas (700 – 1000 °C) e pressões (15 – 40 atm), que são então usadas na produção de metanol e síntese de Fischer-Tropsch, processo no qual os hidrocarbonetos são polimerizados e unidos passo a passo na superfície do catalisador (FARRAUTO et al., 2016).

Portanto, muitos reagentes agressivos e condições operacionais (por exemplo, temperatura e pressões) são necessárias para ativar a ligação de metano CH, favorecendo consequentemente reações indesejadas (por exemplo, combustão completa CO₂) que levam à perda de atividade, seletividade e rendimento dos produtos desejados.

Duas abordagens viáveis de larga escala para a conversão de metano em hidrocarbonetos são utilizadas: a rota metanol para gasolina (*Methanol To Gasoline* do inglês MTG) e a síntese de Fischer-Tropsch (FT). Ambos os processos começam com a produção de gás de síntese (misturas de H₂/CO) a partir do metano, que é um gás endotérmico de alta temperatura e operação de alto custo (ROSTRUP-NIELSEN et al., 2002).

De modo geral, o processo da reforma a vapor envolve duas reações, nomeadas de reforma a vapor do metano (equação 2) e a equação 3, deslocamento de gás de água, conhecida em inglês por *water gas shift* (WGS).



Métodos diretos para a conversão de metano em produtos químicos e combustíveis úteis contornam a etapa do produto intermediário, o qual é extremamente caro (HOLMEN, 2009). Conceitualmente, os métodos diretos devem ter uma vantagem econômica distinta sobre os métodos indiretos. Geralmente os rendimentos do produto são menores quando operam em uma única etapa, o que torna as separações difíceis e caras (LUNSFORD, 2000).

O esquema da Figura 1 ilustra alguns dos principais processos de conversão de metano a baixa e alta temperatura. Conforme indicado, processos de alta temperatura envolvem principalmente a oxidação parcial de metano em CO, H₂ e CO₂, com exceção de acoplamento oxidativo e conversão não-oxidativa de metano que leva à formação de hidrocarbonetos de até dois carbonos na cadeia (KELLER e BHASIN, 1982). Embora alguns processos de alta temperatura sejam tecnologicamente avançados, eles consomem muita energia e alto custo (LUNSFORD, 2000). Dessa forma, o desenvolvimento de processos para a conversão de metano em produtos intermediários, combustíveis e produtos químicos a baixas temperaturas aliviaria os desafios.

Os processos a baixa temperatura encontram-se amplamente na oxidação parcial/total do metano a intermediários valiosos para a síntese de combustíveis e produtos químicos, como metanol e éter dimetílico. Contudo, a maioria desses processos passam por seletividade limitada a produtos direcionados, já que sob condições operacionais a maioria dos produtos ou produtos intermediários mais reativos que o metano passam por mais transformações ou decomposição (WANG, 2017).

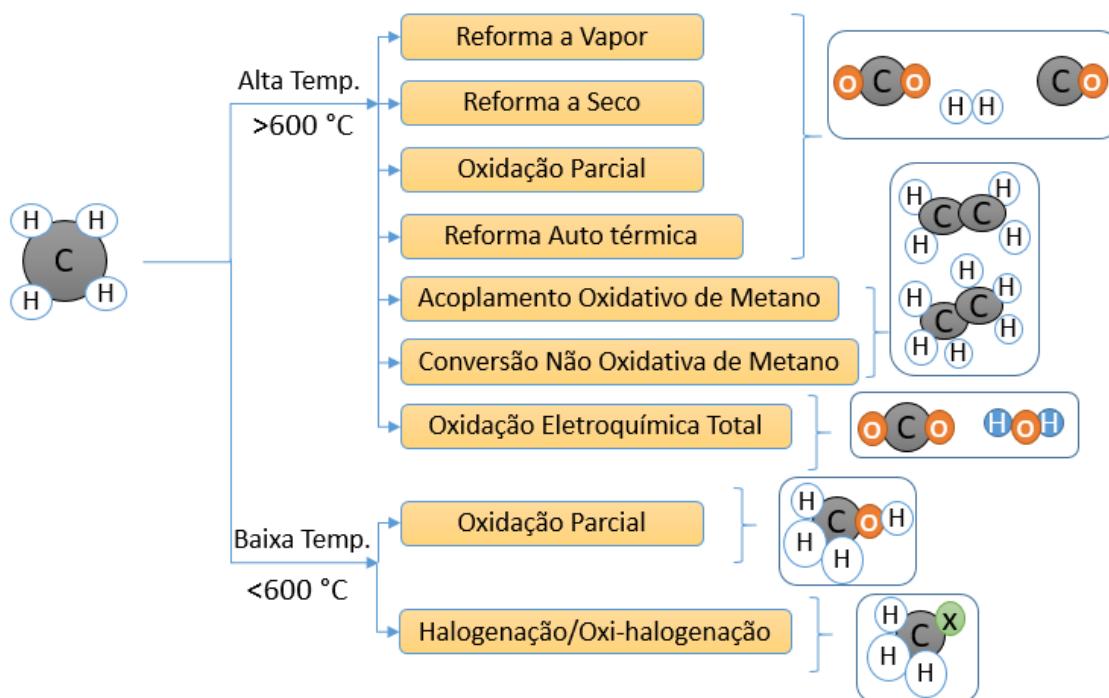


Figura 4 – Esquema de processos de conversão de metano a altas e baixas temperaturas

Nas próximas seções (3.1 e 3.2), serão abordadas as principais características e avanços recentes de alguns dos processos de conversão de metano listados na Figura 1.

3.1. Processos de Conversão de Metano a altas temperaturas

Processos termoquímicos de alta temperatura para conversão de metano em gás de síntese (uma mistura de CO e H₂) são as tecnologias mais desenvolvidas para a produção de intermediários valiosos. Esses processos incluem reforma de vapor de metano, reforma, oxidação parcial e reforma auto térmica. Em 2016, Kent modelou e simulou uma planta de conversão de gás de aterro sanitário em combustíveis líquidos através da tri-reforma de metano e da síntese de Fischer Tropsch. Em 2019, Zhao e colaboradores também desenvolveram um estudo de simulação de processos de conversão de gás de aterro sanitário em combustíveis líquidos, através da tri-reforma do metano e a síntese de Fischer-Tropsch.

3.1.1. Reforma a Vapor do Metano

A reforma a vapor do metano é o processo industrial mais desenvolvido para geração de H₂ a partir de metano. Esse processo envolve a conversão de metano e água (vapor) em H₂ e CO, como na equação 1, e é acompanhada pelo deslocamento de água (*Water Gas Shift* em inglês) mostrada na equação 2, que converte CO e vapor em CO₂ e hidrogênio.

É catalisada principalmente por metais de transição, sendo o Níquel (Ni) mais utilizado industrialmente devido à sua alta atividade para ativação da ligação C-H em metano e de baixo custo (KELLER e BHASIN, 1982; HINSEN e BAERNS, 1983; ROSTRUP-NIELSEN, 1984; BENGAARD et al., 2002). Tem sido bem estabelecido, usando ambos experimento e teoria, que em altas temperaturas de operação (superiores a 550 °C), a taxa que limita o passo na reforma do vapor de metano no Ni é a ativação da ligação C-H (ACHENBACH e RIENSCHÉ, 1994; WATWE et al., 2000; WEI e IGLESIAS, 2004; ABILD-PEDERSEN et al., 2005).

Os principais desafios da reforma a vapor do metano usando os catalisadores à base de Ni incluem: (i) desativação do catalisador devido à formação de carbono, (ii) desativação do catalisador devido às impurezas na alimentação de metano, como enxofre, e (iii) sinterização das partículas de Ni a altas temperaturas operacionais, o que leva a uma diminuição na superfície ativa, diminuindo a atividade catalítica ao longo do tempo (ROSTRUP-NIELSEN e CHRISTIANSEN, 1995; ROSTRUP-NIELSEN et al., 1998).

Os avanços relacionados a catalisadores para a reforma a vapor do metano foram direcionados ao Ni devido às vantagens que este catalisador oferece para esse processo. Contudo, existe uma série de estudos no decorrer dos anos que exploraram a atividade de diferentes metais de transição para esse processo (ROSTRUP-NIELSEN, 1973; KIKUCHI, 1974; ROSTRUP-NIELSEN e HANSEN 1993; WEI e IGLESIAS, 2004a; WEI e IGLESIAS, 2004b; WEI e IGLESIAS, 2004c; JONES et al., 2008). Foi demonstrado que a maioria dos metais puros, que exibem um desempenho melhor na reforma a vapor quando comparado com o Ni, apresentaram-se mais caros (por exemplo, Ru, Rh), tornando sua implementação industrial desafiadora economicamente falando.

3.1.2. Reforma a Seco do Metano

A reforma a seco do metano é outro processo importante que envolve a reação do CH₄ com um abundante gás de efeito estufa, CO₂, para gerar gás de síntese, observado na equação 4.



Trata-se de um processo altamente endotérmico e comumente catalisado por metais de transição suportados em óxidos. O mecanismo da reforma do metano a seco foi estudado por diversos cientistas (ROSTRUPNIELSEN e HANSEN, 1993; VERYKIOS, 2003; WANG et al., 2007). Wang et al. (2007) estabeleceram que a etapa limitante desse processo é a ativação de ligação C-H no metano, que ocorre no metal de transição.

No caso da ativação da ligação C-O no CO₂, Pakhare e Spivey em 2014 mostram que o metal é suportado em óxidos básicos ou ácidos. Nesse caso, o mecanismo de ativação da ligação C-O depende da natureza do suporte. Nos metais, a ativação da ligação C-O ocorre com a menor barreira energética nos sítios de defeitos de superfície. (PAKHARE e SPIVEY, 2014).

Por exemplo, foi relatado que, quando acontece em suporte ácido, a adsorção dissociativa de CO₂ ocorre através da formação de formatos, embora em suportes básicos tenha sido sugerido que o mecanismo envolve a formação de oxicarbonatos (VERYKIOS, 2003; PAKHARE e SPIVEY, 2014).

Essa discussão é importante, pois como já comentado, o principal desafio da reforma a seco do metano é a desativação do catalisador devido a desativação por carbono. Foi então, sugerido que a desativação do catalisador metálico é mais pronunciada no caso de metais serem suportados em suportes neutros, já que ambas as ativações da ligação C-H no metano e a da ligação C-O no CO₂ ocorre na superfície do metal (GRONCHI et al., 1997).

O uso de suportes básicos ou promotores, como CeO₂ (Óxido de Cério) e La₂O₃(Óxido de Lantânia), demonstrou minimizar formação de carbono: (i) facilitando a dissociação de CO₂ com baixa barreiras energéticas através da formação de oxicarbonatos; e (ii) fornecendo átomos de oxigênio na superfície para facilitar a remoção dos átomos de C da superfície formados durante a ativação da ligação C-H no metano (GRONCHI et al., 1997; DJNOVIĆ et al., 2012).

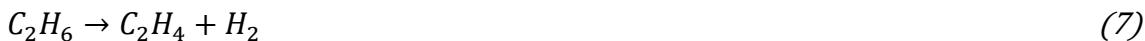
Outra abordagem para suprimir a formação de carbono é sintetizar partículas metálicas muito pequenas e bem dispersas no suporte (ROSTRUPNIELSEN e HANSEN, 1993). É necessário um tamanho crítico mínimo de partícula de metal para a formação de estruturas de carbono estendidas. Portanto, sintetizar partículas metálicas muito pequenas e bem dispersas desestabiliza a formação de estruturas de carbono estendidas e também melhora a interação entre o suporte e o metal, aumentando a probabilidade dos átomos de C no metal formado a partir da dissociação de CO₂ no suporte oxidarem os átomos de C no metal formado a partir da dissociação do metano (ROSTRUPNIELSEN e HANSEN, 1993). Mesmo com as tentativas de minimizar a formação de carbono pelas rotas

discutidas acima, ainda continua sendo um desafio significativo para a implementação industrial do processo.

3.1.3. Acoplamento Oxidativo de Metano (AOM)

O acoplamento oxidativo do metano (AOM) envolve a reação de CH₄ e O₂ na presença de um catalisador a altas temperaturas para formar etano (C₂H₆) como produto primário e etileno (C₂H₄) como produto secundário. Nesse caso, ambos CH₄ e C₂H₄ podem ser convertidos em CO₂ e o rendimento combinado em única etapa de C₂H₄ e C₂H₆ (produtos de até 2 carbonos) é limitado a cerca de 25% (ALVAREZ-GALVAN et al., 2011).

No processo AOM em torno de 800 °C, as seguintes reações seletivas (Eqs. 5 - 8) e não seletiva (Eq. 8) ocorrem simultaneamente:



Esse processo foi relatado pela primeira vez no início de 1980 por Keller e Bhasin (1982) e Hinsen e Bearns (1983), que demonstraram síntese direta de etileno a partir de vapores de metano e oxigênio em temperaturas elevadas superiores a 500 °C em catalisadores de óxido.

Um mecanismo detalhado para esse processo foi relatado por Lunsford (1995) e envolveu a ativação da primeira ligação C-H em metano através dos átomos de oxigênio ativos na superfície catalítica, levando à formação de radicais livres de metila (CH₃*).

Os radicais metila foram então acoplados para formar etano, seguidos de subsequentes desidrogenações para formar etileno. Esse processo tem sido amplamente explorado desde o início dos anos 80, mas limitações inerentes à obtenção de altos rendimentos para produtos de até dois carbonos na composição foram relatadas por Labinger (1988) e Farrell et al. (2016). Altas seletividades limitadas em altas conversões são devidas à alta estabilidade termodinâmica de produtos secundários indesejados, como o CO₂ e carbono sólido, e também ao fato de que a maioria dos catalisadores heterogêneos que ativam ligações C-H no metano a altas taxas também são muito ativos na ativação das ligações C-H em etano (LABINGER, 1988; FARRELL et al., 2016; WANG, 2017).

Desde lá, muitos catalisadores de metais de óxido foram testados para esta reação. Os catalisadores podem ser agrupados como na tabela periódica: (i) óxidos de metais dos grupos 4 e 5; ii) óxidos de metais do grupo 3; (iii) óxidos de metais do grupo 2; iv) óxidos dos metais do grupo 1; (v) óxidos à base de lantanídeo; e (vi) transição óxidos metálicos.

Foi mostrado que um catalisador ideal para esse processo deve fornecer um compromisso entre a energia associada à ativação da ligação C-H e adsorção de radicais metil (ITO, 1985; ZENG e LIN, 2000; WU, 2007; KWAPIEN, 2014; FARRELL e LINIC, 2016; KUMAR, 2016). Estudos teóricos de Kumar et al., (2016) mostraram que

as redutibilidades dos óxidos de metal misturado desempenharam um papel fundamental ao fornecer uma “troca” entre essas etapas durante o AOM.

Uma abordagem para superar algumas das limitações associadas com AOM, usando oxigênio molecular, é implementar o íon de oxigênio em membranas condutoras que controlam a quantidade de oxigênio, que está disponível para reagir com metano (ENG e STOUKIDES, 1991; CHIANG, 1992; FARRELL e LINIC, 2016). Nestes sistemas, oxigênio molecular e metano são alimentados em dois lados diferentes de uma membrana condutora de oxigênio.

De um lado da membrana, a redução de oxigênio ocorre formando íons oxigênio (O^{2-}) no óxido, que difunde para o outro lado para reagir com o metano. A condução iônica de oxigênio pode ser alcançada espontaneamente a temperaturas elevadas devido a diferença na pressão parcial de oxigênio diferente nos lados das membranas, ou pode ser controlado via bombeamento eletroquímico, que envolve a utilização de uma fonte de energia para direcionar a quantidade de espécies carregadas através da membrana (ENG e STOUKIDES, 1991).

Controle sobre a pressão parcial de oxigênio no lado do metano do reator de membrana é fundamental para alcançar altas seletividades de hidrocarbonetos de até dois carbonos (C_2), uma vez que foi demonstrado que existe uma dependência de O_2 de ordem meio no caso de etapas de reação que levam a produtos C_2 , e de primeira ordem de dependência de O_2 para etapas completas de oxidação que levam à formação indesejada de CO_2 (FARRELL e LINIC, 2016).

Por isso, controlando a pressão parcial de oxigênio, operando a baixas pressões parciais, pode-se favorecer a formação de produtos C_2 sobre a oxidação completa para produtos indesejados. Com base nisso, seria de se esperar que os reatores de membrana levassem a seletividades mais altas do que os catalisadores AOM em reatores de leito compactado com oxigênio molecular.

Melhorias no desempenho de reatores de membrana podem ser alcançadas usando diluentes e óxidos condutores de íons de oxigênio mais eficientes, membranas com maior área superficial, e também controlando o fluxo de oxigênio através a membrana usando uma fonte de energia externa (LU et al., 2000).

3.1.4. Conversão Não Oxidativa de Metano

Conversão não oxidativa de metano em etileno, aromáticos e hidrogênio a altas temperaturas é considerada outra rota direta para a conversão de metano em produtos químicos e combustíveis úteis (TANG, 2014). A vantagem da conversão não oxidativa de metano é que ela evita a superoxidação irreversível, o que leva a produtos termodinamicamente estáveis indesejados, como CO_2 e H_2O . Fe e Mo suportados em zeólitas mostraram seletividade promissora à formação de hidrocarbonetos (por exemplo, naftaleno) durante esse processo (LIU, 1997; DEROUANE-ABD HAMID, 2000; TANG, 2014).

O mecanismo proposto envolve a ativação da ligação C-H em metano nos sítios metálicos que formam as espécies de $C-H_x$, seguidos de dimerização para C_2H_y . Embora o acoplamento não oxidativo de metano seja vantajoso, uma vez que elimina a formação

de CO₂, um gás de efeito estufa, há formação de coque na superfície do catalisador e as reações ocorrem a altas temperaturas. Em comparação com os processos de oxidação ainda são um desafio.

3.1.5. Oxidação Eletroquímica

A oxidação eletroquímica do metano tem sido considerada como uma rota direta para geração de energia elétrica a partir do metano. Os sistemas eletroquímicos mais comumente usados para oxidação eletroquímica direta de metano são as células combustíveis de óxido sólido (SOFC sigla em inglês). As SOFCs são dispositivos eletroquímicos no estado sólido que podem, em princípio, converter a energia química de combustíveis (H₂, CO e hidrocarbonetos (como metano)) diretamente na energia elétrica.

O cátodo da SOFC é responsável pela redução do oxigênio na fase gasosa em íons de oxigênio na presença de elétrons. Os íons de oxigênio são, então transportados através de um óxido condutor de íons (como a zircônia estabilizada com ítria - YSZ) para o ânodo da SOFC, o eletrodo onde o combustível é alimentado e oxidado na presença de íons de oxigênio em CO₂ e H₂O, liberando elétrons para um circuito externo.

Enquanto a oxidação eletroquímica direta do metano usando SOFCs é uma abordagem atraente para a geração direta de energia elétrica a partir de metano, existem vários desafios operacionais que surgiram impedindo sua implementação industrial (FINNERTY et al., 1998; TAKEGUCHI et al., 2002, MURRAY et al., 2006; LASHTABEG e SKINNER, 2006; YOKOKAWA et al., 2008; ATKINSON et al., 2011; GÜR, 2016).

Um desafio é a desativação do eletrocatalisador de ânodo convencional (Ni) devido ao envenenamento por carbono (FINNERTY et al., 1998; TAKEGUCHI et al., 2002; MOGENSEN e KAMME, 2003; ATKINSON et al., 2011). Uma abordagem para amenizar esse problema é desenvolver eletrocatalisadores de ânodo SOFC que são inherentemente resistentes ao envenenamento por carbono (ZHA et al., 2004; PILLAI et al., 2008).

A tentativa nessa direção foi feita por Gorte e coautores, que mostraram que a substituição de Ni/YSZ por ânodos de Cu/ CeO₂/YSZ levou a melhorias na tolerância do carbono na célula, chamada de eletro-oxidação de metano (KIM et al., 2002; GORTE e VOHS, 2003; MCINTOSH et al., 2003; LEE et al., 2004; MCINTOSH et al., 2004; ATKINSON et al., 2011).

Nikolla et al (2009) também mostraram que os eletrocatalisadores de ânodo SOFC, à base de liga de superfície Sn/Ni, exibiram melhor tolerância à desativação induzida por carbono em comparação com eletro-catalisadores monometálicos convencionais de Ni (NIKOLLA et al., 2009).

3.2. Processos de Conversão de Metano a baixas temperaturas

Nas últimas décadas, os pesquisadores têm se concentrado em alternativas aos derivados de petróleo, como fontes de energia, e o gás natural é uma opção atrativa. O metano no gás natural (tipicamente 95% em moles) pode ser utilizado para produzir hidrogênio e gás de síntese. Consequentemente, o hidrogênio do gás natural pode ser utilizado na produção de ureia e células de combustível. O gás natural tem também sido

uma matéria-prima confiável para a produção de gás de síntese nas indústrias, sendo utilizado para produzir uma variedade de produtos químicos de valor agregado (Figura 2) (ELBADAWI, 2020).

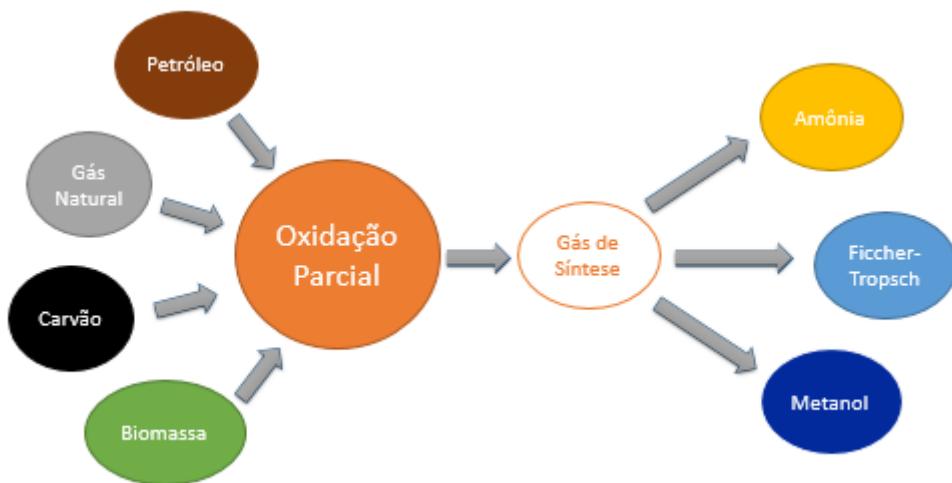


Figura 5- Esquema dos variados processos através dos precursores como petróleo, gás natural, carvão e biomassa

Além disso, o gás de síntese pode ser produzido a partir de outras matérias-primas, como carvão, biomassa e petróleo. No entanto, o gás natural é uma fonte mais viável de gás de síntese, pois é ecológico, fácil de transportar e abundante em terra e locais off-shore (AASBERG-PETERSEN et al., 2011). Atualmente, muitos processos novos e já consolidados são opções para conversão de CH₄ neste gás.

3.2.1. Oxidação Parcial de Metano

O desenvolvimento de processos para a oxidação parcial de metano em diversos produtos como metanol e gás de síntese através de uma rota direta de baixa temperatura é um desafio de longa data. Vem sendo estimulada, pelas inúmeras aplicações destes produtos químicos como solvente e precursor da produção de commodities químicos, como ureia, formaldeído, éter metil terc-butílico, ácido acético, clorometanos e metacrilato de metila (OLAH, 2005; OLAH et al., 2007).

Na oxidação parcial do metano, o gás de síntese é produzido via oxidação parcial, com alimentação não-estequiométrica de CH₄/O₂ no reator, como na equação 8 (ROSTRUPNIELSEN e HANSEN, 1993; KALAMARAS e EFSTATHIOU, 2013; GHONEIM, 2016). Além da reação de oxidação parcial, outras reações possíveis estão envolvidas na oxidação parcial, como mostrado na Tabela 1. Como pode ser observado na equação 9, a oxidação parcial do metano é uma reação exotérmica. Portanto, requer menos energia do que a reforma a vapor e a reforma a seco (ELBADAWI, 2020).

Tabela 1 – Reações envolvidas na oxidação parcial de metano a gás de síntese

Reação	ΔH°_{298} (kJ.mol ⁻¹)
$CH_4 + (1/2)O_2 \rightarrow CO + H_2$	(9) -36
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	(10) -802
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	(11) 206

$CH_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 4H_2$	(12)	165
$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	(13)	247
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	(14)	-41

Uma vantagem adicional da oxidação parcial é que o gás de síntese é produzido com a relação H₂/CO de aproximadamente 2, o que é adequado para vários processos de produção química, como Fischer-Tropsch e também para células a combustível de óxido sólido (GADALLA e BOWER, 1987). No entanto, sofre desvantagens por causa do suprimento puro de oxigênio e alto risco de segurança. Também é de se observar que a oxidação parcial catalítica é severamente afetada pelo teor de enxofre na alimentação. Portanto, a desulfurização da alimentação deve ser realizada em primeiro lugar; caso contrário, catalisadores seriam envenenados (ELBADAWI, 2020).

A bi-reforma do metano é outro processo que converte metano em gás de síntese através da oxidação parcial. É um processo que utiliza CO₂ e vapor para converter metano em gás de síntese como na equação 15 (KUMAR, 2015). A bi-reforma é uma alternativa promissora comercial aos processos de reforma a vapor e a seco, pois consome menos energia.

Além disso, diferentemente da reforma a seco, a relação H₂/CO é flexível e pode ser alterada ajustando a relação CO₂/H₂O. Isso dá ao processo de bi-reforma a vantagem de ser adequado para a produção de gás de síntese, sendo a alimentação para síntese de processos a produtos químicos como a reação de Fischer-Tropsch (ELBADAWI, 2020).



Além disso, em comparação com a reforma a vapor e a seco, estudos recentes mostraram que a bi-reforma tem o potencial de produzir produtos químicos de maior valor como metanol (OLAH et al., 2015). Outra vantagem da bi-reforma é a menor deposição de carbono em comparação com a reforma a seco, devido à presença de vapor como oxidante (KUMAR, 2015). No entanto, os desafios permanentes são: desenvolver um catalisador que suporte a longa operação em um ambiente rico em vapor ambiente e o alto custo de operação necessário para operar a planta de vapor independente.

Tem-se ainda a tri-reforma do metano, em que os gases de combustão contendo CO₂, N₂, O₂ e H₂O podem ser diretamente utilizados para reformar o metano sem separação de CO₂ (ROSTRUPNIELSEN e HANSEN, 1993). Nesse processo, uma combinação de reações de reforma seca, reforma a vapor e oxidação parcial é usada para reformar o metano (ROSTRUPNIELSEN e HANSEN, 1993).

Esse processo foi projetado para reduzir o custo e as emissões de gases de efeito estufa em comparação com o processo usando CO₂ puro na reforma a seco. No entanto, o processo de tri-reforma enfrenta alguns desafios, tal como a minimização dos efeitos SO_x e NO_x. Além disso, o processo depende principalmente da reforma do CO₂, na qual a relação H₂/CO é aproximadamente 1. Portanto, é necessário um tratamento adicional antes da aplicação em Fischer-Tropsch ou processos de síntese de metanol (ELBADAWI, 2020).

Dessa forma, para o caso do metanol, a atual síntese industrial, a partir do metano, envolve um processo de alta temperatura e uso intensivo de energia, envolvendo a formação do gás de síntese por reforma auto térmica, seguida pela conversão do gás de síntese em metanol sobre catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ (HANSEN e HØJLUND NIELSEN, 2008; OLAH et al., 2009).

Essa reação (equação 16) opera a 350–500 °C sob misturas ricas em combustível com o oxidante para minimizar a extensão das reações de combustão. Sob essas condições, as reações de oxidação na fase gasosa de metano operam em altas temperaturas, o que é prejudicial ao controle da seletividade aos oxigenados C1 (1 carbono na composição).



Embora o atual processo industrial produza metanol em altos rendimentos, exige altas temperaturas e pressões em vários estágios, além de instalações de reforma intensivas de grande capital (HANSEN e HØJLUND NIELSEN, 2008; OLAH et al., 2009), que limitam a implementação dessa tecnologia em reservas de gás natural inexploradas, remotas e inconvenientemente localizadas (OLAH et al., 2009).

Portanto, um interesse significativo no desenvolvimento de processos de metano a baixa temperatura em metanol, que contornam a produção de gás de síntese, surgiu para explorar a transformação de fontes abundantes e localizadas remotamente de gás natural (ARUTYUNOV, 2013).

Influenciado pela notável atividade e seletividade de bactérias metanotróficas para converter metano em condições de reação brandas sobre as enzimas de metano mono-oxigenase (MMO), zeólicas de metal de transição, com sítios ativos análogos aos MMO foram estudados como materiais reativos para a ativação da ligação altamente estável de C-H de metano a baixas temperaturas (<250 °C) (HAMMOND et al., 2012; GUO et al., 2014; OLIVOS-SUAREZ et al., 2016).

O termo zeólita foi utilizado inicialmente por Crönsted em 1756, para designar uma nova classe de minerais naturais constituída de aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos. A denominação do termo genérico “zeólita” se deu ao verificar que, sob aquecimento, ela parecia ebulir e ferver ao mesmo tempo com elevada liberação de vapor de água. A origem da palavra deriva do grego: zeo (ebulir) e lithos (pedra) (FOLETTI et al., 2000).

Então, os sítios ativos dessas enzimas para oxidação de metano tem sido vistos como o complexo bis(μ-oxo) 2-Fe em metano mono-oxigenase solúvel (sMMO) e como complexo bis(μ-oxo) 2-Cu de metano mono-oxigenase em partículas (pMMO) (ROSENZWEIG et al., 1993; LIEBERMAN e ROSENZWEIG, 2005; HAKEMIAN e ROSENZWEIG, 2007; BALASUBRAMANIAN et al., 2010; HIMES et al., 2010; HAMMOND et al., 2012; GUO, 2014; OLIVOS-SUAREZ, 2016).

Os primeiros esforços no desenvolvimento de materiais heterogêneos inorgânicos para a oxidação de metano em metanol, com sítios ativos semelhantes às enzimas sMMO, as zeólicas Fe-ZSM-5 (do inglês, *Zeolite Socony Mobil*, sendo “5” a abertura dos poros da zeólita, em angstrom) foram ativadas com óxido nitroso (N₂O) (PANNOV et al., 1990). O N₂O ajudou na formação de uma ponte no complexo Fe-oxo para a abstração de

átomos de hidrogênio a partir de metano (PANNOV et al., 1990). Um cluster bis (μ - oxo)2-Fe semelhante a um centro ativo no sMMO foi explicado por estudos in situ de espectroscopia de ZSM-5 trocado por Fe realizados por Mossbauer [DUBKOV et al., 2002].

Além das zeólicas de Fe, as zeólicas de Cu no ZSM-5 têm recebido um interesse considerável pela oxidação de metano em metanol. A explanação das espécies ativas de Cu no ZSM-5 tem sido objeto de inúmeros estudos espectroscópicos e teóricos (GROOTHAERT et al., 2003a; GROOTHAERT et al., 2005; SMEETS, 2004). Trabalho pioneiro de Cu na ZSM-5 foi conduzido por Groothaert et al., 2005; que demonstraram a oxidação parcial do metano de forma gradual e a reação estequiométrica com oxigênio molecular a baixas temperaturas (GROOTHAERT et al., 2005). Um complexo bis (μ - oxo)2-Cu foi proposto como o sítio ativo por vários estudos (GROOTHAERT et al., 2005; GROOTHAERT et al., 2003b), porém alguns identificaram o local por espectroscopia de ressonância de Raman e estudos de DFT como um cluster de mono - (μ -oxo)2-Cu localizado na interseção de dois anéis de 10 membros (WOERTINK et al., 2009; SMEETS et al., 2010).

Embora várias espécies de Cu-oxo em ZSM-5 tenham sido identificadas como sítios ativos para oxidação de metano em metanol, a maioria das espécies sugeridas são compostas por mais de um átomo de Cu (HAMMOND et al., 2012). Em trabalhos recentes, como o de Li et al. (2016), um estudo teórico abrangente baseado na análise termodinâmica em Transformada Discreta de Fourier (DFT) e ab initio foi conduzida na estrutura, estabilidade e mecanismo de reação dos complexos de Cu com estrutura extra em ZSM-5 (por exemplo, espécies bi- e trinuclear de Cu-oxo) em função das condições de ativação da reação.

As espécies de Cu-oxo, com estruturas extras tri nucleares em ZSM-5, $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$, foram formadas em ambientes ricos em oxigênio a altas temperaturas, enquanto as espécies bi nucleares de Cu, $[Cu(\mu-O)Cu]^{2+}$, são formadas e estabilizadas em ambientes com baixa pressão parcial de oxigênio durante a ativação do catalisador (WANG, 2017).

Inúmeros grupos de pesquisa nos últimos anos desenvolveram as primeiras linhas de zeólicas por metais de transição para oxidação direta de metano em metanol por etapas e estequiométricamente com oxigênio molecular (HAMMOND et al., 2012; OLIVOS-SUAREZ, 2016; SCHWARZ, 2011; DA SILVA, 2016; ZAKARIA e KAMARUDIN, 2016). Para a maioria desses processos o tratamento da zeólica e a oxidação direta de metano requer três estágios, que consistem em: (i) oxidação do metal de transição da zeólica com oxigênio a altas temperaturas (≥ 400 °C), (ii) adição de metano para ativação da ligação C-H a baixas temperaturas (< 250 °C) e (iii) a introdução de um solvente (por exemplo, água) para a extração de superfícies intermediárias ligadas para a produção metanol (ALAYON et al., 2013).

Uma desvantagem significativa desses sistemas é que, após a ativação da ligação de superfícies intermediárias, os sítios são desativados, exigindo, portanto, alta temperatura nos tratamentos para regeneração do sítio para o subsequente ciclo de oxidação do metano.

O recente avanço na conversão de metano a baixa temperatura, discutido nesta breve revisão, concentrou-se nas reformas do metano em gás de síntese e em metanol através do uso de zeólitas em metais de transição e oxigênio molecular. No entanto, estudos pioneiros sobre processos de oxidação do metano usando estruturas orgânonometálicas (VERMA et al., 2015; DHAKSHINAMOORTHY et al., 2016), estruturas covalentes de triazina (PALKOVITS et al., 2009; PALKOVITS et al., 2010), complexos metálicos homogêneos (MIRONOV et al., 2013) e vários agentes oxidantes (por exemplo, peróxido de hidrogênio, N_2O , oxigênio) foram discutidos em revisões mais abrangentes (HAMMOND et al., 2012; GUO et al., 2014; OLIVOS-SUAREZ et al., 2016).

3.2.2. Halogenação e Oxi-halogenação de Metano

Outra via para a ativação da ligação C-H no metano é baseado nos processos de halogenação e oxi-halogenação (LI e YUAN, 2006; PODKOLZIN et al., 2007; PERINGER et al., 2009; HE et al., 2012; MCFARLAND, 2012). A química da reação para a halogenação consiste em reagir metano com um halogênio (de preferência Cl_2 ou Br_2) sob condições de reação leves para produzir haletos de metila (CH_3X), que pode, então, sofrer reações de hidrólise catalítica para produzir oxigenados, alcanos, olefinas e aromáticos.

Na oxi-halogenação, a ligação C-H no metano é ativada por um halogênio reativo que é formado pela oxidação de um haleto de hidrogênio com O_2 . O halogeneto de alquila formado reage para produzir aromáticos ou olefinas através de reações de acoplamento (LERSCH e BANDERMANN, 1991; PODKOLZIN et al., 2007; DING et al., 2012; ZHANG et al., 2011). Olah et al. (2003) mostraram que, a halogenação de metano em halogeneto de metila, através de catalisadores ácidos suportados sob condições de reação moderadas (por exemplo, 180–250 °C), teve uma seletividade de mais de 90% (OLAH et al., 2003).

Embora os processos de halogenação sejam atrativos, devido à barreira de energia relativamente baixa para a ativação da ligação de metano C-H através do halogênio, existem desvantagens para esses processos, como a regeneração do halogênio para fechar o ciclo catalítico. Para superar essa limitação, Li et al. (2006) demonstraram uma potencial oxidação parcial catalítica de metano em metanol e éter dimetílico sobre $MoO_2Br_2(H_2O)_2$ suportado em Zn-MCM-48 [LI e YUAN, 2006].

O processo envolve a formação de Br_2 por decomposição de $MoO_2Br_2(H_2O)_2$ na presença de O_2 , seguida pela halogenação do metano para formar uma espécie de CH_3Br , que é então convertida em oxigênio, produtos por reação com MoO_3 em sincronia com a regeneração das espécies MoO_2Br_2 . Este processo apresenta um ciclo catalítico fechado para oxidação parcial do metano, no entanto, a eficiência de cada etapa do processo deve ser otimizada para aumentar a seletividade do produto. Recentemente, Kondratenko et al. (2013) demonstraram uma alta atratividade do processo que integra etapas de bromação e oxidação de alcano.

A via seletiva consistia na bromação de metano na fase gasosa juntamente com a oxidação do subproduto HBr em bromo sobre um catalisador de fosfato de vanádio. Este catalisador auxiliou em fornecer uma fonte contínua de bromo através da regeneração de

HBr por oxidação sobre a superfície do catalisador. Nos estudos conduzidos por Kondratenko et al. (2013), seletividade para CH₃Br de até 95% foram obtidos com operação estável do catalisador com o tempo no fluxo.

A alta seletividade, em relação ao CH₃Br, foi atribuída à a alta atividade do catalisador para oxidação de HBr e baixa atividade em direção à oxidação do metano e do haleto de metila. Pérez-Ramírez et al. (2016) demonstraram a produção em uma etapa de CO a partir de metano, por oxicloração seletiva, onde rendimentos de 35% a 96% de seletividade de CO foram obtidos sobre o catalisador de fosfato de vanádio estável e catalisador em condições leves de reação [PAUNOVIĆ et al., 2016b].

O processo envolveu uma abordagem combinando ativação da ligação C-H na presença de HCl e O₂ produzindo CH₃Cl e CH₂Cl₂, seguido pela oxidação *in situ* de produtos halogenados para CO e regeneração de HCl ao longo do catalisador de fosfato de vanádio. Essa estratégia, de conversão de metano, apresenta uma alternativa ao uso de processos de reforma a vapor para a produção de CO a partir do metano.

4. APLICAÇÃO DE PROCESSOS NO APROVEITAMENTO DO METANO

Para esta monografia, realizou-se a seleção de três trabalhos (KENT (2016), ZHAO et al., (2019) e VANZIN (2006)), que mostram a aplicação de processos de conversão de gás de aterro sanitário em líquidos combustíveis e energia elétrica. Os estudos, resumidos nas seções seguintes, apresentam aplicações no Brasil e nos Estados Unidos, citados a seguir:

- Viabilidade Econômica do Uso do Biogás de Aterros Sanitários para Geração de Energia Elétrica: Aplicação no Aterro Santa Tecla (Vanzin, 2006) aplicado no Brasil;
- Conversão de Gás de Aterro em Combustíveis Hidrocarbonetos Líquidos: Design e Estudo de Viabilidade (Kent, 2016), que foi elaborado nos Estados Unidos, traz considerações econômicas; e
- Conversão de Gás de Aterro Sanitário em Combustíveis Líquidos através da Tri-reforma e Síntese de Fischer-Tropsch: Um Estudo de Viabilidade, também realizado nos Estados Unidos.

4.1. Conversão de Gás de Aterro em Combustíveis Hidrocarbonetos Líquidos: Design e Estudo de Viabilidade.

4.1.1. Contextualização

Kent (2016), em sua tese, fez uma análise sobre a conversão de gás de aterro sanitário em líquidos combustíveis: design e estudo de viabilidade. Nesse estudo, o pesquisador sugere a utilização da tri-reforma para obtenção do gás de síntese e em seguida a aplicação da síntese de Fischer-Tropsch para transformação em líquidos combustíveis como método de conversão. Um dos processos apresentados no item 3 Estado da Arte, subitem 3.1 intitulado, Processos de Conversão de Metano a Altas Temperaturas, desta monografia.

Conforme Kent, combustíveis líquidos provenientes do gás de aterro possuem alta densidade energética, podem ser facilmente armazenados e têm lugar no mercado como fonte alternativa aos combustíveis fósseis, como por exemplo diesel e gasolina. Os processos de geração de líquidos combustíveis a partir de gases residuais, como gás de aterro sanitário, podem ser muito benéficos em países que não possuem acesso tão facilmente aos combustíveis fósseis tradicionais. Normalmente, os países importam a maioria de sua energia na forma de combustíveis fósseis, aumentando ainda mais as emissões atmosféricas globais.

4.1.2. Modelagem e Design

O processo de conversão do gás de aterro sanitário através da tri-reforma e síntese de Fischer-Tropsch, realizado por Kent (2016), foi modelada e simulada no software ChemCad, fazendo uso dos cálculos termodinâmicos, de fases e das correntes. Os parâmetros listados na Tabela 02 foram usados como um modelo, para composição do gás de aterro na instalação projetada. O autor ressalta a importância de se notar que este valor foi calculado determinando a composição do gás seco e, em seguida, saturando-o com água na pressão atmosférica e a 40 °C. Kent (2016) tem, então, como objetivo

simular as condições em um aterro, onde os processos biológicos aquecem os gases e o processamento do lixiviado.

Tabela 2 – Composição de modelo usada

Componente	% Composição
CH ₄	55
CO ₂	42
N ₂	1.7
O ₂	~0.4
H ₂ S	0.07 (700 ppm)
Siloxanes	0.00009 (0.9 ppm)

O fluxograma do processo pode ser observado na Figura 3.

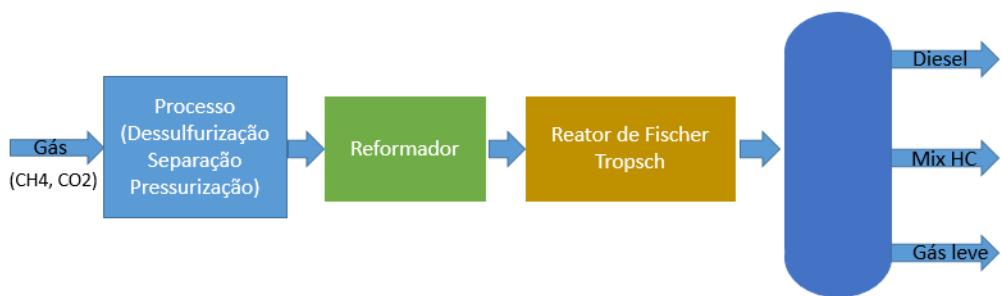


Figura 6 – Fluxograma Simplificado do Processo Realizado por Kent (2016)

O gás é o primeiro a ser purificado e comprimido por meio de uma série de compressores e absorventes. Uma conversão dos gases reagentes em gás de síntese ocorre no reator chamado de Reformador, seguida por síntese em hidrocarbonetos de cadeia longa no Reator de Fischer-Tropsch. Este gás é então separado por destilação ou coluna flash em diversos componentes de gás.

Todos os hidrocarbonetos, que são considerados fora de gama de combustíveis destilados médios, são removidos e enviados para serem queimados a fim de compensar a entrada necessária de energia da instalação. Devido a esta inclusão, toda a energia usada para executar o Reformador e a torre de destilação vem da queima de hidrocarbonetos indesejados produzidos na instalação.

4.1.3. Resultados e Discussão

Ele mostrou que a viabilidade do projeto depende de 4 fatores principais, que são: preço do *royalty* pago pelo gás de aterro (\$/MWh); o custo de capital da instalação; o tempo de inatividade da instalação; e o preço de venda dos produtos diesel e gasolina. Kent explica que uma instalação experimental, que se baseia no preço de um componente economicamente volátil, leva a uma quantidade significativa de risco. A oscilação de preços de alguns centavos pode ter um efeito dramático nas margens de lucro.

A própria instalação de conversão de gás de aterro a líquidos combustíveis reduz 30% do CO₂ liberado quando comparado com opções que queimam gás de aterro. Uma quantidade adicional de emissões de CO₂ são evitadas por meio da compensação do uso de combustível fóssil, no entanto, este processo pode significar ganho com melhor uso do excesso de calor da instalação.

Quando a instalação de conversão de gás de aterro é comparada com a opção de transformação do gás em geração de energia elétrica, um adicional de \$ 2-3 milhões em despesas de capital são necessários, bem como mais de \$ 4 milhões por ano, aproximadamente, em custos operacionais. A instalação proposta também atinge as menores emissões globais de CO₂, equivalente a 27% de emissões mais baixas em comparação com a estação de energia CH&P movida a gás. À medida que o preço dos combustíveis líquidos sobe, a geração de combustíveis líquidos se tornará mais atraente do que gerar eletricidade.

4.2. Conversão de Gás de Aterro Sanitário em Combustíveis Líquidos através da Tri-reforma e Síntese de Fischer-Tropsch: Um Estudo de Viabilidade

4.2.1. Contextualização

Zhao et al (2019) realizaram um estudo de viabilidade de simulação da conversão do gás de aterro sanitário em combustíveis líquidos através da tri-reforma do metano aliada à síntese de Fischer-Tropsch.

De acordo com o autor, em 2010, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estimou que 250 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos foram produzidos nos Estados Unidos. Dessa forma, o metano emitido, em detrimento da quantidade de resíduo sólido gerado de aterros, representa a oportunidade de ser capturado e utilizado como fonte de energia renovável.

Nos Estados Unidos, padrões da Agência de Proteção Ambiental que lidam diretamente com emissões de metano incluem resíduos sólidos municipais. Dessa forma, se a concentração de metano em qualquer local da superfície de um terreno excede 500 partes por milhão (ppm), o aterro deverá tomar medidas para reduzir as emissões. Sendo assim, há uma motivação para o desenvolvimento do estudo para o país.

4.2.2. Modelagem e Design

O processo foi avaliado usando uma unidade de escala de bancada usando gás de aterro coletados de um aterro local. Os dados da escala de bancada, então, foram usados para realizar um projeto preliminar e avaliação econômica de um processo de tri-reforma do metano, seguida da aplicação da síntese de Fischer-Tropsch para converter o gás de síntese em líquidos combustíveis. Foi utilizado o simulador de processos Aspen Plus®.

O fluxograma simplificado do processo é observado na Figura 4 a seguir:

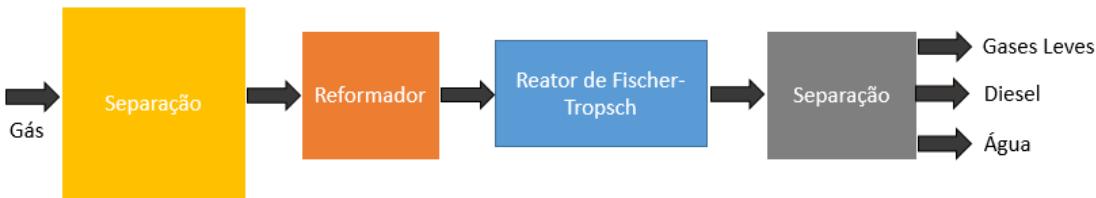


Figura 7 – Fluxograma Simplificado do Processo Realizado por Zhao et al. (2019)

As etapas do processo são as seguintes: pré-tratamento do gás de aterro sanitário para remover contaminantes; segue para o reformador, onde ocorrerá a reação da tri-reforma do metano para a produção do gás de síntese seguido do reator de Fischer-Tropsch para a produção de hidrocarbonetos, água e gases leves. Os produtos são então enviados para uma seção de separação, no qual o combustível do produto é recuperado.

4.2.3. Resultados e Discussão

A avaliação preliminar econômica do estudo de viabilidade indica que o processo da tri-reforma do metano em gás de síntese, seguida da reação de síntese de Fischer-Tropsch produziu diesel suficiente para atender o combustível necessário para os caminhões usados para transportar os resíduos sólidos para o aterro sanitário.

O custo de equilíbrio para o processo é estimado em \$ 3,24 por galão. No entanto, se o diesel for vendido, sua certificação como combustível renovável pode render créditos substanciais de Número de Identificação Renovável (um adicional de \$ 2-3 por galão de diesel vendido), o que tornaria o processo economicamente atrativo.

4.3. Viabilidade Econômica do Uso do Biogás de Aterros Sanitários para Geração de Energia Elétrica: Aplicação no Aterro Santa Tecla

4.3.1. Contextualização

Vanzin em 2006 realizou um estudo com o objetivo de criar um procedimento para análise da viabilidade econômica da geração de energia elétrica, utilizando o biogás de aterros sanitários. A aplicação se deu no aterro Metropolitano Santa Tecla, localizado na Estrada Henrique Closs, km 6, em Gravataí/RS, com uma capacidade, na época, de disposição de resíduos sólidos de 2,35 milhões de toneladas.

4.3.2. Métodos

Para levantamento dos dados necessários aos cálculos de geração de biogás neste aterro foi utilizada pesquisa documental. Foram fornecidos documentos relativos à disposição dos resíduos e a sua composição gravimétrica. Estes dados foram aplicados no procedimento criado para analisar a viabilidade econômica.

A criação do procedimento foi baseada na determinação do potencial de geração do gás metano. Utilizou-se o método de inventário das emissões de metano da USEPA (1991), com o “Método Decaimento de Primeira Ordem”, que considera o gás metano

emitido por longos períodos de tempo tendo em vista vários fatores que influenciam a taxa de geração do mesmo. Para isto, utiliza-se a equação 17 a seguir, a qual determina a emissão anual de CH₄, para países, regiões ou casos individuais:

$$Q = L_0 R (e^{-kc} - e^{-kt}) \quad (17)$$

Sendo Q, a geração de metano no ano (m³/ano); L₀, o potencial de geração de metano dos resíduos (m³/t de lixo); R, a média anual de disposição dos resíduos durante a vida útil do aterro (t/ano); K, a constante de decaimento (ano⁻¹); c, o tempo desde o fechamento do aterro (anos); e t, tempo desde a abertura do aterro (anos).

A próxima etapa da criação do procedimento foi avaliar a capacidade de geração de energia elétrica. Logo em seguida, foi a análise do investimento, a qual incluiu o estudo dos investimentos necessários à instalação de uma usina geradora de energia, a forma de financiamento, a formação do fluxo de caixa, com receitas e despesas e a análise da viabilidade técnica-econômica do investimento. Para a análise da viabilidade econômica do investimento, foi calculada a Taxa Interna de Retorno (TIR). Essa técnica é utilizada para a avaliação de alternativas de investimento (GITMAN, 2002).

O autor cita Da Motta e Calôba (2002), para explicar a relação entre a TIR e a Taxa Mínima de Atratividade (TMA):

Se TIR > TMA – projeto economicamente viável;

Se TIR < TMA – projeto economicamente inviável;

Se TIR = TMA – é indiferente investir os recursos no projeto ou deixa-lo rendendo juros à taxa mínima de atratividade.

A análise do investimento foi realizada através do cálculo da Taxa Interna de Retorno (TIR) que representa o valor do custo de capital que torna o Valor Presente Líquido (VPL) nulo. Os cálculos foram realizados através de ferramentas como Microsoft Excel e o software Exconomic. Além disso, também foi verificada a possibilidade de venda de créditos de carbono através da redução de emissão do gás efeito estufa (GEE).

O último passo desta pesquisa foi a aplicação do procedimento criado no estudo de caso do Aterro Sanitário Metropolitano Santa Tecla. Para o cálculo da emissão do metano, através dos resíduos sólidos dispostos no aterro sanitário, foi utilizado o software *Landfill Gas Emissions*, version 2.0, desenvolvido pelo The United States Environmental Protection (USEPA, 1998). Já, a avaliação da infraestrutura para geração de energia elétrica foi utilizada no software de inferência estatística Sisreg Windows (TECSYS, 1998).

4.3.3. Resultados e Discussão

Para uma situação conservadora de venda de energia elétrica e venda dos créditos de carbono, demonstrou-se viável sob o viés econômico com uma Taxa Interna de Retorno (TIR) de 13,76% para aquele mesmo ano e um Valor Presente Líquido (VPL) de U\$ 1.322.238,85 para uma taxa mínima de atratividade de 8% a.a. Para tanto, é importante observar a variabilidade e sensibilidade do dólar. Para este caso, os valores foram obtidos com a cotação do dólar em R\$ 2,28. Para os dias atuais, a flutuação da moeda seria bem considerável, podendo levar a inabilitação.

Do ponto de vista da matriz energética, segundo o autor, é estratégico a diversificação de fontes geradoras de energia, sendo o biogás uma fonte alternativa, renovável, disponível, próxima aos centros consumidores de energia elétrica e até o presente (2006), com apenas 6% do potencial utilizado.

5. DISCUSSÃO

A conversão da molécula de hidrocarboneto mais simples, o metano, continua sendo um dos mais significativos e promissores desafios na pesquisa de catálise química/eletroquímica. Com o advento da pouca exploração de gás natural de aterros sanitários, onde o aproveitamento do gás metano pode ser cada vez mais, a transformação direta deste gás, como matéria-prima para produtos químicos e combustíveis, tornou-se importante na sociedade atual, que é altamente dependente de recursos limitados de petróleo bruto.

Apesar do número de produtos (por exemplo, etileno, aromáticos, metanol, formaldeído etc.) que podem ser obtidos a partir da conversão direta de metano, o processamento industrial em larga escala ainda depende de sua conversão em produtos químicos e combustíveis através da produção de gás de síntese.

Cada processo tem suas próprias vantagens e desvantagens devido às diferentes condições de operação, mecanismo de reação, alimentação e catalisador utilizados. No geral, considerando o gás de síntese para processos de produção de produtos químicos, como Fischer-Tropsch, oxidação parcial e reforma a vapor dos processos de metano são os preferidos.

Fischer-Tropsch, em especial, como foi visto no capítulo anterior, já existem estudos de aplicação, como dois dos três aqui estudados, muito embora, o processo combinado e anterior a este (a tri-reforma do metano), nos dois trabalhos de aplicação, e pelo o que foi relatado na literatura, tenha alta eficiência e também lida com emissões de gases de efeito estufa (CO_2 , CH_4 , N_2O).

A área de conversão de metano a alta temperatura foi direcionada para processos que levam à geração de gás de síntese a partir do metano, propositalmente. Esta é uma rota promissora para conversão direta de metano em diversos combustíveis e produtos químicos valiosos a altas temperaturas através do acoplamento oxidativo (AOM) e conversão não oxidativa de metano. Embora promissor, AOM com oxigênio molecular em reatores de leito compactado tem suas limitações inerentes aos rendimentos de produtos de hidrocarbonetos, a partir de dois carbonos na composição.

Uma abordagem para melhorar a seletividade do produto hidrocarboneto de até dois carbonos durante a AOM é usar reatores de membranas. Embora tenha sido demonstrada alta seletividade do produto para esses sistemas, as conversões de metano são baixas, levando a baixos rendimentos globais para os produtos desejados.

A oxidação eletroquímica de metano em eletricidade é outra abordagem para a conversão de metano. Este processo teve sucesso usando células combustíveis de óxido sólido, mas a estabilidade a longo prazo desses sistemas apresentou desafios. Combinando abordagens experimentais e teóricas, informações iniciais foram disponibilizadas nas etapas importantes para melhorar a estabilidade dos eletrocatalisadores ao operar com metano, mas otimizar os materiais eletrocatalíticos são necessários para a implementação em larga escala.

Na oxidação à baixa temperatura do metano em metanol, várias estruturas do sítio ativo foram sugeridas nos artigos estudados, incluindo espécies mononucleares de metal-

oxo, espécies multinucleares de metal-oxo, grandes aglomerados de óxido de metal e cátions metálicos. Assim, estudos futuros visando sintetizar zeólitas por metais, com elementos bem definidos em sítios ativos, para criar um único tipo de catalisador, serão imperativos em estabelecer relações entre reatividade e estrutura do sítio ativo.

Além disso, determinar a estabilidade, formação e estabilidade do sítio ativo e condições de regeneração serão essenciais para a oxidação direta de metano através de um processo verdadeiramente catalítico. Portanto, identificar a natureza dos sítios ativos sob condições relevantes de estudos de reação de espectroscopia *in situ*, combinados com estudos cinéticos e cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT, *do inglês Density Functional Theory*), serão essenciais para engenharia de materiais e para a produção catalítica dos processos de conversão de metano em produtos químicos de alto valor discutidos aqui.

Quando se fala em utilização do biogás de aterro sanitário é preciso ter o conhecimento de alguns aspectos deste gás para dar início ao estudo. Uma delas é a composição e o fluxo dele para que se avalie se quantidade e a qualidade fazem jus ao empreendimento em questão. Além disso, deve-se levar em consideração em que estágio de operação o aterro se encontra para que se projete corretamente o estudo de viabilidade.

Ainda existem outros pontos relevantes no estudo, como a projeção no preço do investimento quando comparado com outras opções, como a venda de créditos de carbono, o preço pago pelos royalties, a utilização de motores a biogás a fim de utilizar diretamente o gás para a geração de energia, e ainda utilizar a energia para compensar gastos com a sua geração.

A respeito da aplicação dos processos na conversão de metano em combustível líquido e energia elétrica, pode-se dizer que no que se refere à obtenção de energia elétrica, Vanzin (2006) explana que se deve ainda analisar o impacto no setor público obtido com o incremento da receita proveniente da venda do biogás, créditos de carbono, geração de energia elétrica com o objetivo da diminuição da cobrança de taxas de limpeza urbana e iluminação pública.

Já com relação à conversão em líquidos combustíveis, Zhao (2019) explica que fatores importantes ainda permanecem incertos como, por exemplo: o desempenho do catalisador ao longo do tempo e protocolos de regeneração; o efeito da flutuação do fluxo e composição do gás do aterro; e as incertezas na avaliação econômica preliminar, a qual pode ser tão alta quanto 50% para o investimento de capital fixo. Isso pode levar a variações no custo final de fabricação. Estudos de planta piloto de longo prazo são necessários para diminuir a incerteza no projeto e na avaliação econômica.

Kent (2016) ressaltou em seu trabalho que no processo de conversão de metano de gás de aterro a combustíveis líquidos, o pré-tratamento do gás e remoção de contaminantes é fundamental para a longevidade e viabilidade desse tipo de processo. Contaminantes que não são removidos podem causar danos significativos ao equipamento e leitos de catalisador, aumentando ainda mais o custo da instalação.

Quanto à parte econômica, na conversão de metano em energia elétrica, é exemplificado pelo trabalho de Vanzin (2006), que ressalta que as vendas dos créditos de carbono ao mercado internacional contribuem para o superávit da balança comercial.

Contudo, as altas taxas de juros praticadas no Brasil, diminui a atratividade para investimentos desta natureza e a instabilidade da cotação da moeda nacional em relação ao dólar, afasta os investidores estrangeiros que optam por aplicar no mercado financeiro.

Nos processos de conversão de metano a combustíveis líquidos, temos as análises econômicas realizadas pelos dois autores, Kent (2016) e Zhao (2019), os quais utilizaram o mesmo processo: tri-reforma do metano e síntese de Fischer-Tropsch. Kent (2016) mostra a análise econômica para a instalação da planta simulada ao longo de seus 15 anos. O valor do capital de investimento da planta é de 12,5 milhões de dólares, e um preço de venda teórico de \$ 3 por galão de diesel e \$ 2,40 por galão de gasolina é usado a fim de criar uma situação em que se tenha um preço de venda lucrativo. Nesse caso, a planta vai gerar \$ 2,94 milhões de dólares em valor e ser quitada em 9,5 anos.

Já a planta analisada por Zhao (2019) mostra que o capital total para o processo foi estimado em 8,5 milhões de dólares. Os resultados indicaram que compressores, reformador, reatores e trocadores de calor desempenharam um papel significativo no custo dos equipamentos. O preço de venda teórico do diesel para este processo é de \$ 3,24 por galão, definido como o preço pelo qual o valor presente líquido seja igual a zero no final da vida útil da planta, que seria o ano 15.

É importante ressaltar que não há como apontar ou escolher o melhor processo com base nas informações fornecidas pelos estudos. Dentre as razões para esta afirmativa estão: os processos de conversão de metano em energia elétrica, embora promissores, ainda são dependentes das concessionárias de energia e, de acordo com os dados do estudo feito por Vanzin (2006), os dados de mercado estão defasados. Novas análises com base nos valores atuais nos daria um panorama mais específico em relação a viabilidade ou não.

Já para os processos de conversão de metano em combustíveis líquidos, poucos são aplicados industrialmente, e os que já possuem tais aplicações ainda enfrentam obstáculos econômicos. Com relação aos processos de tri-reforma e síntese de Fischer-Tropsch, o processo de produção envolve algumas etapas que são de alto custo como, por exemplo, a purificação do gás de aterro na entrada da planta, uso de catalisadores nos reatores, utilidades da planta, tratamento de resíduos para descarte, além do alto custo dos equipamentos.

Os mais diferentes processos podem fazer parte das opções de utilização do biogás produzido em aterros sanitários num futuro próximo. Atualmente tem se estudado outras opções que estão atreladas a Política Nacional de Resíduos Sólidos como as Usinas de Recuperação Energética (URE), as quais tem o papel de recuperar materiais importantes como metais e minerais.

As UREs tratam com segurança o lixo doméstico, recuperando sua energia e usando equipamentos avançados de controle de poluição do ar. Nos aterros sanitários os resíduos degradam-se por centenas de anos. Além disso, a quantidade de energia produzida a partir dos resíduos sólidos urbanos permitiria gerar eletricidade para abastecimentos de domicílios.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento desta monografia possibilitou uma breve análise dos principais processos de conversão de metano, perpassando pela problemática da geração desse gás em aterros sanitários. Os processos foram divididos em dois grupos: conversão a alta temperatura: reforma a vapor, reforma a seco, oxidação parcial, reforma auto térmica, acomplamento oxidativo, conversão não oxidativa e oxidação eletroquímica total e a baixa temperatura: oxidação parcial e halogenação/oxi-halogenação.

A pesquisa também trouxe exemplos de aplicações de processos de conversão de gás de aterro sanitário em líquidos combustíveis e energia elétrica, referentes a casos nos Estados Unidos e no Brasil. Os processos aplicados foram tri-reforma do metano e síntese de Fischer-Tropsch. Em Kent (2016), em que o processo da tri-reforma converte 99% do metano em gás de síntese e a síntese de Fischer-Tropsch converte 75% dessa mistura em hidrocarbonetos. Em Zhao (2019) a tri-reforma e a síntese de Fischer-Tropsch possuem ambas, 99% de conversão de metano e gás de síntese, respectivamente.

Economicamente falando, os processos aplicados ainda que considerados como viáveis pelos autores, para o cenário brasileiro ainda não o são, devido ao câmbio entre as moedas ser bem alto. Como discutido na monografia, a aplicação destes processos ainda enfrenta alguns percalços de processo para finalmente serem vistos como opções econômicas e lucrativas, além da contribuição ambiental que carrega em si.

Os estudos aqui apresentados podem mostrar um possível panorama da aplicação da conversão de gás metano, a partir de aterros sanitários, e como ainda se faz necessário mais desenvolvimento de técnicas de conversão, otimização de processos, aproveitamento de energia, bem como desenvolvimento de catalisadores. Além disso, existem estimativas econômicas de possíveis aplicações. Isto é importante para que se possa ter uma ideia dos possíveis investimentos no aproveitamento do gás metano, principalmente aquele proveniente de aterros sanitários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AASBERG-PETERSEN, A. K. et al. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 3, p. 423-459, 2011.
- ABILD-PEDERSEN, F. et al. Methane activation on Ni (1 1 1): Effects of poisons and step defects. *Surface Science*, v. 590, n. 2-3, p. 127-137, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR15849: Resíduos sólidos urbanos – Aterros sanitários de pequeno porte – Diretrizes para localização, projeto, implantação, operação e encerramento. ABNT, 2010.
- ACHENBACH, E.; RIENSCHÉ, E. Methane/steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells. *Journal of power sources*, v. 52, n. 2, p. 283-288, 1994.
- AGOSTINETTO, D. et al. Potencial de emissão de metano em lavouras de arroz irrigado. *Ciência Rural*, v. 32, n. 6, p. 1073-1081, 2002.
- ALAYON, E. M. C. et al. Determination of the electronic and geometric structure of Cu sites during methane conversion over Cu-MOR with X-ray absorption spectroscopy. *Microporous and mesoporous materials*, v. 166, p. 131-136, 2013.
- ALVAREZ-GALVAN, M. C. et al. Direct methane conversion routes to chemicals and fuels. *Catalysis today*, v. 171, n. 1, p. 15-23, 2011.
- ARUTYUNOV, V.. Low-scale direct methane to methanol—Modern status and future prospects. *Catalysis today*, v. 215, p. 243-250, 2013.
- ATKINSON, A. et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. In: Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group. 2011. p. 213-223.
- BALASUBRAMANIAN, R. et al. Oxidation of methane by a biological dicopper centre. *Nature*, v. 465, n. 7294, p. 115-119, 2010.
- BENGAARD, H. S. et al. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 209, n. 2, p. 365-384, 2002.
- BRASIL, PNRS. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, v. 3, 2010.
- BRITANNICA, Encyclopaedia. Deluxe Edition CD-ROM. Augustine.“From, 2001.
- CAULTON, D. R. et al. Toward a better understanding and quantification of methane emissions from shale gas development. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 111, n. 17, p. 6237-6242, 2014.
- CHIANG, P. H. et al. Nonoxidative methane coupling with the aid of solid electrolytes. *Solid State Ionics*, v. 53, p. 135-141, 1992.
- DA MOTTA, R. R.; CALÔBA, G. M. Análise de investimentos: tomada de decisão em projetos industriais. Atlas, 2002.
- DA SILVA, M. G. et al. Análise da influência de parâmetros ambientais no fluxo de metano em áreas alagáveis e lagoas permanentes na região do Rio Abobral, no Pantanal, Brasil. *Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 11, n. 2, p. 327-338, 2016.
- DA SILVA, M. J.. Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM). *Fuel Processing Technology*, v. 145, p. 42-61, 2016.

- DASKALOPOULOS, E. et al. Economic and environmental evaluations of waste treatment and disposal technologies for municipal solid waste. *Applied Energy*, v. 58, n. 4, p. 209-255, 1997.
- DE BORBA, W. F. et al. Permeabilidade do solo em área de aterro sanitário. *Caderno de Geografia*, v. 30, n. 61, p. 272-272, 2020.
- DEROUANE-ABD HAMID, S. B. et al. Effect of the activation procedure on the performance of Mo/H-MFI catalysts for the non-oxidative conversion of methane to aromatics. *Catalysis today*, v. 63, n. 2-4, p. 461-469, 2000.
- DE LIMA, M. A. et al. Estimativa das emissões de gases de efeito estufa provenientes de atividades agrícolas no Brasil. *Embrapa Meio Ambiente-Capítulo em livro científico (ALICE)*, 2001.
- DHAKSHINAMOORTHY, A. et al. Metal-organic frameworks as catalysts for oxidation reactions. *Chemistry-A European Journal*, v. 22, n. 24, p. 8012-8024, 2016.
- DING, K. et al. Hydrodebromination and oligomerization of dibromomethane. *ACS Catalysis*, v. 2, n. 4, p. 479-486, 2012.
- DJINOVIĆ, P. et al. Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: Methane reforming with CO₂ using a novel and thermally stable Rh-CeO₂ catalyst. *International journal of hydrogen energy*, v. 37, n. 3, p. 2699-2707, 2012.
- DUBKOV, K. A. et al. Evolution of iron states and formation of α-sites upon activation of FeZSM-5 zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 207, n. 2, p. 341-352, 2002.
- ENG, D.; STOUKIDES, M. Catalytic and electrocatalytic methane oxidation with solid oxide membranes. *Catalysis Reviews*, v. 33, n. 3-4, p. 375-412, 1991.
- ELBADAWI, A. H. et al. Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors. *Catalysis Reviews*, p. 1-67, 2020.
- ENSINAS, A. V. et al. Estudo da geração de biogás no aterro sanitário Delta em Campinas/SP. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil. tracer method based on FTIR absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol*, v. 35, n. 1, p. 21-25, 2003.
- ETIOPE, G. et al. Natural emissions of methane from geothermal and volcanic sources in Europe. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 165, n. 1-2, p. 76-86, 2007.
- FÁBIO, André Cabette. Qual relação entre fogo em florestas e o aquecimento global. CETESB, 2016. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/biogas/2016/08/10/qual-a-relacao-entre-fogo-em-florestas-e-o-aquecimento-global/>>. Acesso em: 23 de set. de 2020.
- FARRAUTO, R. J. et al. *Introduction to catalysis and industrial catalytic processes*. John Wiley & Sons, 2016.
- FARRELL, B. L. A viewpoint on direct methane conversion to ethane and ethylene using oxidative coupling on solid catalysts. 2016.
- FARRELL, B. L.; LINIC, S. Oxidative coupling of methane over mixed oxide catalysts designed for solid oxide membrane reactors. *Catalysis Science & Technology*, v. 6, n. 12, p. 4370-4376, 2016a.
- FINNERTY, C. M. et al. Carbon formation on and deactivation of nickel-based/zirconia anodes in solid oxide fuel cells running on methane. *Catalysis Today*, v. 46, n. 2-3, p. 137-145, 1998.
- FOLETO, E. L. et al. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. *Cerâmica*, v. 46, n. 300, p. 210-213, 2000.

GADALLA, A. M.; BOWER, B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO/sub 2. American Institute of Chemical Engineers, New York, NY, 1987.

GHONEIM, S. A. et al. Review on innovative catalytic reforming of natural gas to syngas. World Journal of Engineering and Technology, v. 4, n. 01, p. 116, 2016.

GITMAN, L. Principle of Finance,. (2002). Prentice Hall: New Jersey, 2004.

GOMES, L. P. et al. Avaliação ambiental de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos precedidos ou não por unidades de compostagem. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 20, n. 3, p. 449-462, 2015.

GORTE, R. J.; VOHS, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. Journal of catalysis, v. 216, n. 1-2, p. 477-486, 2003.

GRONCHI, P. et al. Dry reforming of CH₄ with Ni and Rh metal catalysts supported on SiO₂ and La₂O₃. Applied Catalysis A: General, v. 152, n. 1, p. 83-92, 1997.

GROOTHAERT, M. H. et al. Bis (μ -oxo) dicopper as Key Intermediate in the Catalytic Decomposition of Nitric Oxide. ChemPhysChem, v. 4, n. 6, p. 626-630, 2003a.

GROOTHAERT, M. H. et al. Bis (μ -oxo) dicopper in Cu-ZSM-5 and its role in the decomposition of NO: a combined in situ XAFS, UV– Vis– Near-IR, and kinetic study. Journal of the American Chemical Society, v. 125, n. 25, p. 7629-7640, 2003b.

GROOTHAERT, M. H. et al. Selective oxidation of methane by the bis (μ -oxo) dicopper core stabilized on ZSM-5 and mordenite zeolites. Journal of the American Chemical Society, v. 127, n. 5, p. 1394-1395, 2005.

GROSS, M. D. et al. An examination of SOFC anode functional layers based on ceria in YSZ. Journal of the Electrochemical Society, v. 154, n. 7, p. B694, 2007.

GUO, Z. et al. Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry. Chemical Society Reviews, v. 43, n. 10, p. 3480-3524, 2014.

GÜR, T. M. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: prospects for efficient electricity generation from natural gas. Progress in Energy and Combustion Science, v. 54, p. 1-64, 2016.

GUPTA, P. et al. Influence of thickness and position of the individual layer on the permeability of the stratified soil. Perspectives in Science, v. 8, p. 757-759, 2016.

HAM, R. K.; BARLAZ, M. A. Measurement and prediction of landfill gas quality and quantity. IN: Sanitary Landfilling: Process, Technology, and Environmental Impact. Academic Press, New York. 1989. p 155-166, 4 tab, 6 ref., 1989.

HAKEMIAN, A. S.; R., A. C. The biochemistry of methane oxidation. Annu. Rev. Biochem., v. 76, p. 223-241, 2007.

HAMMOND, C. et al. Oxidative methane upgrading. ChemSusChem, v. 5, n. 9, p. 1668-1686, 2012.

HANSEN, J. B.; HØJLUND NIELSEN, P. E. Methanol synthesis. Handbook of Heterogeneous Catalysis: Online, p. 2920-2949, 2008.

HE, J. et al. Transformation of Methane to Propylene: A Two-Step Reaction Route Catalyzed by Modified CeO₂ Nanocrystals and Zeolites. Angewandte Chemie International Edition, v. 51, n. 10, p. 2438-2442, 2012.

HIMES, R. A. et al. One is lonely and three is a crowd: two coppers are for methane oxidation. Angewandte Chemie International Edition, v. 49, n. 38, p. 6714-6716, 2010.

HINSEN, W.; BAERNS, M. Oxidative coupling of methane to C2 hydrocarbons in the presence of different catalysts. *Chemischer Informationsdienst*, v. 14, n. 47, p. no-no, 1983.

HOLMEN, A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals. *Catalysis Today*, v. 142, n. 1-2, p. 2-8, 2009.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. CEMPRE. Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado. IPT, 2000.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE ASSESSMENT, Second. Climate Change 1995. A Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, 1995.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. OECD, IEA; IEA, IPCC. IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories. IPCC, 1996.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, Revised; REVISED, I. E. A. IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories. Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, p. 10.1-11.54. IPCC, 2006.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Climate change 2007: synthesis report. Contribution of working groups I, II and III to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Geneva, 104p. IPCC, 2007.

ITO, T. et al. Oxidative dimerization of methane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, n. 18, p. 5062-5068, 1985.

JONES, G. et al. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 259, n. 1, p. 147-160, 2008.

KALAMARAS, C. M.; EFSTATHIOU, A. M. Hydrogen production technologies: current state and future developments. *Conference papers in energy* 2013. Article ID, v. 690627, n. 9, 2013.

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.

KENT, R. A. Conversion of Landfill Gas to Liquid Hydrocarbon Fuels: Design and Feasibility Study. 2016.

KIKUCHI, E. et al. Steam reforming of hydrocarbons on noble metal catalysts (part 1). *Bulletin of the Japan Petroleum Institute*, v. 16, n. 2, p. 95-98, 1974.

KIM, H. et al. Cu-Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid-oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 149, n. 3, p. A247, 2002.

KIM, G. et al. Engineering composite oxide SOFC anodes for efficient oxidation of methane. *Electrochemical and Solid State Letters*, v. 11, n. 2, p. B16, 2007.

KIM, G. et al. SOFC anodes based on LST-YSZ composites and on Y0. 04Ce0. 48Zr0. 48O2. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 155, n. 4, p. B360, 2008.

KONDRATENKO, E. V. et al. Status and perspectives of CO2 conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. *Energy & environmental science*, v. 6, n. 11, p. 3112-3135, 2013.

KUMAR, N. et al. Catalytic bi-reforming of methane: from greenhouse gases to syngas. *Current opinion in chemical engineering*, v. 9, p. 8-15, 2015.

KUMAR, G. et al. Correlation of methane activation and oxide catalyst reducibility and its implications for oxidative coupling. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 3, p. 1812-1821, 2016.

- KWAPIEN, K. et al. Sites for methane activation on lithium-doped magnesium oxide surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, n. 33, p. 8774-8778, 2014.
- LABINGER, J. A. Oxidative coupling of methane: An inherent limit to selectivity?. *Catalysis letters*, v. 1, n. 11, p. 371-375, 1988.
- LASHTABEG, A.; SKINNER, S. J. Solid oxide fuel cells—a challenge for materials chemists?. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, n. 31, p. 3161-3170, 2006.
- LEE, S. et al. A study of SOFC anodes based on Cu-Ni and Cu-Co bimetallics in CeO₂ YSZ. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 151, n. 9, p. A1319, 2004.
- LERSCH, P.; BANDERMANN, F. Conversion of chloromethane over metal-exchanged ZSM-5 to higher hydrocarbons. *Applied catalysis*, v. 75, n. 1, p. 133-152, 1991.
- LI, F.; YUAN, G. Hydrated Dibromodioxomolybdenum (VI) Supported on Zn-MCM-48 for Facile Oxidation of Methane. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 45, n. 39, p. 6541-6544, 2006.
- LI, G. et al. Stability and reactivity of copper oxo-clusters in ZSM-5 zeolite for selective methane oxidation to methanol. *Journal of Catalysis*, v. 338, p. 305-312, 2016.
- LIEBERMAN, R. L.; ROSENZWEIG, A. C. Crystal structure of a membrane-bound metalloenzyme that catalyses the biological oxidation of methane. *Nature*, v. 434, n. 7030, p. 177-182, 2005.
- LIMA, L. M. Q. Tratamento e biorremediação. São Paulo: Hemus, v. 3, 1995.
- LIU, S. et al. Remarkable non-oxidative conversion of methane to naphthalene andbenzene on Co and Fe modified Mo/HZSM-5 catalysts. *Chemical Communications*, n. 15, p. 1455-1456, 1997.
- LIPINSKI, B. et al. World Resources Institute. Food Loss and Waste Accounting and Reporting Standard. *Food Loss and Waste Protocol*. 2016.
- LU, Y. et al. Oxygen-permeable dense membrane reactor for the oxidative coupling of methane. *Journal of Membrane Science*, v. 170, n. 1, p. 27-34, 2000.
- LUNSFORD, J. H. The catalytic oxidative coupling of methane. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 34, n. 9, p. 970-980, 1995.
- LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. *Catalysis Today*, v. 63, n. 2-4, p. 165-174, 2000.
- MAGGIO, G.; CACCIOLA, G. When will oil, natural gas, and coal peak?. *Fuel*, v. 98, p. 111-123, 2012.
- MCBEAN, E. A. R. et al. 1995. *Solid Waste Landfill Engineering and Design*.
- MCFARLAND, E. Unconventional chemistry for unconventional natural gas. *Science*, v. 338, n. 6105, p. 340-342, 2012.
- MCINTOSH, S. et al. Impedance spectroscopy for the characterization of Cu-Ceria-YSZ anodes for SOFCs. *Journal of the Electrochemical society*, v. 150, n. 10, p. A1305, 2003.
- MCINTOSH, S. et al. Effect of polarization on and implications for characterization of LSM-YSZ composite cathodes. *Electrochemical and Solid State Letters*, v. 7, n. 5, p. A111, 2004.
- MENDES, L. G. G.; SOBRINHO, P. M. Métodos de estimativa de geração de biogás em aterro sanitário. Universidade Estadual Paulista—UNESP. Faculdade de Engenharia, Campus Guaratinguetá—FEG. Departamento de Energia—DEN. *Rev. ciênc. exatas, Taubaté*, v. 11, n. 2, p. 71-76, 2005.

- MIRONOV, O. A. et al. Using reduced catalysts for oxidation reactions: Mechanistic studies of the “Periana-Catalytica” system for CH₄ oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 39, p. 14644-14658, 2013.
- MMA. Ministério do Meio Ambiente. Planos de Gestão de Resíduos Sólidos, Planos de Gestão. Projeto Salas Verdes. Chamada, n. 01. Brasília, 2017.
- MOGENSEN, M.; KAMMER, K. Conversion of hydrocarbons in solid oxide fuel cells. *Annual Review of Materials Research*, v. 33, n. 1, p. 321-331, 2003.
- MOSIER, A. et al. Methane and nitrous oxide fluxes in native, fertilized and cultivated grasslands. *Nature*, v. 350, n. 6316, p. 330-332, 1991.
- MURRAY, E. P. et al. Direct solid oxide fuel cell operation using isoctane. *Electrochemical and Solid State Letters*, v. 9, n. 6, p. A292, 2006.
- NICHOLLS, M. E. et al. Applications of the RAMS numerical model to dispersion over urban areas. In: *Wind Climate in Cities*. Springer, Dordrecht, p. 703-732. 1995.
- NIKOLLA, E. et al. Direct electrochemical oxidation of hydrocarbon fuels on SOFCs: improved carbon tolerance of Ni alloy anodes. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 156, n. 11, p. B1312, 2009.
- Nove anos após Lei de Resíduos Sólidos, coleta de lixo não melhora no Brasil. G1, Rio de Janeiro, 5 de ago. de 2019. Jornal Nacional. Disponível em: <<https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2019/08/05/nove-anos-apos-lei-de-residuos-solidos-coleta-de-lixo-nao-melhora-no-brasil.ghtml>>. Acesso em: 27 de out. de 2020.
- OLAH, G. A. et al. Selective monohalogenation of methane over supported acid or platinum metal catalysts and hydrolysis of methyl halides over γ -alumina-supported metal oxide/hydroxide catalysts: a feasible path for the oxidative conversion of methane into methyl alcohol/dimethyl ether. In: *Across Conventional Lines: Selected Papers of George A Olah Volume 2*. p. 1217-1225. 2003.
- OLAH, G. A. Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 18, p. 2636-2639, 2005.
- OLAH, George A. et al. Beyond oil and gas: The methanol economy. *Am. J. Plant Physiol*, v. 164, p. 525-526, 2007.
- OLAH, G. A. et al. Production of methanol: from fossil fuels and bio-sources to chemical carbon dioxide recycling. *Beyond oil and gas: the methanol economy*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 233-278, 2009.
- OLIVOS-SUAREZ, A. I. et al. Strategies for the direct catalytic valorization of methane using heterogeneous catalysis: challenges and opportunities. *Acs Catalysis*, v. 6, n. 5, p. 2965-2981, 2016.
- PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 22, p. 7813-7837, 2014.
- PALKOVITS, R. et al. Development of Molecular and Solid Catalysts for the Direct Low-Temperature Oxidation of Methane to Methanol. *ChemSusChem*, v. 3, n. 2, p. 277-282, 2010.
- PALKOVITS, R. et al. Solid catalysts for the selective low-temperature oxidation of methane to methanol. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 37, p. 6909-6912, 2009.
- PANNOV, G. I. et al. The role of iron in N₂O decomposition on ZSM-5 zeolite and reactivity of the surface oxygen formed. *Journal of molecular catalysis*, v. 61, n. 1, p. 85-97, 1990.

- PAUNOVIĆ, V. et al. Selective production of carbon monoxide via methane oxychlorination over vanadyl pyrophosphate. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 55, n. 50, p. 15619-15623, 2016b.
- PERINGER, E. et al. Modified lanthanum catalysts for oxidative chlorination of methane. *Topics in Catalysis*, v. 52, n. 9, p. 1220, 2009.
- PILLAI, M. R. et al. Fuel-flexible operation of a solid oxide fuel cell with Sr0.8La0.2TiO3 support. *Journal of Power Sources*, v. 185, n. 2, p. 1086-1093, 2008.
- PINHEIRO, R. J. B. et al. DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA DAS PRINCIPAIS UNIDADES GEOLÓGICO-GEOTÉCNICAS DE SANTA MARIA-RS. *Geociências* (São Paulo), v. 36, n. 2, p. 347-363, 2017.
- PODKOLZIN, S. G. et al. Methyl chloride production from methane over lanthanum-based catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 9, p. 2569-2576, 2007.
- RODRIGUEZ, T. T. et al. Permeabilidade de solo laterítico por diferentes métodos. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 36, n. 2, p. 17-32, 2015.
- ROSENZWEIG, A. C. et al. Crystal structure of a bacterial non-haem iron hydroxylase that catalyses the biological oxidation of methane. *Nature*, v. 366, n. 6455, p. 537-543, 1993.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons. *Journal of Catalysis*, v. 31, n. 2, p. 173-199, 1973.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalytic steam reforming. In: *Catalysis*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1-117, 1984.
- ROSTRUPNIELSEN, J. R.; HANSEN, J. B. CO₂-reforming of methane over transition metals. *Journal of Catalysis*, v. 144, n. 1, p. 38-49, 1993.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHRISTIANSEN, L. J. Internal steam reforming in fuel cells and alkali poisoning. *Applied Catalysis A: General*, v. 126, n. 2, p. 381-390, 1995.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. et al. Steam reforming of liquid hydrocarbons. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, p. 81-95, 1998.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. et al. Hydrogen and synthesis gas by steam-and CO₂ reforming. *Advances in catalysis*, v. 47, p. 65-139, 2002.
- RUFINO, Daniela Cristiano. BIOGÁS: o aproveitamento enérgico do gás metano gerado em aterros sanitários. 2018.
- SCHWARZ, H. Chemistry with methane: concepts rather than recipes. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, n. 43, p. 10096-10115, 2011.
- SMEETS, P. J. et al. Direct NO and N₂O decomposition and NO-assisted N₂O decomposition over Cu-zeolites: Elucidating the influence of the CuCu distance on oxygen migration. *Journal of Catalysis*, v. 245, n. 2, p. 358-368, 2007.
- SEPA. Guidance of landfill gas. LFTGN 03, Landfill directive Rio House, Waterside Drive, Aztec West. Almondsbury, Bristol BS32 4UD. Scottish Environment Protection Agency. 52-53-54-55 pp. 2004.
- SINGH, V. K. et al. Modelling of soil permeability using different data driven algorithms based on physical properties of soil. *Journal of Hydrology*, v. 580, p. 124223, 2020.
- SHINDELL, D. T. et al. Improved attribution of climate forcing to emissions. *Science*, v. 326, p. 716-718, 2009.

SILVA, T. N.; CAMPOS, L. M. de S. Avaliação da produção e qualidade do gás de aterro para energia no aterro sanitário dos Bandeirantes-SP. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 13, n. 1, p. 88-96, 2008.

TAKEGUCHI, T. et al. Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets. *Journal of Power Sources*, v. 112, n. 2, p. 588-595, 2002.

TANG, P. et al. Methane activation: the past and future. *Energy & Environmental Science*, v. 7, n. 8, p. 2580-2591, 2014.

TOLMASQUIM, M. T. Fontes renováveis de energia no Brasil. CENERGIA, COPPE-Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação em Engenharia, UFRJ-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

TREVOR, D. J.; COX, D. M.; KALDOR, A. Methane activation on unsupported platinum clusters. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, n. 10, p. 3742-3749, 1990.

THOMÉ, R. Manual de Direito Ambiental. 4. ed. Salvador: Juspodivm, 2014.

TONIOLO, J. C.; CARNEIRO, C. D. R. Processos geológicos de fixação de carbono na Terra e aquecimento global. *Terrae Didatica*, v. 6, n. 1, p. 31-56, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. January. Guidance for data quality assessment: Practical methods for data analysis. USEPA, 1998.

VANZIN, E. et al. Procedimento para análise da viabilidade econômica do uso do biogás de aterro sanitário para a geração de energia elétrica: aplicação no aterro sanitário Santa Tecla. 2006.

VERMA, P. et al. Mechanism of oxidation of ethane to ethanol at iron (IV)-oxo sites in magnesium-diluted Fe₂ (dobdc). *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 17, p. 5770-5781, 2015.

VERYKIOS, X. E. Mechanistic aspects of the reaction of CO₂ reforming of methane over Rh/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 255, n. 1, p. 101-111, 2003.

WESTLAKE, K. Landfill microbiology. In: Proceedings of the International Conference: Landfill Gas: Energy and Environment. 1990.

WANG, S. et al. Kinetic aspect of CO₂ reforming of CH₄ on Ni (1 1 1): a density functional theory calculation. *Surface science*, v. 601, n. 5, p. 1271-1284, 2007.

WANG, B. et al. Advances in methane conversion processes. *Catalysis Today*, v. 285, p. 147-158, 2017.

WATWE, R. M. et al. Theoretical studies of stability and reactivity of CH_x species on Ni (111). *Journal of Catalysis*, v. 189, n. 1, p. 16-30, 2000.

WEI, J.; IGLESIAS, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 224, n. 2, p. 370-383, 2004.

WEI, J.; IGLESIAS, E. Mechanism and site requirements for activation and chemical conversion of methane on supported Pt clusters and turnover rate comparisons among noble metals. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 13, p. 4094-4103, 2004a.

WEI, J.; IGLESIAS, E. Reaction pathways and site requirements for the activation and chemical conversion of methane on Ru-based catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 22, p. 7253-7262, 2004b.

WEI, J.; IGLESIAS, E. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. *Journal of Catalysis*, v. 225, n. 1, p. 116-127, 2004c.

- WOERTINK, J. S. et al. A [Cu₂O] 2+ core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 106, n. 45, p. 18908-18913, 2009.
- WU, J. et al. La-promoted Na₂WO₄/Mn/SiO₂ catalysts for the oxidative conversion of methane simultaneously to ethylene and carbon monoxide. *Applied Catalysis A: General*, v. 323, p. 126-134, 2007.
- WUEBBLES, D. J.; HAYHOE, K. Atmospheric methane and global change. *Earth-Science Reviews*, v. 57, n. 3-4, p. 177-210, 2002.
- XAVIER, M. E. R.; KERR, A. S. A análise do efeito estufa em textos paradidáticos e periódicos jornalísticos. *Caderno Brasileiro de ensino de Física*, v. 21, n. 3, p. 325-349, 2004.
- YOKOKAWA, H. et al. Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability. *Journal of Power Sources*, v. 182, n. 2, p. 400-412, 2008.
- ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S. K. Direct conversion technologies of methane to methanol: an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 65, p. 250-261, 2016.
- ZANONI, M. et al. Methane emission by decomposition of flooded forest residues. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 19, n. 2, p. 173-179, 2015.
- ZHA, S. et al. GDC-based low-temperature SOFCs powered by hydrocarbon fuels. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 151, n. 8, p. A1128, 2004.
- ZHANG, A. et al. Improved light olefin yield from methyl bromide coupling over modified SAPO-34 molecular sieves. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 7, p. 2550-2555, 2011.
- ZHAO, X. et al. Conversion of landfill gas to liquid fuels through a TriFTS (tri-reforming and Fischer-Tropsch synthesis) process: a feasibility study. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 3, n. 2, p. 539-549, 2019.
- ZENG, Y.; L., Y. S. Oxygen permeation and oxidative coupling of methane in yttria doped bismuth oxide membrane reactor. *Journal of Catalysis*, v. 193, n. 1, p. 58-64, 2000.