Tiago Gonçalves Goto

**Estudo experimental do processo de oxidação
do ferro com vapor de água para a produção de
gás hidrogênio**

São Paulo

2016

Tiago Gonçalves Goto

Estudo experimental do processo de oxidação do ferro com vapor de água para a produção de gás hidrogênio

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração:
Engenharia Mecânica de Energia e Fluidos

Orientador:
Prof. Dr. José Roberto Simões Moreira

São Paulo

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Goto, Tiago Gonçalves

Estudo experimental do processo de oxidação do ferro com vapor de água para a produção de gás hidrogênio / T. G. Goto -- versão corr. -- São Paulo, 2016.

99 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1.Hidrogênio 2.Oxidação de ferro 3.Ciclos termoquímicos 4.Combustível solar I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

Este trabalho é dedicado a toda minha família.

Agradecimentos

Os agradecimentos principais são direcionados ao Prof. Dr. José Roberto Simões Moreira pela orientação e ao Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão pela ajuda e direcionamento deste trabalho. Ao técnico do SISEA Thyago Reynaldo e para os técnicos do PMT Lívio, Danilo, Rafael e Rubens pela ajuda. Aos colegas do laboratório LM²C² César, Lina Maria, Matheus e o estagiário Gustavo pela ajuda. Aos meus colegas e (Ex)-integrantes do laboratório SISEA Bruno, Eli, Erick, Beethoven, Adrienne, Bernardo e pelo apoio e dedicação. A todos amigos e colegas pelo apoio. Finalmente, agradeço à minha família, pelo apoio e a minha namorada Pamela Jordana pelo companheirismo e paciência. À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado para a realização desta pesquisa.

Resumo

Neste trabalho, foi estudado a oxidação do ferro com vapor d'água em forno elétrico, para a produção de gás hidrogênio. Partindo-se da revisão bibliográfica, escolheu-se o ferro devido suas propriedades e por apresentar um bom rendimento, além disso o ferro é um material barato e abundante. Na estudo experimental foi três experimentos diferentes. No primeiro, o ferro foi oxidado em forno elétrico em temperaturas de 600 a 1000°C, variando a cada 100°C, e tempo fixado em 3 horas. Na segunda série de experimento, foi fixado a temperatura em 800°C e variou a duração do processo de oxidação de 1 a 4 horas, com variação de 1 hora. E na terceira série de experimentos foi realizado a análise termogravimétrica para avaliação da cinética química do processo de oxidação. Os resultados dos experimentos indicaram a produção de gás hidrogênio em quantidades maiores em temperatura de 1000°C. Além disso foi possível observar que a taxa de oxidação do ferro é maior durante a primeira hora de ensaio. A estimativa de hidrogênio produzido é de $0,9549 \text{ g/min} - \text{m}^2$ em oxidação a 1000°C. Já nos resultados da termogravimetria foi obtido a energia de ativação de 147 kJ/mol .

Palavras-chaves: Hidrogênio, Oxidação de ferro, Ciclos termoquímicos, Combustível solar.

Abstract

In this work was studied the oxidation of iron by steam in the electric furnace to produce hydrogen. The first step was the literature review and iron oxide was chose to be oxidized, due to its characteristics and good yield. Furthermore, the iron is a cheap and abundant in the earth. In the experimental studies was conducted three different experiments. The First one, the iron was oxidized in the electric furnace in the temperature range of 600 - 1000°C with a variation of 100°C and the oxidation time was fixed in 3 hours. The second experiment was conducted with fixed temperature of 800°C and varied the oxidation time, the range of time was from 1 to 4 hours with a variation of 1 hour. The third experiment was the thermogravimetric analysis to study the chemical kinetics, with three different temperature, 600, 800 and 1000°C. The result of studies showed that a high temperature the hydrogen production increased and decreased with low temperature. Furthermore, the high oxidation rate was observed in the first hour of the experiment. The hydrogen production was estimated in $0.9549 \text{ g/min} - \text{m}^2$ at 1000°C. Another result was the activation energy $E_a = 147 \text{ kJ/mol}$.

Key-words: hydrogen, Iron oxidation, Thermochemical cycle, Solar fuel.

Lista de figuras

Figura 2.1 –	<i>Rotas termoquímicas. (Steinfeld, 2005)</i>	16
Figura 2.2 –	<i>Diagrama com o esquema do processo de craqueamento solar. (Steinfeld, 2005)</i>	17
Figura 2.3 –	<i>Diagrama com o esquema do processo de Reforma-vapor e gaseificação. (Steinfeld, 2005)</i>	18
Figura 2.4 –	<i>Fluxograma dos ciclos termoquímicos.</i>	21
Figura 2.5 –	<i>Ciclo do par redox FeO. (Steinfeld et al., 1999)</i>	31
Figura 2.6 –	<i>Diagrama com o esquema do arranjo experimental em escala laboratorial do ciclo Fe_3O_4/FeO. Charvin et al. (2007)</i>	34
Figura 2.7 –	<i>Diagrama com esquema do arranjo experimental em escala laboratorial do ciclo Fe_3O_4/FeO. Adaptado de Kodama e Gokon (2007).</i>	35
Figura 2.8 –	<i>Esquema do aparato experimental da etapa de redução. (Palumbo et al., 1998)</i>	37
Figura 2.9 –	<i>Arranjo experimental da etapa de oxidação do ciclo ZnO/Zn. (Melchior, 2009)</i>	38
Figura 2.10 –	<i>Diagrama do ciclo combinado de craqueamento de CH_4 e metalúrgico do par redox SnO_2/Sn. Adaptado de Leveïque e Abanades (2014)</i>	40
Figura 2.11 –	<i>Óxido de cério em formato de disco com estrutura porosa utilizada em cavidade. (Furler et al., 2012)</i>	42
Figura 2.12 –	<i>Esquema de reator de duas câmaras para a produção de hidrogênio e monóxido de carbono. (Milshtein et al., 2013)</i>	43
Figura 2.13 –	<i>Diagrama do processo proposto por Hacker (2003).</i>	48
Figura 2.14 –	<i>Diagrama do arranjo experimental utilizados por Stehle et al. (2011) no estudo de oxidação do ferro.</i>	49
Figura 3.1 –	<i>Diagrama Fe-O. Adaptado de ASM (2003)</i>	51
Figura 3.2 –	<i>Foto das camadas de óxidos (Fontana, 1987).</i>	52
Figura 3.3 –	<i>Esquema da formação da camada de óxido no processo de oxidação por gases. (Adaptado de ASM (2003))</i>	53
Figura 3.4 –	<i>Diagrama de equilíbrio $Fe - H_2 - H_2O$ de acordo com a concentração de vapor de água. (Adaptado de Svoboda et al. (2007)).</i>	54
Figura 3.5 –	<i>Modelos simplificados da cinética do processo de oxidação.</i>	57
Figura 4.1 –	<i>Fotografia da amostra de ferro em formato de chapa utilizado na oxidação.</i>	59
Figura 4.2 –	<i>Fotografia da palha de aço utilizado como amostra no experimento de oxidação.</i>	60
Figura 4.3 –	<i>Diagrama do experimento.</i>	61

Figura 4.4 –	<i>Fotografias da adaptação da tampa dos tubos para vedação.</i>	61
Figura 4.5 –	<i>Diagrama do gerador de vapor.</i>	62
Figura 4.6 –	<i>Esquema do experimento para o estudo da cinética química.</i>	63
Figura 4.7 –	<i>Fotografia dos equipamentos utilizados.</i>	64
Figura 5.1 –	<i>Amostra após o processo de oxidação por 3 horas em diferentes temperaturas.</i>	68
Figura 5.2 –	<i>Variação da massa por área em relação ao tempo na temperatura de 600° C.</i>	70
Figura 5.3 –	<i>Variação de massa por área em relação ao tempo na temperatura de 800° C.</i>	70
Figura 5.4 –	<i>Variação da massa por área em relação ao tempo na temperatura de 1000° C.</i>	71
Figura 5.5 –	<i>Fotografia das amostra do ensaio de termogavimetria.</i>	71
Figura 5.6 –	<i>Palha de aço utilizada nos teste do forno.</i>	73
Figura 5.7 –	<i>Imagem obtida no MEV da amostra de 600° C.</i>	76
Figura 5.8 –	<i>EDS das duas camadas de óxidos da amostra de 600° C.</i>	77
Figura 5.9 –	<i>Espectroscopia de Raman da amostra oxidada a 600° C por 3 horas.</i>	77
Figura 5.10 –	<i>Imagem obtido com o MEV da amostra oxidada a 1000° C.</i>	78
Figura 5.11 –	<i>EDS da camada do óxido da amostra oxidada a 1000° C por 3 horas</i>	79
Figura 5.12 –	<i>Espectro de Raman da amostra oxidada a 1000° C por 3 horas.</i>	79
Figura 5.13 –	<i>Imagem da camada de óxido no MEV da amostra oxidada a 800° C por 1 hora.</i>	80
Figura 5.14 –	<i>EDS da camada de óxido da amostra oxidada a 800° C e por 1 hora.</i>	80
Figura 5.15 –	<i>Espectro de Raman da amostra oxidada a 800° C por 1 hora.</i>	81
Figura 5.16 –	<i>Imagem da camada de óxido obtida por MEV da amostra de 800° C por 4 horas.</i>	82
Figura 5.17 –	<i>EDS da camada de óxido da amostra oxidada a 800 ° C por 4 horas.</i>	82
Figura 5.18 –	<i>Espectro de Raman da amostra oxidada a 800 ° C por 4 horas.</i>	83
Figura 5.19 –	<i>Imagens das camadas de óxido obtidas com microscópio óptico.</i>	84
Figura 5.20 –	<i>Comparação do modelo cinético com dados do experimento da amostra oxidada a 600° C.</i>	86
Figura 5.21 –	<i>Comparação do modelo cinético com dados do experimento da amostra oxidada a 800° C.</i>	86
Figura 5.22 –	<i>Comparação do modelo cinético linear (eq. 3.9) com dados do experimento da amostra oxidada a 1000° C.</i>	87
Figura 5.23 –	<i>Curva $\ln(k) \times 1/T$ da amostra do ensaio de TGA.</i>	88
Figura A.1 –	<i>Espectro de magnetita utilizado como referência.</i>	98
Figura A.2 –	<i>Espectro de Raman da hematita utilizado como referência.</i>	99

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – <i>Tabela de resumo com características, vantagens e desvantagem dos pares redox. Adaptado de Abanades et al. (2006), Stamatiou (2012) e Nigro (2015)</i>	23
Tabela 2.2 – <i>Principais ciclos para a utilização com energia nuclear. (Adaptado de Simões-Moreira et al. (2016))</i>	44
Tabela 2.3 – <i>Composição do minérios de ferro.</i>	47
Tabela 3.1 – <i>Propriedades termodinâmicas para a reação da eq. 3.1</i>	55
Tabela 3.2 – <i>Propriedades termodinâmicas para a reação da eq. 3.2</i>	55
Tabela 3.3 – <i>Propriedades termodinâmicas para a reação da eq. 3.3</i>	56
Tabela 5.1 – <i>Resultados obtidos com o experimento da variação da temperatura e tempo fixo em 3 horas.</i>	66
Tabela 5.2 – <i>Resultados obtidos com o experimento da variação do periodo de oxidação.</i>	67
Tabela 5.3 – <i>Dados das amostras utilizada no ensaio de TGA.</i>	69
Tabela 5.4 – <i>Resultados obtidos com o experimento da variação da temperatura e tempo fixo em 3 horas.</i>	72
Tabela 5.5 – <i>Resultados obtidos com o experimento da variação do tempo de oxidação. ($T= 800^{\circ}C$)</i>	73
Tabela 5.6 – <i>Resultados obtidos da camada de óxido com o experimento da variação da temperatura.</i>	74
Tabela 5.7 – <i>Resultados obtidos com o experimento da variação do periodo de oxidação. ($T= 800^{\circ}C$)</i>	74

Lista de abreviaturas e siglas

EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
SIR	Sponge Iron Reactor
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
TGA	Análise Termogravimétrica

Lista de símbolos

A	Área [cm^2]
A	Constante [-]
A_0	Fator de frequência ou pré-exponencial [$\frac{g}{cm^2s}$]
C	Constante [-]
E	Energia de ativação [$\frac{J}{mol}$]
$\bar{G}_f^\circ$	Energia Livre de Gibbs [$\frac{kJ}{mol}$]
$\bar{h}_f^\circ$	Entalpia [$\frac{kJ}{mol}$]
k	Constante de velocidade da reação [$\frac{g}{cm^2s}$]
k_e	Constante de velocidade logarítmica [$\frac{g}{cm^2s}$]
k_l	Constante de velocidade linear [$\frac{g}{cm^2s}$]
k_p	Constante de velocidade parabólico [$(\frac{g}{cm^2s})^2$]
K_r	Constante de equilíbrio [-]
$\dot{m}_{H_2O}$	Vazão mássica de água [$\frac{g}{min}$]
m	Massa [g]
$\dot{Q}_{N_2}$	Vazão volumétrica de Nitrogênio [$\frac{m^3}{h}$]
R	Constante universal dos gases [$\frac{J}{molK}$]
T	Temperatura [$^\circ C$]
t	tempo [s]
w	umidade absoluta [-]
w	Variação de massa por área [$\frac{g}{cm^2}$]

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Produção de hidrogênio com energia solar	16
2.1.1	Craqueamento, gaseificação e reforma a vapor	16
2.1.2	Termólise e ciclos termoquímicos	17
2.1.2.1	Ciclos baseado no par redox Fe_3O_4/FeO	29
2.1.2.2	Ciclos baseados no par redox ZnO/Zn	36
2.1.2.3	Ciclos baseado no par redox SnO/Sn	38
2.1.2.4	Ciclos baseado no par redox CeO_2/Ce_2O_3	41
2.1.2.5	Ciclos baseado no par redox W/WO_3	42
2.2	Produção de hidrogênio por outras fontes e processos	43
2.2.0.1	Energia nuclear e ciclos termoquímicos	43
2.2.1	Processo de reação ferro-vapor	44
2.2.1.1	Estudos relacionados a melhoria nas características do óxido de ferro	45
2.2.1.2	Estudos relacionados aos processos de redução e oxidação	46
3	PROCESSO DE OXIDAÇÃO DO FERRO E A ANÁLISE TERMO- DINÂMICA	50
3.1	Análise termodinâmica e cinética química	53
4	MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1	Amostras	59
4.2	Arranjo experimental	60
4.2.1	Ensaio de oxidação	60
4.2.1.1	Procedimentos de ensaio	62
4.2.2	Ensaio de termogravimetria	63
4.2.2.1	Procedimentos de ensaio	65
4.3	Caracterização metalográfica das amostras	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1	Resultados dos Ensaio de oxidação	66
5.1.1	Resultados dos ensaios de termogravimetria	69
5.2	Análise dos resultados	72
5.3	Análise e caracterização da camada de óxido	75

5.4	Análise da cinética química	85
6	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	89
6.1	Trabalhos futuros	89
	REFERÊNCIAS	91
	ANEXOS	96
	ANEXO A – ESPECTRO DE RAMAN DOS MINERAIS	97

1 Introdução

O crescimento populacional aliado ao desenvolvimento do país resultou em um considerável aumento no consumo de energia, impulsionando a demanda desta, principalmente no que diz respeito às fontes de energia renováveis. Além disso, acontecimento recente como a longa estiagem, criou uma condição hidrológica desfavorável à geração de energia elétrica (EPE, 2014), demonstrando a necessidade de uma maior diversificação da matriz energética brasileira.

Dentre as energias renováveis, a energia solar vem se destacando no cenário internacional como alternativa promissora para substituir as fontes fósseis. Apesar da energia solar ser a fonte de energia mais abundante na Terra, sua presença na matriz energética mundial é muito pequena em relação a outras fontes. Uma das dificuldades da utilização em grande escala da energia solar é sua intermitência, sendo necessário utilizar tecnologias de armazenamento.

Existem diversas propostas de tecnologias para armazenamento da energia, dentre elas o hidrogênio, este possuindo todas as características de um combustível. Além disso, é encontrado em grande abundância na Terra, o que o torna um forte candidato para substituir os combustíveis fósseis, e é uma boa alternativa para armazenamento. Uma das dificuldades da utilização do hidrogênio é que, apesar de ser abundante na Terra, é encontrado combinado com outras moléculas como a água, H_2O , e metano, CH_4 , e é muito raro encontrar a molécula de hidrogênio na forma molecular, H_2 .

Uma rota promissora para a produção de gás hidrogênio utilizando energia solar são as rotas termoquímicas com óxidos metálicos como catalisador para a dissociação da molécula de água. Esta rota geralmente possui duas etapas, uma endotérmica que consiste na redução do óxido metálico e a outra exotérmica que é a etapa de oxidação do metal por meio da dissociação da molécula da água, esses ciclos serão discutidos com maior detalhe nas próximas seções deste trabalho.

Dentre vários óxidos metálicos possíveis de serem utilizados como catalisador para a utilização em ciclos, os óxidos baseado em ferro como magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3) se destacam pela facilidade de ser adquiridos, seus baixos custos, boa produtividade e são estáveis. Além disso, o ciclo deste par redox é mais simples em relação ao ciclo de outros metais. O Ferro é encontrado na natureza em forma de óxidos e pode ser reduzido de diversas formas utilizando a energia solar. De forma que esta documentação investiga, de forma experimental, a redução desses compostos a fim de caracterizar as temperaturas envolvidas, bem como a cinética química.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral estudar o processo de oxidação do metal ferro com vapor de água para a produção de gás hidrogênio em nível laboratorial.

O presente estudo possui os seguintes objetivos específicos:

- Pesquisar na literatura o processo de oxidação de materiais metálicos para a produção de gás hidrogênio;
- Verificar experimentalmente a oxidação do metal em diferentes temperaturas e obter estimativa da produção de hidrogênio;
- Verificar experimentalmente a influência do tempo na oxidação e na produção de hidrogênio;
- Caracterizar quimicamente a camada de óxido formada na superfície ferrosa por meio da técnica de espectroscopia de Raman e microscópio eletrônico de varredura;
- Estudar a cinética química do processo de oxidação do ferro e obter a curva da fase temporal de oxidação e obter a velocidade de reação.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Produção de hidrogênio com energia solar

Steinfeld (2005) destaca cinco rotas termoquímicas para a produção de gás hidrogênio, conforme pode-se observar na figura 2.1. Nas rotas apresentadas, o gás hidrogênio é produzido a partir da água por meio da termólise e de ciclos termoquímicos. Enquanto a reforma a vapor solar, craqueamento e gaseificação solar são a decomposição de combustíveis fósseis como o gás natural, carvão e petróleo. Estas rotas termoquímicas solares são altamente endotérmicas, justificando a utilização da energia solar. Alguns desses processos são utilizados comercialmente com fontes de calor proveniente da combustão, o qual resulta em contaminação e uma redução do rendimento térmico associado às irreversibilidades.

Figura 2.1 – Rotas termoquímicas. (Steinfeld, 2005)

2.1.1 Craqueamento, gaseificação e reforma a vapor

As três rotas, craqueamento, gaseificação e reforma a vapor, indicadas na figura 2.1, são processos de descarbonização de combustíveis fósseis. Basicamente, o craqueamento é

a decomposição térmica de hidrocarbonetos e é apresentado pela reação simplificada da eq. 2.1 e pelo diagrama da figura 2.2. Este método possui a vantagem de remover ou dissociar o hidrocarboneto em apenas uma etapa, mas a perda de energia associada ao sequestro de carbono é a sua principal desvantagem. Sendo este processo indicado ao gás natural e hidrocarbonetos com a relação H_2/C elevada (Joshi et al., 2010).

Figura 2.2 – Diagrama com o esquema do processo de craqueamento solar. (Steinfeld, 2005)

O processo de gaseificação e reforma a vapor solar de hidrocarbonetos podem, de forma simplificada, serem apresentados pela reação química da eq. 2.2 (Steinfeld, 2005). E mais detalhes dos processos são apresentados pelo diagrama da figura 2.3. A desvantagem da reforma a vapor é a necessidade de etapas adicionais para a substituição do monóxido de carbono (CO) e a separação do gás carbônico (CO_2). Estes processos já são conhecidos e utilizados pelas indústrias comercialmente. A gaseificação é indicada para os combustíveis sólidos como carvão e sólidos carbonáceos, pois, no processo será convertido em combustível líquido (Joshi et al., 2010).

Ribas (2016) estudou o estado da arte e apresentou uma concepção de um reator solar para gaseificação de biomassa. Neste estudo realizou uma modelagem do reator proposto para diferentes biomassas e estudou a viabilidade da gaseificação para a produção do gás hidrogênio e gás síntese (syngas). As biomassas avaliadas na modelagem foram madeiras e resíduos sólidos urbano. Com os resultados concluiu-se que a gaseificação é tecnicamente viável, sendo necessárias mais pesquisas e desenvolvimentos.

2.1.2 Termólise e ciclos termoquímicos

Os ciclos termoquímicos metalúrgicos de decomposição da água produzem o gás hidrogênio por meio de uma série de etapas com reações químicas endotérmicas e exotérmicas, tendo como resultado final a reação da eq. 2.3, liberando os gases hidrogênio e

Figura 2.3 – Diagrama com o esquema do processo de Reforma-vapor e gaseificação. (Steinfeld, 2005)

oxigênio, e consumindo apenas água e energia.

O caminho mais fácil para a dissociação da molécula d'água em uma única etapa é conhecido como termólise. Neste processo é necessária temperatura acima de 2000°C , para obter uma dissociação razoável. Ainda são necessárias técnicas para separação dos gases hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) em alta temperatura, para evitar um ambiente explosivo (Steinfeld, 2005; Kodama; Gokon, 2007). Essas técnicas representam um grande desafio a ser solucionado, além de apresentar um custo muito elevado.

Para eliminar a necessidade de temperaturas elevadas e de técnicas de separação dos gases, foram propostos vários ciclos termoquímicos solar de decomposição da água em várias etapas. Os autores Funk e Reinstrom (1966) realizaram um estudo a procura de ciclos com temperatura de até 1100°C e com duas etapas, mas não encontraram nenhum. Análise termodinâmica conduzida por Abraham e Schreiner (1974 apud Kodama; Gokon, 2007), mostra que para operar com temperatura de até 727°C a quantidade mínima de etapas são três.

Os ciclos de duas etapas operam em temperaturas na ordem de 2000°C , segundo Nakamura (1977) e Steinfeld (2005), sendo necessária a utilização de energia solar con-

centrada em cavidade para alcançar esse nível de temperatura. As etapas dos ciclos são basicamente a redução do óxido metálico e a oxidação, também chamado de hidrólise, sendo uma reação endotérmica e exotérmica, respectivamente. Nakamura (1977) classificou, em seu trabalho, as reações de duas etapas simples em três tipos de reação:

Tipo óxido:

Tipo: Hidreto:

E o tipo Hidróxido:

Os ciclos de três etapas ou mais operam com temperaturas mais moderadas. Geralmente a temperatura máxima dos ciclos está na faixa de 750 a 850°C, isso para que seja possível a utilização da energia nuclear como fonte de calor, de acordo com Dincer e Joshi (2013) e Abanades e Flamant (2006).

Silva (1991) apresentou as reações químicas generalizadas de três e quatro etapas. Estes ciclos utilizam etapas intermediárias com um outro elemento exercendo a função de catalisador. Da mesma forma que o ciclo de duas etapas, estes ciclos possuem etapas de redução e oxidação como apresentado nas equações a seguir:

Processos de 3 etapas:

ou

Ciclos de 4 etapas:

Nos ciclos, uma das etapas é uma reação endotérmica que é a etapa de redução, onde o óxido metálico é reduzido ao metal puro, M, ou a um óxido metálico de valência menor M_{x-y} , produzindo O_2 como mostrado na eq. 2.20. Em ciclos de mais de duas etapas, esse processo de redução é realizado em várias etapas diferentes. Já em outra etapa, o metal puro (ou óxido metálico) produzido nas etapas anteriores reage com um fluxo de massa de vapor de água, liberando o gás hidrogênio e produzindo o óxido metálico para que seja reduzido novamente. A reação dessa etapa é apresentada na eq. 2.21 e o diagrama do ciclo na Figura 2.4. Como pode-se observar, a liberação do gás oxigênio (O_2) e do gás hidrogênio (H_2) acontece em etapas distintas, assim não ocorrendo a mistura, eliminando a necessidade de separação de gases e consequentemente o risco de explosão.

Em geral quanto maior a quantidade de etapas menor a temperatura das reações químicas, mais aumenta a complexidade do ciclo e seus custos. Outra desvantagem é a redução da eficiência global do processo, devido a ineficiência associada à transferência de calor e separação dos produtos em cada etapa. Além disso, quanto menor a quantidade de etapas, maior será a facilidade de reciclagem do material (Abanades et al., 2006; Silva, 1991).

As pesquisas de produção de hidrogênio por decomposição termoquímica da água por ciclos metalúrgicos surgiram com a crise do petróleo, na década de 70, persistindo até

Figura 2.4 – Fluxograma dos ciclos termoquímicos.

o começo da década seguinte, quando, surgiu uma preocupação com a dependência do petróleo. Segundo Abanades et al. (2006), a maior parte das pesquisas foram desenvolvidas e continuadas no Japão. No decorrer dos anos foram propostas algumas centenas de ciclos, mas poucos foram estudados com mais detalhes e experimentalmente. Alguns autores elaboraram critérios e selecionaram ciclos promissores de acordo com os critérios.

Carty et al. (1981 apud Kodama; Gokon, 2007) estudou experimentalmente em laboratórios e publicou seus resultados e análises da viabilidade do processo de 200 ciclos. Desses, 11 ciclos demonstraram ser promissores.

McQuillan et al. (2004 apud Kodama; Gokon, 2007) estudou 202 ciclos em dois estágios. Na primeira análise, elaborou 16 critérios relacionados ao custo, risco de desenvolvimento e risco ambiental, tendo selecionando 50 ciclos. Já no segundo estágio, analisou a eficiência termodinâmica dos ciclos selecionados, o que resultou na seleção de 14 ciclos promissores, os quais foram agrupados em 5 famílias de acordo com a semelhança química. As famílias são: óxido metálico volátil, óxido metálico não volátil, sulfato metálico, ciclo enxofre-iodo e outros ciclos de interesse.

Em seu trabalho Abanades et al. (2006) realizou uma ampla pesquisa e construiu um banco de dados com 280 ciclos. A partir do banco de dados, foram elaborados alguns critérios e selecionaram 30 ciclos favoráveis à utilização de energia solar concentrada, usando tecnologia de cavidade.

Kodama e Gokon (2007) realizaram análises termodinâmicas em ciclos promissores como o par redox $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ e em outros pares redox: $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$,

$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$, ZnO/Zn , $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}$, SnO_2/Sn . Nesta análise, Kodama e Gokon (2007) concluíram que os pares redox $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ possuem temperaturas da etapa de redução menor que do par redox $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$. Mas a análise termodinâmica demonstrou que eles não são capazes de produzir hidrogênio em volume significativo na faixa de temperatura de 100 a 1227°C.

Estudos mais detalhados foram elaborados por Lundberg (1993), nestes estudos foram avaliados os ciclos: $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$. Nos dois primeiros ciclos, a redução térmica ocorre em temperaturas de 1537 e 902 °C respectivamente, que são inferiores ao ciclo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$. Entretanto, na etapa de oxidação, o rendimento apresentou valores muito baixos, sendo inviável economicamente. O ciclo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ apresentou um bom rendimento na produção de H_2 , mas, a temperatura na etapa de redução térmica apresentou um valor muito elevado, em torno de 3327°C, o que dificulta a sua implementação.

Como já mencionado anteriormente, vários autores como Abanades et al. (2006), Stamatiou (2012) e Nigro (2015) apresentaram características, vantagens e desvantagens de pares redox promissores de acordo com seus critérios. A partir desses trabalhos, elaborou-se a tabela 2.1 com pares redox possíveis de serem utilizados com energia solar concentrada, mais detalhes serão discutidos nas subseções seguintes. As duas colunas informam o nome do par redox e sua equação da reação; seguido pela coluna, em que está indicada a temperatura ideal da reação; as vantagens e desvantagens são apresentadas na duas colunas subsequentes; finalmente a última coluna indica a referência bibliográfica correspondente.

Tabela 2.1 – Tabela de resumo com características, vantagens e desvantagem dos pares redox. Adaptado de Abanades et al. (2006), Stamatou (2012) e Nigro (2015)

Nome do ciclo	Reações químicas	Temperatura	Vantagem	Desvantagens	Referência bibliográfico
Par de ferro Fe_3O_4/FeO	$Fe_3O_4 \longrightarrow 3FeO + \frac{1}{2}O_2$ $3FeO + H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + H_2$	2300°C 400°C	Produção de hidrogênio relativamente alta e processos simples; pode-se evitar as reações de recombinação com o resfriamento em ambiente inerte.	Maior temperatura para etapa de redução; rápido desgaste das partículas ao longo de vários ciclos; sin-terização e fusão severas durante a decomposição térmica do Fe_3O_4 ; é necessário a moagem ou granulacão para obtenção de taxas razoáveis de conversão para hidrólise de FeO .	Nakamura (1977), Sibieude et al. (1982) e Steinfeld et al. (1999).

Continua na próxima página

Tabela 2.1 – Tabela de resumo com características, vantagens e desvantagem dos pares redox. Adaptado de Abanades et al. (2006), Stamatiou (2012) e Nigro (2015). Continuação da página anterior

Nome do ciclo	Reações químicas	Temperatura	Vantagem	Desvantagens	Referência bibliográfico
Par de Zinco ZnO/Zn	$ZnO \longrightarrow Zn + \frac{1}{2}O_2$ $Zn + H_2O \longrightarrow H_2 + ZnO$	2000°C 1100°C	Potencial alta eficiência exergética de conversão.	Relativa alta temperatura para dissociação térmica; é preciso de rápido resfriamento para evitar a recombinação do Zn com oxigênio; é necessário técnicas de separação do Zn e oxigênio eficiente; limitada taxa de reação de oxidação graças à formação da camada de ZnO sólido.	Palumbo et al. (1998), Steinfeld (2002) e Weidenkaff et al. (2000)

Continua na próxima página

Tabela 2.1 – Tabela de resumo com características, vantagens e desvantagem dos pares redox. Adaptado de Abanades et al. (2006), Stamatou (2012) e Nigro (2015). Continuação da página anterior

Nome do ciclo	Reações químicas	Temperatura	Vantagem	Desvantagens	Referência bibliográfico
Par de esta- nho SnO_2/SnO	$SnO_2 \longrightarrow Sn + O_2$ $Sn + 2H_2O \longrightarrow SnO_2 + 2H_2$	1600°C 550°C	Relativa baixa temperatura de redução; alta taxa de conversão química (e menos dependente da taxa de resfriamento que o ZnO); não há vaporização de SnO_2 durante a redução; rápida cinética de reação (não há fenômenos de passivação ocorrendo na superfície de nano partículas).	Baixo calor exotérmico (-49 kJ/mol a 500°C) que desfavorece auto aquecimento da reação; reação oposta inibe o processo de oxidação a baixas temperaturas. Cinética química na oxidação mais lenta do que par redox Zn.	Abanades et al. (2008)

Continua na próxima página

Tabela 2.1 – Tabela de resumo com características, vantagens e desvantagem dos pares redox. Adaptado de Abanades et al. (2006), Stamatou (2012) e Nigro (2015). Continuação da página anterior

Nome do ciclo	Reações químicas	Temperatura	Vantagem	Desvantagens	Referência bibliográfico
Par de Cério CeO/Ce_3O_4	$2CeO_{2(s)} \longrightarrow Ce_2O_{3(s)} + \frac{1}{2}O_2$ $Ce_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2CeO_2 + H_2$	2000°C 400-600°C	Sem reação reversa durante o resfriamento dos produtos; Reatividade alta do Ce_2O_3 com vapor de água, resultando em altas taxas de produção de hidrogênio; pode ser usado em produção no local de demanda de H_2 sob demanda; evita complicações associadas a transportes longos e armazenamento de H_2 .	Alta temperatura necessária para redução de óxido de Ce(IV) para Ce(III); redução não observada a pressões mais altas; vaporização parcial de CeO_2 durante redução.	Furler et al. (2012), Abanades e Flamant (2006) e Scheffe e Steinfeld (2014)

Continua na próxima página

Tabela 2.1 – Tabela de resumo com características, vantagens e desvantagem dos pares redox. Adaptado de Abanades et al. (2006), Stamatou (2012) e Nigro (2015). Continuação da página anterior

Nome do ciclo	Reações químicas	Temperatura	Vantagem	Desvantagens	Referência bibliográfico
Par de Tungstênio W/WO_3	$WO_{3(s)} \longrightarrow W_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ Oxidação com H_2O $W_{(s)} + 3H_2O_{(g)} \longrightarrow WO_{3(s)} + 3H_{2(g)}$ Oxidação com $CO_{2(g)}$ $W_{(s)} + 3CO_{2(g)} \longrightarrow WO_{3(s)} + 3CO_{(g)}$	900°C 700°C 800°C	Relativa baixa temperatura de redução; sem reação reversa durante o resfriamento dos produtos; maior produtividade comparada com outros pares redox.	Volatilização do tungstênio e dados sobre o comportamento físico-químico da reação foram desenvolvidos apenas em caráter teórico necessitando de mais estudos em laboratório.	Milshtein et al. (2013)
Estanho e CO_2 $SnO_{2(s)}/Sn$	$SnO_{2(s)} + 2C \longrightarrow Sn_{(s)} + 2CO_{(g)}$ $Sn_{(s)} + \alpha CO_2 + (2 - \alpha)H_2O \longrightarrow$ $SnO_{2(s)} + \alpha CO + (2 - \alpha)H_{2(g)}$	641°C < 1200°C	Menor temperatura na etapa de redução diminuindo as perdas por radiação na abertura da cavidade,	Baixa produção de combustível e menor abundância do material em comparação ao Zn; pode ocorrer traços de contaminação no pó de estanho.	Leveïque e Abanades (2014)

Continua na próxima página

Tabela 2.1 – *Tabela de resumo com características, vantagens e desvantagem dos pares redox. Adaptado de Abanades et al. (2006), Stamatou (2012) e Nigro (2015).* Continuação da página anterior

Nome do ciclo	Reações químicas	Temperatura	Vantagem	Desvantagens	Referência bibliográfico
Cério e CO_2	$CeO_2 \longrightarrow CeO_{2-\delta} + \frac{1}{2}\delta O_2$ $CeO_{2-\delta} + \delta CO_2 \longrightarrow CeO_2 + \delta CO$	$1500^\circ C$ $<1400^\circ C$	Temperatura moderada, e pouca vaporização parcial de CeO_2 durante redução. É reciclável suportando 500 ciclo.	baixo rendimento se comparado a outros pares redox, rendimento em torno de 20%.	Furler et al. (2012)

2.1.2.1 Ciclos baseado no par redox Fe_3O_4/FeO

Este ciclo foi proposto originalmente por Nakamura (1977), estudado experimentalmente por Sibieude et al. (1982) e apresentado nas reações químicas das eqs. 2.22 e 2.23. A primeira etapa da reação é a redução e ocorre em alta temperatura em torno de 2300°C. A segunda etapa é a de oxidação, ocorre em torno de 400°C e é um processo exotérmico, o calor liberado pela reação é suficiente para manter a reação química. Sendo necessário energia, apenas, para elevar a temperatura do material até a temperatura de reação (Nakamura, 1977).

Sibieude et al. (1982) estudaram o ciclo experimentalmente, em um simulador solar de 2 kW, e observaram a necessidade do resfriamento do produto da etapa de redução para evitar a reoxidação. Este processo introduz irreversibilidades e é um fator de complexidade para produção em larga escala (Tamaura et al., 1999).

Outros autores também estudaram o ciclo em laboratório e concluíram que na etapa de redução é necessário manter uma atmosfera inerte controlada sem a presença do gás oxigênio (O_2) durante o resfriamento para evitar a reoxidação. O óxido wustita (FeO) é metaestável e ocorre a decomposição do óxido wustita (FeO) para a magnetita (Fe_3O_4) e ferro em temperaturas abaixo de 570°C, sendo necessário o resfriamento rápido para obter o óxido wustita.

A influência da substituição parcial do ferro por outros elementos na etapa de redução foram estudados por vários autores. Ehrensberger et al. (1995) estudaram a mistura de Fe_3O_4 com Mn formando a mistura $(Fe_{1-x}Mn_x)_{1-y}O$, onde, y é o desvio da estequiometria e pode variar entre 0,043 a 0,175 na temperatura de 1000°C. Nesse estudo analisaram a influência da variação do índice x na mistura de óxido na etapa de oxidação, a variação estudada foram 0, 0,1 e 0,3. Com o estudo experimental concluíram que é possível produzir H_2 quando o índice x for menor do que 3, e a reação ocorre em temperaturas na faixa de 500 a 800 °C. Também foi observado que não há diminuição da quantidade de H_2 produzido em comparação ao $Fe_{0.92}O$, em contrapartida, o tempo de reação quase dobrou.

Tamaura et al. (1995) estudaram as etapas de redução e oxidação de ciclos baseados em ferritas, com os elementos Ni e Mn, em um simulador solar. Essas reações químicas são apresentadas nas eqs. 2.24 e 2.25 e foram estudadas em temperaturas próximas de 800°C. Apesar da reação química ocorrer em baixa temperatura, esse ciclo apresentou

uma produção do gás hidrogênio (H_2) limitada.

Steinfeld et al. (1999) elaboraram um estudo em que realizaram simulações numéricas do ciclo, as simulações foram repetidas variando alguns parâmetros como temperatura, proporção de ar no reator e um caso em que ocorre 100% da reação química. Foram estudadas três proporções de ar/FeO com os seguintes valores: 0, 1 e 10. Para cada proporção, analisaram-se quatro temperaturas diferentes: 1627, 1827, 2027 e 2227°C. E para o caso ideal, o qual ocorre a conversão completa do Fe para o Fe_3O_4 , a temperatura analisada foi de 2027°C e o reator com o ambiente inerte. Na figura 2.5 apresentamos o diagrama com o esquema do ciclo analisado e simulado por Steinfeld et al. (1999). As reações químicas deste ciclo estudado são apresentadas na eqs. 2.22 e 2.23.

Os resultados das simulações numéricas demonstraram que com maior temperatura e proporção de ar resultam em taxas de conversão química com valores mais elevadas, na etapa de redução. Porém, com maior presença de ar, o consumo de energia solar aumenta com o aquecimento do ar. Outros resultados do estudo foi que a eficiência deste par redox está relacionada diretamente à recuperação de calor no processo de resfriamento após a redução. A eficiência energética obtida na simulação foram de 20 a 25%, e se considerar que há uma recuperação do calor na etapa de resfriamento a eficiência alcança a faixa de 50,7 a 62,5%.

No mesmo artigo Steinfeld et al. (1999) sugeriu que é possível substituir uma parte do Fe_3O_4 por outro elemento como Mn, Co ou Mg para formar uma mistura de óxido metálico $(Fe_{1-x}M_x)_3O_4$, sendo que essas misturas poderiam reduzir a temperatura da etapa de redução térmica e continuar a ser capaz de dissociar a água. Mas, como reportado por Ehrensberger et al. (1995), a reação química da etapa de oxidação para o $(Fe_{1-x}Mn_x)_{1-y}O$ é muito lenta, o que levou Steinfeld et al. (1999), a preferir o par redox Fe_3O_4 .

Análise termodinâmica das misturas de óxidos metálicos foram realizado por Miller et al. (2006 apud Kodama; Gokon, 2007). Os óxidos metálicos estudados foram óxido de ferro ou ferrites e MFe_3O_4 , onde M é o outro elemento metálico, e os elementos utilizados foram Co, Ni ou Zn. Os resultados demonstraram que essas misturas de óxidos metálicos são mais favoráveis termodinamicamente em comparação ao ferro puro. Entre as misturas analisadas, a mistura de Fe_3O_4 com Ni é o mais favorável para a etapa de redução e para a oxidação.

Estudos experimentais para o par redox Fe_3O_4/FeO também foram realizados por Charvin et al. (2007), analisaram a quantidade de hidrogênio produzido em razão do

Figura 2.5 – Ciclo do par redox FeO . (Steinfeld et al., 1999)

tempo para estudar a cinética química. Neste mesmo estudo observou a influência da temperatura e do tamanho da partícula na etapa de oxidação. A redução se deu a partir da hematita (Fe_2O_3) até obter FeO , essa reação ocorre por meio de uma outra reação intermediária como mostrado nas reações químicas das eqs. 2.28 e 2.29. Após a oxidação foi obtido óxido Fe_3O_4 , pois, não é mais possível obter Fe_2O_3 .

A redução é um processo complexo e o produto final não será o óxido wustita puro (FeO), e sim uma mistura não estequiométrica $Fe_{1-y}O$ (Charvin et al., 2007). Nos resultados da etapa de oxidação verificou-se que a taxa de reação decresce com o tempo em razão da formação de uma camada de óxido de baixa permeabilidade, o que dificulta a reação. No entanto, os resultados da reação de oxidação apresentou uma taxa de conversão química com valores superiores a 50% no par redox Fe_3O_4/FeO (Charvin et al., 2007).

Para o processo de oxidação apresentar um bom rendimento, Charvin et al. (2007) concluiu que o diâmetro da partícula é um parâmetro chave, e que as partículas menores apresentam vantagens, como a sua elevada área de superfície específica que aumenta a cinética química e a troca de calor e massa.

O par redox Fe_3O_4/FeO também foi estudado como uma rota para a produção de combustível solar, utilizando os ciclos termoquímicos solar por Abanades e Villafan-Vidales (2011). Este ciclo consiste em converter o gás carbônico (CO_2) e o vapor de água (H_2O) em gás síntese (syngas) pela oxidação do ferro e, posteriormente, utilizando uma etapa adicional, o gás síntese é convertido em metanol ou gasolina. O foco do estudo realizado foi a etapa de oxidação do óxido wustita (FeO) para a produção do gás síntese $xCO + (2x + 1)H_2$. A reação química desta etapa de oxidação é apresentado na eq. 2.30.

Os estudos experimentais do processo de oxidação do óxido wustita (FeO) pelo gás carbônico e vapor de água foram realizados em diferentes condições no simulador solar, a faixa de temperatura do experimento foi entre $600^\circ C$ e $800^\circ C$. Os resultados apresentaram uma conversão de wustita em torno de 80 % na decomposição do vapor de água e gás carbônico simultaneamente contra 70% do processo separado. Também foi observado que o vapor de água é mais favorável à decomposição em relação ao gás carbônico, e que a quantidade de monóxido de carbono (CO) produzido não ultrapassa 20%. Sendo que o produto final é uma mistura com proporção de $H_2:CO$ em torno de 4:1. Estes resultados sugerem que há uma necessidade de mais estudo sobre a influência da quantidade de H_2O/CO_2 na alimentação do reator e da temperatura sobre o ciclo. Com esse gás síntese produzido na oxidação é possível utilizar algumas técnicas conhecidas como a Fisher-Tropsch para produzir hidrocarbonetos (Abanades; Villafan-Vidales, 2011), este processo é descrito na reação química da eq. 2.31.

Estudos mais recentes relacionado ao par redox Fe_3O_4/FeO , foram realizados por Fernández-Saavedra et al. (2014). Eles estudaram experimentalmente o ciclo termoquímico de duas etapas com uma mistura de óxido de $NiFe_2O_4$. Foi estudado a cinética química e

comparou os resultados com estudos teóricos de reação química não catalítica gás-sólido. Este par redox baseado em ferro apresenta uma boa relação entre gás hidrogênio produzido pela massa de óxido, além disso, por ser um óxido metálico não volátil, o equipamento para a produção em escala ou em experimentos no laboratório são mais simples em relação aos metais voláteis. Mas possui a desvantagem da necessidade de alta temperatura na etapa de redução e o desgaste excessivo das partículas ao longo de vários ciclos.

Uma variação do ciclo termoquímico solar foi estudado por Goto et al. (2015). Neste estudo foi realizado uma análise termodinâmica de um ciclo com a etapa de redução carbotérmica usando a energia solar como fonte térmica. Nesta etapa o óxido de ferro é reduzido diretamente para o ferro (Fe) como apresentado na eq. 2.32, o carbono (C) da reação química pode ser carvão vegetal ou qualquer outro material carbonáceo. Esta etapa de redução opera com temperaturas próximas de 1000°C. A segunda etapa é a oxidação do ferro com o vapor de água, esta reação química deve ocorrer entre 300 a 1000°C. Com este estudo concluiu-se que este ciclo estudado apresentou um rendimento maior em relação ao ciclo com o par redox $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$.

Geralmente os experimentos realizados em laboratórios utilizam simuladores solares ou fornos elétricos. Em seu trabalho Charvin et al. (2007) realizaram a etapa de redução em simulador solar como mostrado na figura 2.6a, em que a amostra é colocada sobre um suporte resfriado a água e dentro de um vaso de vidro com a atmosfera inerte. Para manter o ambiente inerte é inserido o gás nitrogênio (N_2) com fluxo constante para carregar o gás oxigênio (O_2) para a saída, de onde é expelido para fora do reator.

A etapa de oxidação foi realizada em forno elétrico como mostrado na figura 2.6b. Neste experimento o tubo é de aço inox AISI 316L e posicionado na vertical, com um leito fixado no meio do tubo com uma peneira de aço inox (100 μm de espaçamento). Sobre a grade é preenchido com uma camada de partículas de areia (diâmetro das partículas de 200-300 μm) inerte e acima dessa camada é colocado o pó reagente. A areia tem como finalidade impedir que o pó do reagente seja carregado pelo gás inerte, passando pela peneira.

O funcionamento destes experimentos são simples, a água é bombeada pela bomba peristáltica, evaporando dentro do forno, junto com o gás inerte argônio, a mistura é carregada para dentro do tubo de aço sendo forçada a passar pelo pó reagente. Em seguida é resfriada e passa pelo dispositivo separador para separação da mistura de gases. Finalmente passa por um sistema de filtro com sílica para garantir a remoção da água antes de entrar no analisador de gás.

(a) Arranjo experimental para a etapa de redução.

(b) Arranjo experimental para a etapa de oxidação.

Figura 2.6 – Diagrama com o esquema do arranjo experimental em escala laboratorial do ciclo Fe_3O_4/FeO . Charvin et al. (2007)

Já Kodama e Gokon (2007), em seus experimentos utilizaram um forno elétrico nas duas etapas, o diagrama do arranjo experimental é apresentado na figura 2.7. A amostra é colocada num copo de platina dentro do forno com o ambiente inerte, controlado com a introdução do gás nitrogênio, e o gás oxigênio liberado pela reação é carregado pelo gás inerte e expelido na Exaustão como podemos verificar na figura 2.7a.

O arranjo experimental da etapa de oxidação é apresentado na figura 2.7b, sendo possível utilizar este arranjo experimental para qualquer óxidos metálicos não voláteis. O experimento funciona da seguinte forma: a água líquida é injetada junto com o gás nitrogênio (N_2) na tubulação, que é aquecida por uma resistência elétrica para que a

água vaporize; em seguida a mistura de gases é injetada dentro do tubo de quartzo ou de alumina na posição horizontal; o vapor é forçado a passar pela amostra, ocorrendo a oxidação da mesma, e liberando H_2 ; após a oxidação, o H_2 é carregado pelo gás inerte passando pelo processo de resfriamento e separação da água com o separador de água; após a remoção dos resíduos de água, a mistura de gases passam por um analisador de gás para obter a quantidade de H_2O convertida em H_2 .

(a) Arranjo experimental para a etapa de redução.

(b) Arranjo experimental para a etapa de oxidação.

Figura 2.7 – Diagrama com esquema do arranjo experimental em escala laboratorial do ciclo Fe_3O_4/FeO . Adaptado de Kodama e Gokon (2007).

2.1.2.2 Ciclos baseados no par redox ZnO/Zn

O par de redox ZnO/Zn apresenta as melhores características para ciclos de duas etapas, a etapa de redução opera em temperaturas em torno de 2000 °C e a oxidação em 1100 °C. As etapas de redução e oxidação são apresentadas pelas reações químicas das eqs. 2.34 e 2.35 respectivamente.

Este ciclo foi estudado teoricamente e experimentalmente por Palumbo et al. (1998). No estudo teórico analisaram o equilíbrio químico e a cinética química, para obter a eficiência teórica máxima, que foi superior a 35%. Os experimentos da etapa de redução foram realizados em simulador solar, enquanto a etapa de oxidação em forno elétrico. Os resultados forneceram informações qualitativas que podem ser úteis em projetos de reatores solar.

O aparato experimental utilizado por Palumbo et al. (1998) está representado na figura 2.8, o experimento consiste em um reator de tubo de quartzo posicionado na vertical centralizado no ponto focal de um refletor, banhado a ouro para aumentar a refletividade. Dentro do reator há um suporte de cobre resfriado a água que mantém uma amostra sobre o foco do refletor. Um fluxo contínuo de gás argônio é inserido para manter o reator inerte e carregar o produto da reação química para saída do reator. Esta mistura de gases são resfriados pela haste (absorvedor de calor) e parte da parede do reator resfriado a água e o zinco é recuperado no filtro de papel logo após o processo de condensação.

Steinfeld (2002) estudou o ciclo termoquímico solar do par redox Zn/ZnO, realizando uma análise termodinâmica do ciclo. Com os resultados verificou-se que este par redox apresenta a maior produtividade de hidrogênio em relação aos outros pares redox. Mas o processo de dissociação do óxido de zinco (ZnO) ocorre em temperaturas acima do ponto de fusão, sendo necessárias técnicas de separação e resfriamento dos gases para evitar a recombinação do zinco com o gás oxigênio. Este fenômeno aumenta a complexidade e consequentemente o custo do ciclo.

O processo de oxidação do zinco é mais complexo em razão da mudança de fase do metal durante a oxidação. O arranjo experimental proposto e utilizado por Melchior (2009) é apresentado na figura 2.9. Este sistema proposto é dividido em três regiões: região de oxidação, região de evaporação e região de resfriamento. A primeira região é localizada na parte inferior do arranjo experimental e há um suporte, onde são colocados a amostra e o pó de zinco. O suporte é fixado em uma balança, sendo possível obter a taxa de evaporação

Figura 2.8 – Esquema do aparato experimental da etapa de redução. (Palumbo et al., 1998)

do zinco em tempo real. Ainda nesta região é inserido o gás inerte nitrogênio, com objetivo de carregar o vapor de zinco para a região de resfriamento, onde é inserida uma mistura de vapor de água e gás nitrogênio pré-aquecida. Esta mistura é inserida com um ângulo de 70° em relação ao fluxo de vapor de zinco, apresentado em detalhes na figura 2.9.

Na entrada da região de oxidação, o vapor de zinco se mistura com o vapor de água e reage quimicamente nesta região. Após a oxidação as partículas de óxido de zinco (ZnO) são retidas em um filtro de papel na saída do reator, enquanto a mistura de gases é carregada até o separador de água, para a condensação do vapor de água. No final, os gases passam por um medidor de vazão e analisador de gás para obter a quantidade de gás hidrogênio produzido.

Na etapa de oxidação também verificou-se algumas limitações, como a formação da camada de óxido sobre a superfície da amostra, impedindo a oxidação completa do zinco com o vapor de água e afetando a produtividade do gás hidrogênio.

Figura 2.9 – Arranjo experimental da etapa de oxidação do ciclo ZnO/Zn. (Melchior, 2009)

2.1.2.3 Ciclos baseado no par redox SnO/Sn

O primeiro ciclo baseado no par redox SnO_2/SnO foi inicialmente estudado e proposto por Souriau (1972 apud Abanades et al., 2008) em três etapas. Esse ciclo é apresentado pelas reações químicas das eqs. 2.36, 2.37 e 2.38, sendo redução, uma etapa intermediária e oxidação, respectivamente. O ciclo proposto opera em temperatura de 1700°C na etapa de redução, 700°C na etapa intermediária e 400°C na oxidação. Mas ao estudar, experimentalmente, Abanades et al. (2008) observou que o ciclo não é praticável, pois, na reação intermediária não foi possível separar o estanho (Sn) do óxido de estanho (SnO_2) como descrito por Souriau (1972 apud Abanades et al., 2008).

Após descartar o ciclo de três etapas, Abanades et al. (2008) propôs um novo ciclo em duas etapas, apresentadas nas reações químicas das eqs. 2.39 e 2.40. A etapa de

redução ocorre a uma temperatura próxima de 1600 °C e a etapa de oxidação ocorre a uma temperatura de 550 °C.

A vantagem deste ciclo é a temperatura de redução moderadamente baixa em relação a outros ciclos, sendo mais favorável para a utilização de energia solar. Além disso, o estanho (Sn) pode ser armazenado por períodos longos em ar ambiente sem que sua reatividade seja alterada, possibilitando produzir o gás hidrogênio de acordo com a demanda.

A desvantagem deste par redox é que ele pertence a família dos voláteis, o qual, está sujeito a reação reversa entre o estanho e o gás oxigênio na etapa de redução, sendo necessário o resfriamento. Além disso, este ciclo apresenta uma taxa de produção de gás hidrogênio inferior ao par redox $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ operando na mesma faixa de temperatura (Abanades et al., 2008).

Recentemente Leveïque e Abanades (2014) realizaram estudos com o ciclo SnO_2/Sn substituindo a redução térmica pela redução carbotérmica na etapa de dissociação do óxido. Essa técnica permite a utilização de qualquer material carbonáceo, como o carvão vegetal ou resíduos sólidos, e a reação química é apresentado na eq. 2.41. A técnica de redução carbotérmica permite dissociar o óxido de estanho (SnO_2) em temperaturas menores do que a redução térmica.

Leveïque e Abanades (2014) propuseram um ciclo combinado entre o ciclo de craqueamento de CH_4 com o ciclo termoquímico de estanho. O diagrama do ciclo combinado proposto é apresentado na figura 2.10, o primeiro ciclo é o craqueamento do metano (CH_4) com energia solar, liberando gás hidrogênio (H_2) e carbono (C). O gás hidrogênio é consumido na célula de combustível para a produção de eletricidade, enquanto o carbono é reaproveitado na redução do óxido de estanho no reator solar do segundo ciclo. Após a redução, o estanho é oxidado pelo vapor de água para obter o gás hidrogênio que é consumido na célula de combustível, convertendo-o em energia elétrica.

Este ciclo combinado foi analisado termodinamicamente e comparando com o ciclo SnO_2/Sn , ZnO/Zn , craqueamento do metano (CH_4) e um ciclo combinado de forma semelhante ao proposto utilizando o par redox ZnO/Zn . Os resultados demonstraram que os ciclos combinados apresentam rendimentos maiores que o ciclo de craqueamento e o ciclos termoquímicos com redução térmica. O rendimento do ciclo combinado com o par redox SnO_2/Sn foi superior em comparação ao ciclo combinado com o par ZnO/Zn (Leveïque; Abanades, 2014).

Figura 2.10 – Diagrama do ciclo combinado de craqueamento de CH_4 e metalúrgico do par redox SnO_2/Sn . Adaptado de Leveïque e Abanades (2014)

Ainda neste estudo Leveïque e Abanades (2014) estudaram experimentalmente a redução carbotérmica do óxido SnO_2 utilizando carvão vegetal de coco e grafite, obtendo a redução com temperaturas de 800 e 925°C, respectivamente. Nos experimentos verificou-se que o tamanho das partículas de carvão de coco não influenciou os resultados devido as porosidades. Também verificou-se que o efeito do aumento da temperatura é positivo para a reação química enquanto o aumento do carbono (C) é negativo.

Esse ciclo proposto, também, permite a oxidação do estanho Sn pelo gás carbônico (CO_2) e vapor de água (H_2) simultaneamente, como apresentado na eq. 2.42. O produto desta reação química é o gás síntese. A oxidação deve operar com temperaturas abaixo de 1200°C, mas ainda não foi reportado estudos experimentais.

2.1.2.4 Ciclos baseado no par redox CeO_2/Ce_2O_3

Esse ciclo foi proposto e estudado experimentalmente por Abanades e Flamant (2006). Na etapa de redução a reação química ocorre com temperaturas próximas a 2000°C . Já na oxidação ocorre na faixa de temperatura de 400 a 600°C , sendo essa faixa de temperatura interessante para a produção do gás hidrogênio utilizando energia solar.

As vantagens deste par redox são as facilidades de ser implementado e a estabilidade, que permite o seu armazenamento por longos períodos, segundo Abanades e Flamant (2006). Além disso, esse par redox é atrativo no ponto de vista da cinética química devido a sua habilidade de conduzir o óxido (O^{2-}) rapidamente, em comparação ao pares redox baseado em óxidos metálicos não voláteis, segundo Scheffe e Steinfeld (2014) e Furler et al. (2012).

A desvantagem deste ciclo é que durante a redução do dióxido de Cério (CeO_2) para o óxido de cério (Ce_2O_3) foi observada uma extensa sublimação (Abanades; Flamant, 2006). Além disso, o par redox possui baixa capacidade de armazenar oxigênio em relação ao par redox Fe_3O_4/FeO . Ainda, para que esse ciclo proporcione um rendimento elevado e viabilidade econômica, é necessário um sistema de recuperação de calor eficiente (Scheffe; Steinfeld, 2014).

Também pode-se alterar as propriedades termodinâmicas e cinéticas com dopagem do cério com outros metais (Scheffe; Steinfeld, 2014). Com estudos experimentais verificou-se que a dopagem do cério melhorou a etapa de redução, mas apresentou efeito negativo na etapa de oxidação (Scheffe; Steinfeld, 2014).

A produção do gás síntese com o par redox CeO_2/Ce_2O_3 foi estudado por Furler et al. (2012). Neste estudo utilizaram o óxido de cério não estequiométrico com um formato geométrico de disco porosa como apresentado na figura 2.11. A etapa de redução é apresentada na reação química da eq. 2.45, e opera em temperaturas próximas de 1400°C , nesta faixa de temperatura não foi observada a sublimação do óxido durante a redução. Na etapa de oxidação, o óxido ($CeO_{2-\delta}$) é oxidado pelo gás carbônico (CO_2) para a produção de óxido de carbono (CO), a reação química deste processo é apresentado na eq. 2.46. Para a produção do gás hidrogênio, o óxido ($CeO_{2-\delta}$) é oxidado com vapor de água como apresentado na eq. 2.47. O processo de oxidação com o gás carbônico e o vapor de água foi observado em temperaturas inferiores a 1400°C .

Figura 2.11 – Óxido de cério em formato de disco com estrutura porosa utilizada em cavidade. (Furler et al., 2012)

2.1.2.5 Ciclos baseado no par redox W/WO_3

Milshtein et al. (2013) propuseram um ciclo baseado no par redox WO_3/W para a produção de gás hidrogênio (H_2) e óxido de carbono (CO) utilizando a energia solar como fonte de calor. A primeira etapa é a redução, esse processo endotérmico opera em temperatura de $900^\circ C$ que é inferior à temperatura de fusão do metal, assim, não ocorrendo mudança de fase no tungstênio. Nesse ciclo, a proposta é que a oxidação aconteça em duas câmaras separadas, uma com o metal sendo oxidado pelo vapor de água (H_2O) e na outra com o gás carbônico (CO_2). As reações químicas acontece simultaneamente e os produtos são o gás hidrogênio (H_2) e o óxido de carbono (CO). Como as câmaras são independentes, as reações químicas podem acontecer separadamente. As reações químicas deste ciclo são apresentadas nas eqs. 2.48, 2.49 e 2.50.

O conceito do reator solar para este ciclo é apresentado na figura 2.12 e opera da seguinte forma: na primeira etapa as câmaras são aquecidas com energia solar até atingir a temperatura de $900^\circ C$ e o óxido (WO_3) é reduzido para o tungstênio (W); após a redução é inserido o vapor de água em uma das câmaras e a reação de oxidação ocorre em uma

temperatura abaixo de 700°C para evitar a volatilização do tungstênio (W) e do óxido de tungstênio (WO_3) com a presença do vapor da água; na outra câmara ocorre a oxidação pelo gás carbônico (CO_2) na faixa de temperatura entre 800 a 900°C ; após o processo de oxidação, o óxido é novamente reduzido, fechando o ciclo.

Milshtein et al. (2013) destacam que a reação química tem que ocorrer acima de 800°C para que seja energeticamente favorável, e a temperatura não pode ultrapassar 900°C para que o tungstênio (W) e o óxido de tungstênio (WO_3) não sublime rapidamente para a fase vapor.

Figura 2.12 – Esquema de reator de duas câmaras para a produção de hidrogênio e monóxido de carbono. (Milshtein et al., 2013)

Nos estudos teóricos, este ciclo apresentou alta produtividade de gás hidrogênio em comparação a outros pares redox. Mas ainda não foram reportados estudos experimentais confirmando os resultados teóricos, sendo necessários vários estudos em laboratório para investigar se as reações de fato acontecem e ainda estudar a cinética química.

2.2 Produção de hidrogênio por outras fontes e processos

2.2.0.1 Energia nuclear e ciclos termoquímicos

Muitos países possuem programas de energia nuclear que são utilizados exclusivamente para gerar energia elétrica, mas, é possível utilizar como fonte de calor para outras aplicações como a produção do gás hidrogênio. Isso em horários ou épocas em que a demanda de energia elétrica é baixa, ou seja, quando sobra energia elétrica. O gás hidrogênio armazenado poderá ser utilizado em células de combustíveis para gerar energia elétrica em momento de alta demanda, tornando-se uma alternativa atrativa (Naterer et al., 2013; Orhan et al., 2009; Simões-Moreira et al., 2016).

Alguns processos de produção que podem ser implementados para a produção do gás hidrogênio por dissociação da molécula de água, utilizando a energia nuclear, são a

eletrólise e os ciclos termoquímicos. A primeira é amplamente utilizada na indústria, mas sofre com as limitações da conversão de energia térmica para a elétrica, o que a torna um processo com baixo rendimento e alto custo. Os ciclos termoquímicos são uma alternativa a eletrólise, pois utilizam a energia térmica diretamente (Simões-Moreira et al., 2016).

Os ciclos termoquímicos têm se destacado como uma opção promissora para produção de hidrogênio em larga escala utilizando reatores nucleares como fonte de calor, principalmente com o desenvolvimento de novos reatores nucleares avançados de altas temperaturas conhecido como HTGR (*Helium gas cooled reactor*). Esses reatores podem fornecer calor com temperaturas superior a 1000°C, o que permite utilizar ciclos termoquímicos de 3 e 4 etapas (Abanades et al., 2006; Kubo et al., 2004). Segundo Abanades et al. (2006), a eficiência estimada dos ciclos pode variar entre 35% a 50%, dependendo de vários fatores como a membrana de separação de gases, que ainda está em desenvolvimento.

Alguns dos principais ciclos estudados atualmente para essa aplicação estão na tabela 2.2. Na primeira e segunda coluna é apresentado o nome do ciclo com a reação química de cada etapa do ciclo; e na terceira coluna é apresentado a temperatura de operação para cada etapa do ciclo.

Tabela 2.2 – *Principais ciclos para a utilização com energia nuclear. (Adaptado de Simões-Moreira et al. (2016))*

Ciclos	Reações Químicas	Temperatura
Adiabatic	$CaBr_s + H_2O_{(g)} \longrightarrow CaO_{(s)} + 2HBr_{(g)}$	700-750 °C
UT-3	$CaO_{(s)} + Br_{2(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	500-600 °C
	$FeBr_{2(s)} + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} + 6HBr_{(g)}$	200-373 °C
	$3FeBr_{2(s)} + 4H_2O_{(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} + 6HBr_{(g)}$	560-600 °C
I-S	$2H_2O + SO_2 + I_2 \longrightarrow H_2SO_4 + 2HI$	120 °C
	$H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$	830-900 °C
	$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	300-450 °C
Cu-Cl	$2CuCl_{2(s)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow Cu_2OCl_{2(s)} + 2HCl_{(g)}$	400°C
	$Cu_2OCl_{2(s)} \longrightarrow 2CuCl_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	500°C
	$4CuCl_{(s)} + H_2O \longrightarrow 2CuCl_{2(aq)} + 2Cu_{(s)}$	Ambiente
	$2CuCl_{2(aq)} \longrightarrow 2CuCl_{2(s)}$	>100°C
	$2Cu_{(s)} + 2HCl_{(g)} \longrightarrow 2CuCl_{(l)} + H_{2(g)}$	430-475°C

2.2.1 Processo de reação ferro-vapor

Outro processo para a produção de hidrogênio é o de reação ferro-vapor (*Steam-iron process*), este processo é um dos mais antigos e foi amplamente estudado no fim do século XIX e início do século XX. Nesse processo era produzido uma mistura de gases contendo o gás hidrogênio (H_2), e sua principal aplicação era a utilização em balões e dirigíveis (Hacker et al., 2000; Lorente et al., 2009). O processo utilizado era similar ao processo atual, sendo composto por duas etapas, a primeira é a etapa de redução do óxido de ferro a partir da

reação química com os gases sínteses, proveniente da gaseificação de carvão ou biomassa. A segunda etapa é a oxidação do Ferro (Fe) pelo vapor de água.

Uma variação na etapa de oxidação deste processo era utilizada por Santos-Dumont, empregando o ácido sulfúrico em substituição ao vapor de água para a oxidação da limalha de Ferro, a reação química é apresentado na eq. 2.51 (Medeiros, 2006).

Por um longo período a produção de hidrogênio por processo reação ferro-vapor (*Steam-iron process*) deixou de ser atrativa, devido a exploração dos combustíveis fósseis e a utilização de métodos mais simples, como a reforma a vapor do gás natural, consequentemente as pesquisas desse processo foram interrompidas. Com a crescente preocupação da emissão de carbono e o desenvolvimento das energias renováveis no fim do século XX e início do XXI, a produção do gás hidrogênio por esse processo se tornou atrativa, despertando interesses em pesquisas desse processo. Os estudos recentes podem ser divididos em dois tipos de pesquisas: estudos relacionados ao processo de redução do óxido de ferro e outros dedicados ao comportamento e melhoramento das propriedades do material (Lorente et al., 2011).

2.2.1.1 Estudos relacionados a melhoria nas características do óxido de ferro

Com objetivo de utilizar pastilhas de ferro como combustível para veículos automotores, onde o veículo possua um sistema de células combustíveis e um dispositivo para a produção do hidrogênio pelo processo de oxidação com o vapor de água. Para que esse sistema seja viável, é necessário algumas melhorias nas características do ferro. De forma que melhore a velocidade do processo de oxidação e que a reação química reaja em temperaturas menores (Otsuka et al., 2003). Para melhorar estas características, Otsuka et al. (2003) estudaram a influência da adição de aditivos no óxido de ferro, no total foram testados 26 diferentes elementos na composição do óxido de ferro.

Otsuka et al. (2003) estudaram, experimentalmente, o óxido de ferro com os aditivos e dividiram em três grupos de acordo com o seu efeito no processo de oxidação do ferro (Fe). Lorente et al. (2009) apresentaram estes grupos da seguinte forma:

- Al, Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, MO e Ce: reduz o desgaste do óxido associado ao uso repetitivo das amostras ao longo de vários ciclos
- Mn, Co, Ni, Cu, Zn, a, Nb, W e Re: esses ocasionam efeitos neutros ou negativos na estabilidade dos óxidos e pioram o desempenho na oxidação
- Mg, Ca, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir e Pt: esses melhoram a oxidação no primeiro ciclo, mais não são capazes de reduzir os desgastes ao longo de vários ciclos.

Trabalhos mais recentes em relação a adição de outros elementos no óxido de ferro foram publicados por Lorente et al. (2009). O objetivo do estudo experimental foi avaliar a influência dos elementos combinados no desgaste do óxido ao longo de vários ciclos e na produtividade do gás hidrogênio H_2 . Foram avaliadas a adição de alumínio (Al), cromo (Cr) e o óxido de cério (CeO_2).

A análise termogravimétrica (TGA) das etapas de redução e oxidação dos óxidos dopados com outros elementos, demonstraram que a temperatura da etapa de redução aumenta em relação ao óxido de ferro puro. Mas a adição de outros elementos foi benéfica para a etapa de oxidação, aumentando a quantidade de gás hidrogênio produzido e diminuindo o desgaste ao longo dos ciclos, principalmente a amostra com o alumínio (Al). As amostras com quantidade pequenas de aditivos apresentam uma produtividade maior do gás hidrogênio (H_2) em relação as amostra com mais aditivos. Mas, essas amostras apresentaram um efeito negativo na produção do gás hidrogênio ao longo dos ciclos, enquanto as amostras com fração de aditivos maiores não apresenta um decaimento na produção do gás hidrogênio significativa. Lorente et al. (2009) também verificou que os aditivos influenciam a cinética química tornando a oxidação mais lenta em relação a oxidação do ferro puro.

Lorente et al. (2011) estudaram óxidos de ferro comerciais utilizando a técnica de análise termogravimétrica e compararam com o óxido de ferro puro. Esses óxidos foram escolhidos devido a disponibilidade e o baixo custo. Esses minérios de ferro são Micafer, Micromox e Densinox e suas composições químicas estão na tabela 2.3, sendo que na primeira coluna são apresentados os elementos presentes no óxido e nas colunas seguintes a fração mássica de cada elemento nos óxidos.

Os resultados experimentais confirmaram que os óxidos possuem a tendência de desgaste ao longo de vários ciclos, especialmente o óxido de ferro puro e o Micafer, enquanto que no Micronox e Desinox este efeito é menos perceptível. A resistência ao desgaste acontece em razão da presença do óxido de alumínio (Al_2O_3) em quantidades mais elevada, o que aumenta a estabilidade do óxido.

O Micronox foi o óxido que apresentou melhor desempenho, produzindo um volume de gás hidrogênio próximo ao óxido de ferro puro no primeiro ciclo, bem como foi observado um decaimento menor na produção ao longo de vários ciclos. Este desempenho do Micronox é explicado pela presença combinada dos elementos óxido de cálcio (CaO), dióxido de silício (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), em uma quantidade relativamente alta.

2.2.1.2 Estudos relacionados aos processos de redução e oxidação

Hacker et al. (1998) estudaram a utilização de gases proveniente da gaseificação de biomassas para a produção de eletricidade com células de combustíveis, utilizando o processo Ferro-vapor para separar o gás hidrogênio do gás síntese ($CO+H_2$). Nesse estudo,

Tabela 2.3 – *Composição do minérios de ferro.*

Óxido	wt %		
	Micafer	Micronox	Densinox
Fe ₂ O ₃	95,7	85,4	82
SiO ₂	1,5	6,3	8,5
Al ₂ O ₃	1,1	2,6	5,9
CaO	0,9	2,6	1,1
MgO	0,3	1,8	0,5
Na ₂ O	0,1	<0,05	<0,05
K ₂ O	0,1	0,7	0,1
TiO ₂	0,1	0,1	0,2
MnO	<0,05	0,1	1,6
P ₂ O ₅	<0,05	0,1	1,6

analisaram a velocidade de reação das etapas de redução e oxidação em função da pressão parcial e da temperatura, utilizando a técnica de análise termogravimétrica. A etapa de oxidação do óxido wustita (FeO) pelo vapor de água foram estudados com temperaturas na faixa de 500 a 800°C e a oxidação pelo gás carbônico (CO₂) com temperaturas na faixa de 400 a 600°C.

Na etapa de redução, o óxido magnetita (Fe₃O₄) foi reduzido até o óxido wustita (FeO) com uma mistura de gás hidrogênio e vapor de água na proporção de 50:50, com a temperatura na faixa de 700 a 850°C. Também, foram realizados experimentos com uma mistura de monóxido de carbono (CO) e gás carbônico (CO₂), de proporções iguais com temperatura na faixa de 700 a 800 °C. Com os estudos da velocidade de reação das etapas de redução e oxidação estimou-se a energia de ativação, obtendo 95 *kJ/mol* para a redução com o gás hidrogênio (H₂) e 98 *kJ/mol* com o monóxido de carbono (CO). Já na etapa de oxidação, o valor da energia de ativação calculada foi de aproximadamente 29 *kJ/mol*. Com os resultados conclui-se que este processo de produção do hidrogênio é promissor.

Continuando os trabalhos anteriores, Hacker et al. (2000) estudaram, em laboratório, o processo ferro-vapor em um reator de leito fixo com temperaturas na faixa de 750 a 900°C. As amostras utilizadas foram pastilhas de ferro porosas com grande área de superfície e resistente, e o biogás utilizado nos experimentos foram uma mistura de gases (CO+H₂). Os resultados experimentais demonstraram que a taxa de conversão, tanto na etapa de redução como na de oxidação, é maior em altas temperaturas, em relação as baixas temperaturas, ao longo de vários ciclos. Neste mesmo trabalho, Hacker et al. (2000) simularam uma planta com todos os processos de produção de hidrogênio e conversão para a energia elétrica, a planta foi projetada para a faixa de potência de 10 MW.

Em estudos mais recentes, Hacker (2003) propôs um novo processo RESC (*Reformer sponge iron cycle*), baseado nos estudos anteriores. Nesse novo processo é combinado uma

unidade de reforma a vapor com o processo ferro-vapor, sendo que o diagrama desse processo proposto é apresentado na figura 2.13. A limitação do processo proposto anteriormente era a utilização dos gases provenientes da gaseificação de biomassa, que resultava em baixa eficiência. Neste novo processo, a primeira etapa é a reforma a vapor de hidrocarbonetos com o reator operando em uma temperatura semelhante ao processo ferro-vapor, entre 800 a 850°C. Após a reforma a vapor os gases sínteses entram no reator *SIR*, quando o óxido de ferro (Fe_3O_4) é reduzido para o ferro (Fe). Parte dos gases remanescentes da redução, em torno de 40 a 55%, são reciclados na unidade de reforma a vapor, sendo esses gases compostos por gás carbônico (CO_2), vapor de água (H_2O), monóxido de carbono (CO) e gás hidrogênio (H_2), que não reagiram na etapa de redução. A etapa de oxidação é similar ao do processo ferro-vapor convencional, a oxidação ocorre com o contato do vapor de água com a massa de ferro porosa, sem entrar em contato direto com outros elementos, assim produzindo o gás hidrogênio puro, o suficiente para a utilização em qualquer tipo de célula de combustível.

Figura 2.13 – Diagrama do processo proposto por Hacker (2003).

Estudos mais focados na etapa de oxidação do processo ferro-vapor foram realizados por Stehle et al. (2011), que estudaram a influência da temperatura e a velocidade de reação na oxidação. Os ensaios foram realizados em um reator monolítico, apresentado na figura 2.14, e foram utilizadas amostras de ferro com formato de barra como podemos observar no diagrama. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 397, 462, 527 e 602°C, o tempo de oxidação das amostras foi fixado em 3 horas.

Stehle et al. (2011) analisaram a taxa de produção de gás hidrogênio (H_2) para cada temperatura e por tempo de oxidação, de 1, 2 e 3 horas. Os resultados apresentaram taxas mais elevadas com o aumento da temperatura. Outra observação é o decréscimo da taxa após a primeira hora de oxidação, sendo que o pico da taxa de oxidação na primeira hora é consistente com a teoria de Cabrera e Mott (1948). Esta oxidação ocorre rapidamente no

Figura 2.14 – Diagrama do arranjo experimental utilizados por Stehle et al. (2011) no estudo de oxidação do ferro.

início, mas decresce ao longo do tempo devido à formação de camadas de passivação, que impedem a subsequente oxidação do metal. Este efeito causado pela formação da camada só pode ser desprezado durante a primeira hora do ensaio de oxidação.

Foram realizadas análises da fase química do óxido utilizando técnicas de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (*Energy Dispersive Spectroscopy - EDS*) e espectroscopia de Raman, com os resultados observou-se a presença de mais de um óxido. Na análise do espectro de Raman, verificou-se que a formação do óxido predominante é magnetita (Fe_3O_4), na faixa de temperatura entre 400 a 600°C como descrito por Go et al. (2009 apud Stehle et al., 2011). Outro óxido de ferro que pode estar presente é a wustita (FeO), mas o óxido é meta instável em temperaturas abaixo de 567°C e ocorre a decomposição para a magnetita ou ferro (Go et al., 2009 apud Stehle et al., 2011).

As imagens obtidas com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), apresentaram mais de uma camada de óxido. Com a análise pontual do EDS verificou-se que a camada externa possui um teor de oxigênio maior e as camadas subsequente apresentaram uma quantidade menor de oxigênio, formando um gradiente. Stehle et al. (2011) descrevem que foram observados nas imagens, que o crescimento da camada não é uniforme ao longo da amostra e ocorrem fraturas e separação do óxido na interface com o metal. Esses efeitos podem ter ocorrido devido as tensões de cisalhamento no interior do material.

3 Processo de oxidação do ferro e a análise termodinâmica

Esse estudo é focado na etapa de oxidação do ferro para a produção do gás hidrogênio. A reação química consiste na dissociação da molécula da água ao reagir com o ferro em temperaturas elevadas, sendo o óxido de ferro e o gás hidrogênio os produtos finais da reação química, esta reação é apresentado pela eq. 3.1. A oxidação do ferro em temperaturas inferiores a 570°C , não se produz a wustita (FeO), sendo o produto da oxidação apenas a fase magnetita (Fe_3O_4), como podemos observar no diagrama de equilíbrio ferro-oxigênio (Fe-O) da figura 3.1.

A oxidação em temperaturas superiores a 570°C é um pouco mais complexa e ocorre em duas etapas. Na primeira reação o ferro é convertido em wustita não estequiométrica ($\text{Fe}_{0,947}\text{O}$) e é apresentado na eq. 3.2. Já na segunda etapa, o óxido não estequiométrico é convertido na magnetita (Fe_3O_4) e esta reação química é apresentado pela eq. 3.3 (Svoboda et al., 2007). O óxido wustita não estequiométrico ($\text{Fe}_{0,947}\text{O}$) é encontrado entre o ferro (Fe) e magnetita (Fe_3O_4) em temperaturas acima de 570°C e podemos confirmar no diagrama da figura 3.1.

A fase wustita só é possível obter quando realizamos um resfriamento rápido em ambiente inerte sem a presença de gás oxigênio (O_2), pois, ao resfriar na presença de oxigênio ocorre a decomposição para a magnetita (Fe_3O_4).

A faixa de temperatura da dissociação de água por oxidação, segundo Weidenkaff et al. (1997), é de 300 a 1000°C . Mas a oxidação em temperaturas abaixo de 570°C , apresenta uma limitação imposta pela cinética química. Enquanto a oxidação acima de 727°C pode ocorrer a sinterização do ferro, limitando a produção do gás hidrogênio (Stehle et al., 2011). Sendo que Stehle et al. (2011) afirmam que a faixa de temperatura ideal para a oxidação do ferro (Fe) é na faixa de 127 a 527°C .

Para uma reação estequiométrica a quantidade teórica máxima de gás hidrogênio (H_2) é de $4,8\%$ da massa de ferro, o que corresponde a 48g ou 587L (CNTP) de hidrogênio

Figura 3.1 – Diagrama Fe-O. Adaptado de ASM (2003)

por kg de ferro (Lorente et al., 2011). O volume de hidrogênio produzido pela oxidação do ferro diminui ao longo de vários ciclos, de acordo com os resultados de Otsuka et al. (2003) e Lorente et al. (2011).

A oxidação do ferro para a produção de gás hidrogênio (H_2) pode ser limitada pelo crescimento da camada de óxido que dificulta a continuação da oxidação. Observou-se que é formado um óxido de várias camadas com quantidade de oxigênio maior nas camadas mais externas, como mostrado na figura 3.2. Após um determinado período de tempo, a formação da camada atinge uma espessura suficiente para impor algumas barreiras, limitando a difusão do oxigênio.

A formação da camada de óxido citada é estabelecida de acordo com a teoria da oxidação do metal por gases em alta temperatura. A teoria diz que o mecanismo de oxidação inicia pela adsorção molecular e iônica do oxidante na superfície do metal. A nucleação do óxido se dá em sítios favoráveis devido à difusão na superfície e geralmente cresce até a formação completa de uma fina camada de óxido ao longo do metal. À medida que a espessura da camada de óxido aumenta a espessura, forma-se uma barreira protetiva que protege o metal do gás. Este efeito para este trabalho é um ponto positivo, pois, ocorre

Figura 3.2 – Foto das camadas de óxidos (Fontana, 1987).

reação . Para o crescimento da espessura, os elétrons do metal se movem pela camada até o átomo do oxidante absorvido na superfície do óxido, ou os íons do oxidante até o metal ou ainda tanto os íons do metal e do oxidante devem passar pela barreira da camada de óxido (ASM, 2003). A formação da camada é explicado em detalhes para cada estágio pela ilustração da figura 3.3.

Ainda com relação à figura 3.3, nota-se que o crescimento da camada, tensões térmicas e as diferenças nas estruturas cristalinas no óxido podem criar microfissuras ou soltar a camada do metal. Este efeito influencia o processo de difusão e modifica os mecanismos da oxidação e podem causar a separação da camada do metal. Esses efeitos fazem com que a camada do óxido falhe na proteção do metal contra o gás.

Figura 3.3 – Esquema da formação da camada de óxido no processo de oxidação por gases. (Adaptado de ASM (2003))

3.1 Análise termodinâmica e cinética química

Da teoria do equilíbrio químico e da segunda lei da termodinâmica, pode-se calcular as constantes de equilíbrio e as velocidades das reações de oxidação. Mas, estes resultados servem apenas de sugestão da conversão que pode ser alcançado em sistemas reais.

A variação da energia livre de Gibbs de um sistema deve diminuir durante um processo irreversível em um sistema com pressão e temperatura constante e, conforme a energia de Gibbs se aproxima do valor $\Delta \bar{G}_f^\circ = 0$, o sistema aproxima-se do equilíbrio. Quando o valor de $\Delta \bar{G}_f^\circ$ é negativo ($\Delta \bar{G}_f^\circ < 0$) a reação ocorre espontaneamente, e quando é positivo ($\Delta \bar{G}_f^\circ > 0$) a reação não ocorre espontaneamente.

$$\Delta \bar{G}_f^\circ = 0 \quad (3.4)$$

Para calcular a variação da energia de Gibbs de cada reação química foi usada a equação geral apresentada na eq. 3.5, onde, $\sum(\Delta\bar{G}_f)_{reagentes}$ é a soma da energia livre de Gibbs de formação dos reagentes e $\sum(\Delta\bar{G}_f^\circ)_{produtos}$ é dos produtos após a reação de oxidação. As propriedades termodinâmicas foram obtidas das tabelas termodinâmicas disponibilizado por NIST (1985).

$$\Delta\bar{G}_f^\circ = \sum(\Delta\bar{G}_f^\circ)_{produtos} - \sum(\Delta\bar{G}_f^\circ)_{reagentes} \quad (3.5)$$

Utilizando a variação da energia de Gibbs ($\Delta\bar{G}_f^\circ$) podemos calcular a constante de equilíbrio, K_r , por meio da eq. 3.6. Na figura 3.4 é apresentado o equilíbrio termodinâmico entre Ferro, gás hidrogênio e vapor de água (Fe-H₂-H₂O) de acordo com a temperatura e o volume de vapor de água na mistura de gases, sendo possível prever a formação da fase de acordo com a composição e temperatura.

$$K_r = \exp\left[\frac{-\Delta\bar{G}_r^\circ}{(RT)}\right] \quad (3.6)$$

Figura 3.4 – Diagrama de equilíbrio Fe – H₂ – H₂O de acordo com a concentração de vapor de água. (Adaptado de Svoboda et al. (2007)).

Da mesma forma que a $\Delta\bar{G}_f^\circ$, calculamos a diferença de entalpia de formação utilizando a equação geral apresentada na eq. 3.6, sendo a diferença da entalpia de

formação ($\Delta \bar{h}_f^\circ$) dos produtos com dos reagentes.

$$\Delta \bar{h}_f^\circ = \sum (\Delta \bar{h}_f^\circ)_{produtos} - \sum (\Delta \bar{h}_f^\circ)_{reagentes} \quad (3.7)$$

Para a reação de oxidação da eq. 3.1, que opera na faixa de temperatura de até 570°C, os dados estão na tabela 3.1. Na primeira coluna desta tabela é apresentado a temperatura e nas colunas subsequentes estão a variação da entalpia de formação ($\Delta \bar{h}_f^\circ$); a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta \bar{G}_f^\circ$) e a constante de equilíbrio químico K_r .

Analisando a variação negativa de entalpia de formação ($\Delta \bar{h}_f^\circ$), conclui-se que o processo de oxidação do ferro pelo vapor de água é exotérmica como descrito na literatura.

Tabela 3.1 – *Propriedades termodinâmicas para a reação da eq. 3.1*

Temperatura [°C]	$\Delta \bar{h}_f^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta \bar{G}_f^\circ$ [kJ/mol]	$\log(K_r)$
27	-38,37	-25,70	4,47
127	-36,83	-21,70	2,83
227	-34,97	-18,11	1,89
327	-32,87	-14,94	1,30
427	-30,56	-12,13	0,90
527	-28,05	-9,66	0,631

Para a oxidação acima de 570°C, a reação ocorre em dois estágios, como são apresentados nas eqs. 3.2 e 3.3. Os dados termodinâmicos calculados para aquelas reações estão organizados nas tabelas 3.2 e 3.3, respectivamente. Na primeira coluna das tabelas é apresentado a temperatura de reação e nas colunas subsequentes estão indicados a variação da entalpia de formação ($\Delta \bar{h}_f^\circ$); a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta \bar{G}_f^\circ$) e a constante de equilíbrio químico, K_r , obtidas pelas suas respectivas equações (3.2 e 3.3).

Tabela 3.2 – *Propriedades termodinâmicas para a reação da eq. 3.2*

Temperatura [°C]	$\Delta \bar{h}_f^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta \bar{G}_f^\circ$ [kJ/mol]	$\log(K_r)$
627	-15,50	-7,66	0,44
727	-15,41	-6,80	0,35
827	-16,18	-5,89	0,28
927	-16,41	-4,96	0,21
1027	-15,08	-4,06	0,16
1127	-13,82	-3,26	0,121

Tabela 3.3 – *Propriedades termodinâmicas para a reação da eq. 3.3*

Temperatura [°C]	$\Delta \bar{h}_f^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta \bar{G}_f^\circ$ [kJ/mol]	$\log(K_r)$
627	-63,40	-6,99	0,40
727	-61,80	-0,82	0,04
827	-60,64	5,21	-0,24
927	-59,90	11,17	-0,48
1027	-59,57	17,07	-0,686
1127	-59,63	22,97	-0,85

Analisando as tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 conclui-se que a oxidação em temperatura menor é mais favorável termodinamicamente, e que com temperaturas menores a concentração de gás hidrogênio ($H_2\%$) é maior do que em temperaturas elevadas, de acordo com o diagrama de equilíbrio apresentado na figura 3.4 (Svoboda et al., 2007).

Na análise da cinética química, utilizam-se os modelos simplificados da reação de oxidação em alta temperatura. Esses modelos são descritos por Fontana (1987) e Roberge (1999), reproduzidos nos gráficos da figura 3.5. Os modelos foram obtidos, empiricamente, em experimentos com diferentes metais sob várias condições diferentes. Existem diversas teorias propostas para explicar estes mecanismos de oxidação, nenhuma delas foi completamente aceita, mas prestam a explicar parcialmente o processo de oxidação. As principais teorias foram propostas por Wagner e Grunewald (1938 apud Cabrera; Mott, 1948) e Cabrera e Mott (1948), sendo este último o mais aceito. Mais detalhes sobre estes mecanismos e as demonstrações utilizando a 1ª Lei de Fick para obter as equações simplificadas são discutidas em ASM (2003). As equações e detalhes sobre os principais mecanismos utilizados neste trabalho são discutidos a seguir.

Modelo parabólico: neste modelo assume-se que a taxa é controlada pela difusão do metal ou oxigênio e é derivado da 1ª lei de Fick. Neste modelo adotam-se algumas hipóteses que implicam em assumir que a camada de óxido seja uniforme, contínua e possui uma única fase, o que raramente é verdade. O modelo é apresentado na eq. 3.8, onde, o w é o ganho de massa por área ou espessura da camada de óxido, já que são proporcionais. O t é o tempo decorrido, k_p e C são constantes. A constante de velocidade de reação, k_p , varia exponencialmente com a temperatura, o que está de acordo com a relação de Arrhenius (Roberge, 1999).

$$w^2 = C + k_p t \quad (3.8)$$

Modelo linear: este modelo empírico é aplicado em casos em que a camada de óxido não é protetiva, ou seja, não impõe barreiras para a difusão do oxigênio. O comportamento esperado da oxidação é que ocorra um decréscimo da taxa com o tempo, seguindo um comportamento parabólico. Em alguns materiais esse feito não acontece, em razão da formação de camada de óxido porosa, pouco aderente ao metal ou com fissuras,

Figura 3.5 – Modelos simplificados da cinética do processo de oxidação.

em ambos os casos é formada uma camada de óxido não protetiva (Roberge, 1999).

$$w = k_l t \quad (3.9)$$

Modelo Logarítmico: o modelo logarítmico é aplicado em camadas de óxidos finas em temperaturas muito baixas e é muito raro sua aplicação em oxidação (Roberge, 1999). Geralmente é válido para alumínio, cobre, ferro e outros metais, os quais a oxidação apresenta comportamento logarítmico em temperaturas ambiente ou um pouco maior (Fontana, 1987). A equação do modelo é apresentada na eq. 3.10, onde, k_e é a constante de velocidade logarítmica, C e A são constantes.

$$w = k_e \log(Ct + A) \quad (3.10)$$

Existem outros modelos para descrever a cinética química da oxidação, mas são combinações dos mecanismos descritos acima e vale para alguns materiais específicos ou condições de oxidação específicas, segundo ASM (2003).

Quando a cinética química é controlada pela difusão, a constante de velocidade da reação, k , aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura, seguindo a Lei de Arrhenius da eq. 3.11. Esta equação permite calcular a variação da constante de velocidade da reação química de acordo com a temperatura. Na equação E é a energia de ativação em kJ/mol , A_0 é o fator pré-exponencial que é dependente da composição do óxido e da

pressão, R é a constante universal dos gases e T a temperatura em kelvin.

$$k = A_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (3.11)$$

4 Materiais e Métodos

Foram realizados três tipos diferentes de experimentos. O primeiro consistiu na oxidação de chapas de ferro pelo vapor de água por um tempo de três horas e com temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000°C com o objetivo de avaliar a influência da temperatura no processo. O segundo experimento foi, de forma semelhante ao primeiro, mas com a temperatura fixa em 800 °C variando o tempo de oxidação de 1, 2, 3 e 4 horas. Ainda, foram estudados a cinética química utilizando a técnica de análise termogravimétrica (TGA) do processo de oxidação perfazendo a terceira série de experimento.

Para os dois primeiros estudos experimentais foram adotados os mesmos equipamentos e procedimentos, como será descrito com mais detalhe na próxima seção. Nas seções seguintes são descritos os procedimentos de preparação das amostras e a análise após a oxidação.

4.1 Amostras

Nesses estudos foram usados dois tipos de amostras para os ensaios sendo uma delas a palha de aço, usada apenas como teste dos equipamentos. As amostras para o estudo do processo de oxidação são chapas de aço SAE 1020 de bitola de #14 (2 mm) cortadas em retângulo. Na figura 4.1 é apresentado a fotografia da amostra antes do processo de oxidação. A preparação das amostras se deu pela limpeza das superfícies com lixas de granulometria 120 de forma que fosse removida toda a camada anticorrosiva, bem como sujeiras ou algumas imperfeições nas superfícies. Todas as amostras foram medidas utilizando paquímetro e pesada com balança de alta precisão, assim obtendo a área da superfície, massa das amostras e a relação de área superficial por volume.

Figura 4.1 – *Fotografia da amostra de ferro em formato de chapa utilizado na oxidação.*

Antes dos experimentos foram realizados alguns testes para verificação do funcionamento do forno e do gerador de vapor, assim como testes para detectar vazamentos em todas conexões. Para isso foram usados palha de aço como amostra, cuja fotografia está

na figura 4.2. Prevendo a desintegração da palha do aço durante a oxidação, a amostra foi acomodada em "barquinhos" de material cerâmico, como alumina.

Figura 4.2 – Fotografia da palha de aço utilizado como amostra no experimento de oxidação.

4.2 Arranjo experimental

4.2.1 Ensaios de oxidação

O arranjo experimental foi elaborado de forma semelhante ao arranjo experimental típico verificado na revisão bibliográfica para a oxidação do grupo de óxidos metálicos não voláteis, tais como o FeO , Ce_2O_3 e Fe .

O esquema do arranjo experimental é apresentado na figura 4.3, destacam-se o reservatório de água, o gerador de vapor, o forno na posição horizontal com a amostra posicionado no centro do forno, a serpentina e o separador de água. A entrada do gás inerte nitrogênio (N_2) também é indicada.

O experimento funciona da seguinte forma: a água destilada do reservatório é bombeada para o gerador de vapor; em seguida o vapor é misturado com o gás inerte e carregado para dentro do forno; onde é forçado a passar pela amostra, ocorrendo a reação química; a mistura de gás é expelida pelo outro lado do forno com uma temperatura elevada, e passa por uma serpentina com objetivo de pré-resfriar a mistura de gases; após o resfriamento a mistura de gases passa pela condensação e separação da água dos gases no separador de água e, em seguida, é expelido para a queima.

O forno utilizado é do tipo tubular elétrico, com tubo de alumina com diâmetro médio interno de 54 mm e espessura da parede de 10 mm. Em cada ponta do tubo foram instaladas tampas de alumínio para a inserção dos gases e recolhimento dos mesmos após a reação química e manter o ambiente inerte. No lado esquerdo ocorreu uma fratura na boca do tubo, em razão disso foi construído uma camisa para poder fixar a tampa como apresentado na figura 4.4a.

Para a vedação da interface entre a tampa e o tubo foram testados diversos materiais, este sendo um ponto crítico devido a alta temperatura e resistência em relação

Figura 4.3 – Diagrama do experimento.

ao processo de aquecimento e resfriamento cíclico, exigindo material que suporte estas condições desfavoráveis. O silicone de alta temperatura foi utilizado em alguns testes prévios. Verificou-se que o mesmo não suporta a temperatura elevada e, conseqüentemente, vazou uma grande quantidade de gases. Outras alternativas foram testadas como a vedação com argila mas não funcionou devido à ocorrência de trincas e vazamentos. A solução encontrada foi a utilização de papel alumínio e a pasta de veda escapamento em camadas, o resultado final é apresentado nas figuras 4.4a e 4.4b.

(a) Tampa do lado direito do forno

(b) Tampa do lado esquerdo do forno.

Figura 4.4 – Fotografias da adaptação da tampa dos tubos para vedação.

O gerador de vapor é mostrado com mais detalhes no esquema da figura 4.5. Neste sistema foram usadas duas válvulas para controlar a vazão de água, uma do tipo agulha e outro do tipo gaveta, um sistema de retorno de água foi empregado, tendo uma melhoria no controle da vazão. A vaporização da água acontece na passagem por dentro do bloco de alumínio fundido, que era aquecida com uma resistência de 2000 W. Para gerar o vapor de forma constante e uniforme foi utilizado um variac, para controlar a potência fornecida

à resistência elétrica, sendo possível regular a potência entregue de acordo com o fluxo mássico de água.

Figura 4.5 – Diagrama do gerador de vapor.

A vazão de mássica do vapor gerado foi estimado obtendo a variação de massa no reservatório de água e dividindo pelo tempo de duração de ensaio. O reservatório foi pesado com balança eletrônica antes e após o ensaio de oxidação. A resolução da balança utilizada foi de 5 g.

A produção de gás hidrogênio nestes ensaios foi estimada pela diferença de massa das amostras, já estas foram pesadas em balança de alta precisão antes e após o processo de oxidação. Com o ganho de massa e considerando que o produto da reação seja apenas a magnetita (Fe_3O_4) e gás hidrogênio (H_2), e também considerando que a reação estequiométrica ocorre como apresentado na eq. 3.1, foi estimado quantidade de oxigênio atômico (O), ganho pela amostra e consequentemente a de gás hidrogênio (H_2) produzido.

4.2.1.1 Procedimentos de ensaio

Nos experimentos foi seguido um padrão de procedimentos de ensaio para que fosse possível a comparação dos resultados de cada amostra oxidada, tanto no primeiro como no segundo tipo de experimento. Nos experimentos foram seguidos os seguintes passos:

1. Preparação da amostra e medições dimensionais e massa;
2. A amostra é colocada dentro do barquinho de material refratário e depois inserido no forno na posição central do tubo;
3. A tampa do forno é fechada e em seguida é inserido o gás nitrogênio na vazão pretendida. O forno é ligado com o controlador para aquecer até atingir a temperatura desejada em uma rampa de 10°C por minuto;
4. Após o forno atingir a temperatura desejada, é iniciada a inserção do vapor de água misturado com o gás inerte dentro do forno, mantida a temperatura constante;

5. O processo de oxidação é mantido até o tempo desejado, após o período, a inserção de vapor de água é interrompida e o forno é desligado mantendo o ambiente interno inerte com o nitrogênio até resfriar a amostra à temperatura ambiente;
6. A conclusão do ensaio se deu pela pesagem das amostras com a balança de precisão. As amostras são armazenadas em condições do ambiente.

4.2.2 Ensaios de termogravimetria

Para os experimentos de análise termogravimetria foi utilizado um segundo arranjo experimental como apresentado na figura 4.6. Este era composto por um forno elétrico tubular de deslocamento vertical, como apresentado na figura 4.7a. O tubo utilizado neste forno é de material refratário alumina.

Para a fixação da amostra nesta configuração, as amostras foram amarradas com fio de níquel-cobre, como apresentado na figura 4.7b, com uma cesta de material refratário na amostra para que caso ocorresse o desprendimento e queda da camada de óxido, não influenciasse o resultado. Este conjunto de arame e cesta foi pendurado na balança de alta precisão para obter a variação de massa. As indicações de massa podiam ser visualizadas num visor e numa câmera conectada a um computador.

Figura 4.6 – Esquema do experimento para o estudo da cinética química.

O gás inerte e vapor de água eram inseridos pela parte inferior do forno na tampa do tubo vedada, contendo apenas a entrada da mistura de gases. Após a mistura de gases

passar pela amostra, ocorria a reação de oxidação na superfície da mesma e, então, era expelido na extremidade superior do tubo.

(a) *Fotografia do forno de deslocamento vertical utilizado na termogavimetria.*

(b) *Fotografia da amostra amarrado para ensaio.*

Figura 4.7 – *Fotografia dos equipamentos utilizados.*

Como não foi possível obter vazões de água menores que 2 g/min no sistema utilizado no experimento anterior, o sistema de geração de vapor utilizado neste experimento foi um erlenmeyer com uma entrada de gás nitrogênio e uma saída da mistura de gases (gás nitrogênio e vapor de água) como mostrado na figura 4.6. Para aumentar a absorvidade de água pelo gás nitrogênio, foi utilizado uma placa aquecedora para elevar a temperatura da água. Este sistema foi utilizado devido a dificuldade de controlar a vazão do vapor de água e pela simplicidade em relação ao sistema utilizado no experimento anterior.

Para estimar a quantidade máxima de água arrastada pelo gás nitrogênio, utilizou-se a relação da eq. 4.1, onde é possível obter a massa de água (m_{agua}) de acordo com a umidade absoluta (w). A umidade (w) é obtida com a eq. 4.2, onde P_v é a pressão parcial de saturação da água, P a pressão parcial do gás nitrogênio, M_{N_2} a massa molecular do gás nitrogênio e M_{vapor} é a massa molecular da água. Para estimar a vazão do vapor de água utilizando estas equações, adotamos a hipótese de que a coluna de água dentro do erlenmeyer é grande suficiente para que a bolha de gás nitrogênio possa absorver a água.

$$w = \frac{m_{\text{agua}}}{m_{N_2}} \quad (4.1)$$

$$w = \frac{M_{\text{agua}}}{M_{N_2}} \frac{P_v}{P - P_v} \quad (4.2)$$

4.2.2.1 Procedimentos de ensaio

No segundo experimento, TGA, os procedimentos adotados foram semelhante ao anterior, mas, com algumas mudanças. Os procedimentos adotados são:

1. Preparação da amostra e medições dimensionais e de massa;
2. O forno era ligado, até atingir a temperatura desejada. Após esse procedimento foi inserido o gás nitrogênio para manter inerte o interior do forno;
3. Era obtida a tara da balança;
4. A amostra era pendurada e inserida dentro do forno, na sequência era iniciada a injeção do vapor de água;
5. Após o fim do processo de oxidação, a amostra era retirada do forno e resfriada ao ar ambiente;
6. Terminando o ensaio as amostras eram pesadas com a balança de precisão e armazenada em condições ambientais;

4.3 Caracterização metalográfica das amostras

Após os ensaios, as amostras eram cortadas com o equipamento cortador metalográfico de precisão, o qual era dotado de um disco de corte diamantado com velocidade de corte e rotação baixa, para que não ocorresse perda da camada de óxido durante o processo de corte. Em seguida, com as amostras com tamanho adequado foram embutidas pelo processo de embutimento à quente, utilizando o baquelite.

Nas três amostras do ensaio de termogravimetria utilizou-se um método alternativo, que consistia no embutimento a frio da amostra com resina epóxi e depois o corte com a cortadora de precisão com disco diamantado. Desta maneira evitando a perda da camada de óxido durante o corte e embutimento a quente. Para a preparação das amostras embutidas foram utilizadas lixas de granulometria 320, 400, 600 e 1200 e o polimento com pasta diamantada de 6, 3 e 1 μm .

Para analisar as camadas de óxidos foram utilizados o microscópio óptico e a lupa estereoscópio para visualização e medição da espessura das camadas de óxido e, posteriormente, em algumas amostras utilizou-se o MEV com o mesmo intuito.

Para a caracterização das camadas de óxidos foi usada a técnica semi-quantitativa EDS e posteriormente utilizou-se a técnica de espectroscopia de Raman. Esta última permite conhecer quais óxidos estão presentes na superfície. O equipamento do espectro de Raman utilizado foi o XploRA ONETM dotado de laser com comprimento de onda de 532 nm .

5 Resultados e discussões

5.1 Resultados dos Ensaios de oxidação

Estes experimentos foram realizados no forno elétrico na posição horizontal para obter a variação de massa após o processo de oxidação e posteriormente estimar a produção do gás hidrogênio. Os dados das amostras e as condições dos ensaios são apresentados na tabela 5.1. Na primeira coluna é indicada a temperatura da oxidação; seguido pela massa da amostra antes do processo de oxidação; área das amostras, a variação da massa e vazão mássica de água líquida na terceira, quarta e quinta colunas, respectivamente. Para todos os ensaios, a vazão do gás nitrogênio foi fixada em $\dot{Q}_{N_2} = 0,1m^3/h$.

Tabela 5.1 – *Resultados obtidos com o experimento da variação da temperatura e tempo fixo em 3 horas.*

Temperatura, T [°C]	Massa _{inicial} [g]	Área, A [cm ²]	Δm [g]	$\dot{m}_{H_2O}$ [g/min]
600	19,4763	15,94	0,0201	2,19
700	19,1153	15,72	0,0624	2,80
800	21,9177	14,86	0,1920	4,30
900	19,6912	15,97	0,9590	5,16
1000	23,8738	19,28	2,63	6,00

Nas figuras 5.1 são apresentadas as fotografias de cada amostra após o processo de oxidação. Como se vê nas figuras 5.1a-e, as amostras apresentaram diferenças na textura da superfície de acordo com a temperatura de oxidação. Além disso, verificou-se perda da camada de óxido e descolamento da camada do metal na amostra oxidada em 700°C, como apresentado na figura 5.1b. Este efeito pode ser causado pelo resfriamento e diferença das propriedades mecânicas entre as camadas.

No segundo ensaio executado, foi escolhido a temperatura fixa de 800 °C e o tempo de oxidação variou no intervalo de 1 a 4 horas. Neste ensaio a vazão do gás nitrogênio também foi fixada em $\dot{Q}_{N_2} = 0,1m^3/h$. O resultado da amostra de 800°C com o tempo de oxidação de 3 horas é o resultado do ensaio anterior. Os dados das amostras e as condições de ensaio estão apresentados na tabela 5.2. Na primeira coluna é apresentado o tempo de duração da oxidação; na segunda coluna a massa antes do processo de oxidação; e na terceira, quarta e quinta colunas são apresentadas a área da superfície das amostras, a variação de massa após a oxidação e a vazão de água líquida, respectivamente.

Tabela 5.2 – Resultados obtidos com o experimento da variação do período de oxidação.

Tempo, t [min]	Massa _{inicial} [g]	Área, A [cm^2]	Δm [g]	$\dot{m}_{H_2O}$ [g/min]
60	18,5686	15,55	0,0435	4,08
120	24,6068	19,26	0,1294	3,00
180	21,9177	14,86	0,1920	4,30
240	23,7395	19,05	0,2998	5,16

As amostras oxidadas neste ensaio também apresentaram diferenças na textura da superfície, apresentando fraturas, perda da camada de óxido e descolamento da camada de óxido do metal. Este efeito foi observado nas amostras oxidadas por uma e duas horas, apresentando texturas iguais as da amostra apresentada na figura 5.1b.

(a) *Oxidação a 600° C, amostra com dimensão de 54,55×23,5 cm.*

(b) *Oxidação a 700° C, amostra com dimensão de 51,55×24,5 cm.*

(c) *Oxidação a 800° C, amostra com dimensão de 51,85×22,9 cm.*

(d) *Oxidação a 900° C, amostra com dimensão de 45,62×28,5 cm.*

(e) *Oxidação a 1000° C, amostra com dimensão de 51,15×31,25 cm.*

Figura 5.1 – *Amostra após o processo de oxidação por 3 horas em diferentes temperaturas.*

5.1.1 Resultados dos ensaios de termogravimetria

A análise da cinética química foi realizada utilizando a técnica de análise termogravimétrica em três temperaturas diferentes: 600, 800 e 1000°C. Os dados das amostras e as condições de ensaios estão organizados na tabela 5.3. Na primeira coluna é apresentada a temperatura do ensaio; a massa da amostra antes do ensaio, na segunda coluna; a área da amostra, na terceira coluna; o tempo de duração da oxidação, a vazão do gás nitrogênio e a vazão de água líquida na quarta, quinta e sexta colunas, respectivamente.

Os resultados da variação de massa por área de superfície exposta ($\Delta m/\text{área}$) em função do tempo são apresentados na forma gráfica. Os eixos das ordenadas do gráfico indica a variação de massa por área; no eixo da abscissas está o tempo correspondente. Os dados de ganho de massa do ensaio de 600°C estão apresentados na figura 5.19a. Os ensaios a 800 e 1000°C são apresentados nas figuras 5.3 e 5.4, respectivamente. O tempo de duração da oxidação foi de 180 minutos para as temperaturas de 800 e 1000°C, exceto a de 600°C, que foi interrompida com 112 minutos, pois a variação de massa não era significativa.

Tabela 5.3 – *Dados das amostras utilizada no ensaio de TGA.*

Temperatura, T [°C]	Massa _{inicial} [g]	Área, A [cm ²]	Tempo, t [min]	$\dot{Q}_{N_2}$ [m ³ /h]	$\dot{m}_{H_2O}$ [g/min]
600	13,3615	11,55	112	0,04	0,1788
800	11,0265	9,65	180	0,04	0,1040
1000	12,8551	11,06	180	0,04	0,0534

No ensaio da temperatura a 600°C, os resultados obtidos foram relativamente dispersos. Um dos fatores que pode ter contribuído para a dispersão é o descolamento da camada de óxido da amostra durante o ensaio. Como descrito na seção 4.2.2 foi pendurado junto com as amostras uma cesta de material refratário e, ao final do ensaio, foi observado dentro da cesta algumas lascas da camada de óxido. A variação de massa por área ($\Delta m/\text{área}$) máxima da amostra deste ensaio foi de 0,0016 g/cm². Este valor está próximo ao valor obtido no ensaio anterior na mesma temperatura.

No ensaio da amostra oxidada a 800°C não foi observado lascas da camada de óxido na cesta como na amostra anterior. A variação de massa por área ($\Delta m/\text{área}$) máxima desta amostra foi de 0,024 g/cm².

No ensaio da temperatura de 1000°C, também não foi observado lascas da camada de óxido na cesta como na amostra de 600°C. Além disso, apresentou um comportamento diferente das amostras anteriores. O valor máximo da variação de massa por área ($\Delta m/\text{área}$) para esta temperatura foi de 0,0382 g/cm².

Analisando os resultados destas amostras podemos observar que há uma diferença de grandeza. Sendo as amostras oxidada a 800 e 1000°C maior em comparação à amostra de 600°C.

Figura 5.2 – *Variação da massa por área em relação ao tempo na temperatura de 600°C.*

As fotografias das amostras após os ensaio de oxidação são apresentados na figura 5.5. Também foram observadas as diferenças na textura da superfície das amostras. sendo que as amostras de 600 e 800°C apresentaram camadas mais finas e frágeis em relação a amostra de 1000°C.

Figura 5.3 – *Variação de massa por área em relação ao tempo na temperatura de 800°C.*

Figura 5.4 – Variação da massa por área em relação ao tempo na temperatura de 1000° C.

(a) Amostra após a oxidação a 600° C, amostra com dimensão de 43,2×20,825 cm.

(b) Amostra após a oxidação a 800° C, amostra com dimensão de 37,85×19,55 cm.

(c) Amostra após a oxidação a 1000° C, amostra com dimensão de 42,32×20,22 cm.

Figura 5.5 – Fotografia das amostra do ensaio de termogavimetria.

5.2 Análise dos resultados

No ensaio da influência da temperatura na oxidação foram calculados as grandezas apresentadas na tabela 5.4. A primeira coluna informa a temperatura do processo de oxidação; seguido pela variação de massa das amostras após a oxidação; e nas duas últimas colunas são apresentadas a taxa média da variação de massa e a estimativa de produção de gás hidrogênio. A estimativa foi realizada considerando a reação estequiométrica apresentada na eq. 3.1, ou seja, este valor é obtido somente se todo o ferro (Fe) oxidado se converter em magnetita (Fe_3O_4). Mas estes ensaios não foram conclusivos, pois, vários fatores como o resfriamento e a vazão de água, entre outros fatores, podem ter influenciado os resultados.

A comparação dos resultados obtidos com a bibliografia não foi possível devido à dificuldade de encontrar resultados nas mesmas condições. Mas foram usados os trabalhos de Stehle et al. (2011), que publicaram resultados da oxidação em uma faixa de temperatura entre 400 a 600°C, como referência. Outros trabalhos que foram utilizados como referência foram os de Lorente et al. (2009), Singh et al. (2012) e Otsuka et al. (2003). Esses autores trabalharam com amostras em pó ou pelotas porosas com grande área de superfícies e ainda algumas amostras com outros elementos combinados.

Tabela 5.4 – *Resultados obtidos com o experimento da variação da temperatura e tempo fixo em 3 horas.*

Temperatura, T [°C]	$\Delta m/\text{área}$ [g/cm ²]	Taxa média [g/min]	Hidrogênio produzido [g/cm ²]	taxa de hidrogênio [g/m ² min]
600	0,0012	$7,00 \times 10^{-06}$	0,0001	0,0088
700	0,0039	$2,20 \times 10^{-05}$	0,0005	0,0277
800	0,0129	$7,17 \times 10^{-05}$	0,0016	0,0904
900	0,0600	0,0003	0,0075	0,4204
1000	0,1364	0,0007	0,0171	0,9548

Analisando os resultados, foi observado que com o aumento da temperatura a variação de massa da amostra aumenta proporcionalmente, confirmando o que também foi observado por Stehle et al. (2011). A estimativa da produção de gás hidrogênio produzido pela amostra de 600°C apresentou valores maiores em relação ao obtido por Stehle et al. (2011) e valores menores em relação aos de Lorente et al. (2009). A quantidade de gás hidrogênio produzido pelas amostra de ferro puro de Otsuka et al. (2003), também apresentou valores maiores.

Um fator que explica os valores maiores de Lorente et al. (2009) e Otsuka et al. (2003) foi a utilização de amostras em pó ou pastilha porosa. Estas amostras possuíam a relação de área volume muito maior do que as chapas de aço utilizadas. Os resultados dos

experimentos sugerem que a relação entre área e volume é um fator crítico no processo de oxidação. Outro fator que sugere isto, é a palha de aço utilizada como teste do forno que apresenta uma relação área por volume superior ao da chapa de aço. E no processo de oxidação a 600°C a variação de massa foi de $0,06\text{ g}$ e, portanto, maior do que da chapa de aço. A fotografia da palha de aço após a oxidação é apresentada na figura 5.6.

Figura 5.6 – Palha de aço utilizada nos teste do forno.

Os resultados do ensaio da variação do tempo de duração da oxidação estão indicados na tabela 5.5 para a temperatura de 800°C . Nesta tabela é apresentado a duração da oxidação na primeira coluna; seguido pela relação da variação de massa por área ($\Delta m/\text{área}$), na segunda coluna; na terceira e quarta coluna são apresentados a taxa média da variação da massa e a estimativa da produção do gás hidrogênio, respectivamente. A variação da adição de massa aumentou proporcionalmente com o tempo como era esperado. Já a taxa média da variação de massa aumentou proporcionalmente com o tempo até amostra oxidada com 3 horas e apresentou uma queda na amostra de 4 horas. O decréscimo da taxa ocorre devido ao crescimento da camada de óxido, que impõem barreiras para a oxidação, e devido a amostra já está quase toda oxidada. Estes resultados não são conclusivos, pois cada tempo corresponde a uma amostra e provém de ensaios diferentes. Certamente isso influenciou os resultados da variação de massa, a taxa de variação de massa e a estimativa de produção do gás hidrogênio.

Tabela 5.5 – Resultados obtidos com o experimento da variação do tempo de oxidação. ($T= 800^{\circ}\text{C}$)

Tempo, t [min]	$\Delta m/\text{área}$ [g/cm ²]	Taxa média [mm/min]	Hidrogênio produzido [g/cm ²]	taxa de hidrogênio [g/m ² min]
60	0,0028	$4,66 \cdot 10^{-05}$	0,0003	0,0587
120	0,0067	$5,59 \cdot 10^{-05}$	0,0008	0,0705
180	0,0129	$7,176 \cdot 10^{-05}$	0,0016	0,0904
240	0,0157	$6,55 \cdot 10^{-5}$	0,0020	0,0826

A espessura da camada não é uniforme em toda a superfície das amostras, apresentando variações ao longo de vários pontos da superfície da amostra. Os valores das espessuras apresentadas são valores médios obtidos da medição em vários pontos diferentes. Essa irregularidade na espessura da camada de óxido com variação da medição, rupturas e separação da camada do ferro também foram observados por Stehle et al. (2011). Na lupa estereoscópio, foi medida a espessura da camada e calculado a taxa média de crescimento. Estes valores para o ensaio da influência da temperatura são apresentados na tabela 5.6. Na primeira coluna é informada a temperatura; seguida pela espessura média e a taxa média de crescimento da camada na segunda e terceira coluna, respectivamente. Neste experimento, a espessura da camada de óxido aumenta proporcionalmente com a temperatura na faixa de temperatura estudada, a variação de massa também aumenta proporcionalmente com a temperatura. A relação do crescimento da camada proporcionalmente com a temperatura é confirmado por Stehle et al. (2011).

Tabela 5.6 – *Resultados obtidos da camada de óxido com o experimento da variação da temperatura.*

Temperatura, T [°C]	Espessura média, $\bar{x}$ [mm]	Taxa média [mm/min]
600	0,02666	0,00014814
700	0,0321	0,000178333
800	0,07	0,0003888
900	0,2576	0,001431
1000	0,70666	0,00392592

A espessura da camada de óxido e a taxa média de crescimento calculados a partir do ensaio da variação do tempo de oxidação são apresentados na tabela 5.7. A duração da oxidação é informada na primeira coluna; seguida pela espessura média e taxa média do crescimento da camada, respectivamente. A taxa de crescimento da camada da amostra de 1 hora foi maior do que a de 2 e 3 horas de acordo com o esperado, pois, com o crescimento da camada, aumenta a barreira para a oxidação. Na taxa da amostra de 4 horas foi obtido um valor incomum, já que pode ter ocorrido algum problema durante a preparação da amostra como no embutimento.

Tabela 5.7 – *Resultados obtidos com o experimento da variação do periodo de oxidação. (T= 800° C)*

Tempo, t [min]	Espessura média, $\bar{x}$ [mm]	Taxa média [mm/min]
60	0,025	0,00041
120	0,0333	0,000277
180	0,07	0,0003888
240	0,2	0,00083333

Com a análise da camada de óxido conclui-se que a relação da área/volume é

um ponto crítico para a utilização do ferro em ciclos termoquímicos para produzir o gás hidrogênio. Isso devido à formação e o crescimento da camada de óxido que protege o metal do vapor de água. Portanto, amostras no formato de chapa com uma espessura fina, pelotas porosas ou mesmo nanopartículas, com grande área de superfície pode ser melhor para a produção de hidrogênio pelo processo de oxidação do ferro. Ainda verificou-se que a camada de óxido cresce proporcionalmente à temperatura, como descrito na literatura.

5.3 Análise e caracterização da camada de óxido

Para a caracterização da camada de óxido foram realizados testes em 4 amostras. Duas amostras vieram dos ensaios de variação de temperatura a 600°C e 1000°C. Do ensaio da variação do tempo foram analisadas as amostras de 1 e 4 horas.

A espectroscopia de raio X por difração de energia (EDS) é um método semi-quantitativo e seus resultados não são conclusivos, fornecendo apenas a presença dos elementos e, as medidas das frações de massa dos elementos, não são confiáveis. Também foi utilizado a espectroscopia de Raman, mas este método permite analisar apenas a superfície das amostras e com estas técnicas foi possível identificar os óxidos presentes, mas não foi possível quantificar as fases.

A análise dos espectros das amostras foram comparados com os espectros característicos dos óxidos de ferro. O pico da magnetita (Fe_3O_4) é identificado pelo espectro de 664 cm^{-1} de acordo com Stehle et al. (2011) e 670 cm^{-1} , segundo Colomban (2011). Também foi utilizado o espectro do mineral magnetita (Fe_3O_4) obtido em um banco de dados público, disponível em Ruff project (2015) (Lafuente et al., 2015). O espectro de Raman do mineral varia de acordo com o lugar de origem e neste estudo foi utilizado o espectro de ID R080025, com comprimento de onda do laser de 532 nm , sendo que o espectro e seus dados são apresentados no anexo A.

Outro óxido presente nas camada de óxido das amostras é a wustita (FeO), que é caracterizado pelo pico de 655 (Colomban, 2011), sendo muito próximo ao pico da magnetita (Fe_3O_4), o que dificulta a sua identificação. O espectro de Raman do mineral wustita não foi encontrado no banco de dados Ruff project (2015) para comparação.

O óxido hematita (Fe_2O_3) é caracterizado por múltiplos picos, os principais picos são 220, 290 e 1320 cm^{-1} . Também foi utilizado o espectro de Raman do minério hematita, sendo o espectro utilizado para comparação o ID R050300, o espectro e seus dados são apresentados no anexo A.

Uma observação relevante é que a magnetita (Fe_3O_4) pode ser interpretada como hematita (Fe_2O_3) pelo feixe de laser da técnica de Raman (Colomban, 2011) e, segundo Stehle et al. (2011), a técnica de espectroscopia de Raman é mais sensível à hematita

Fe_2O_3 .

A imagem da camada de óxido obtida no MEV é apresentada na figura 5.7 para a amostra de 600°C . A camada de óxido foi irregular ao longo da superfície e, em alguns pontos desta amostra, foi possível observar a formação de várias camadas sobrepostas como apresentada na imagem.

Figura 5.7 – Imagem obtida no MEV da amostra de 600°C .

A análise da mesma camada de óxido com a técnica EDS apresentou 27,37% de massa de oxigênio na camada inferior. A fração de massa na camada superior foi de 13%, mas, este resultado, possivelmente é influenciado pelos desníveis no óxido, provavelmente causado pela perda de óxido durante o polimento ou no processo de corte da amostra antes de embutir. A intensidade dos espectros dos elementos é apresentada na figura 5.8, sendo o espectro da área 1 da camada superior e área 2 da camada inferior. Na figura dos espectros são apresentados os elementos presentes na camada e, com maior intensidade, o espectro do oxigênio em relação a outros elementos. Ainda foi analisado outros pontos ao longo da amostra e os valores da fração de massa de oxigênio foram de 28,31% e 29,92%. Estes valores confirmam a presença do óxido e sugerem que há uma mistura de wustita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3). Este resultado não permite indicar, nem quantificar a proporção de cada óxido com precisão.

Utilizando a técnica de espectroscopia de Raman, foi obtido o espectro da figura 5.9. Como se vê na figura, os resultados apresentaram picos nos espectros de 221, 284, 655, 664 e 1320 cm^{-1} , coincidindo com os picos da magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3). Os picos 221, 284 e 1320 cm^{-1} apresentaram maior intensidade, o que indica uma presença

predominante da hematita (Fe_2O_3). Mas como já discutido, a técnica é mais sensível à hematita e pode interpretar magnetita como hematita. De forma que, pode-se concluir que o produto final da oxidação predominantemente é a magnetita (Fe_3O_4) com alguns traços de hematita, como relatados por Go et al. (2009 apud Stehle et al., 2011) e Singh et al. (2012).

Figura 5.8 – EDS das duas camadas de óxidos da amostra de 600°C .

Figura 5.9 – Espectroscopia de Raman da amostra oxidada a 600°C por 3 horas.

A amostra oxidada com temperatura de 1000°C apresentou porosidades na camada de óxido, sendo que em vários pontos da amostra foram observadas fissuras na camada de óxido com sentido da parte externa para o Ferro (Fe), a imagem obtida no MEV é apresentada na figura 5.10.

Os espectros obtido na análise de EDS são apresentados na figura 5.11. Estes espectros indicam a presença do oxigênio, ferro e alguns outros elementos em menor quantidade. E a fração de massa do oxigênio que foi obtida variou de 24,43% a 36,74%, dependendo da área analisada, esses valores sugerem a presença de uma mistura contendo magnetita (Fe_3O_4), wustita (FeO), hematita (Fe_2O_3) e oxigênio (O). As frações de massa dos elementos obtidos com o EDS permitiu confirmar a presença do óxido, mas não sendo possível indicar quais óxidos exatamente.

A técnica espectroscopia de Raman apresentou picos em 225, 293, 655, 664 e 1323 cm^{-1} , com maior intensidade nos picos 655 e 670 cm^{-1} . Estes picos possuem valores muito próximos, sendo difícil identificar se é wustita (FeO) ou magnetita (Fe_3O_4). Estes dados sugerem a presença do óxidos magnetita (Fe_3O_4) com traços de hematita (Fe_2O_3). Os espectros da amostra são apresentados na figura 5.12. Considerando os resultados da espectroscopia de Raman e do EDS conclui-se que esta amostra possui a magnetita como óxido predominante, mas com alguns traços de hematita.

Figura 5.10 – Imagem obtido com o MEV da amostra oxidada a 1000°C .

Figura 5.11 – EDS da camada do óxido da amostra oxidada a 1000°C por 3 horas

Figura 5.12 – Espectro de Raman da amostra oxidada a 1000°C por 3 horas.

A amostra de 800°C oxidada durante 1 hora apresentou uma camada não uniforme e algumas fissuras ao longo da superfície, como indicado na imagem obtida no MEV da figura 5.13. Nessa amostra ocorreu perda de massa e descolamento da camada de óxido do metal.

A presença de oxigênio sobre a superfície da amostra é confirmada com os espectros do EDS que são apresentadas na figura 5.14. Os resultados do EDS apresentaram fração mássica de oxigênio de 21,35%, 22,77% e 32,03% em três áreas distintas. Esses valores apresentam uma variação muito grande, sugerindo a presença de uma mistura de magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3).

Com a análise de Raman foi obtido o espectro da figura 5.15, que apresentou picos nos espectros 218, 290, 655, 664 e 1320 cm^{-1} com maior intensidade no último

pico, característico de hematita (Fe_2O_3). Estes picos sugerem a presença predominante de magnetita (Fe_3O_4) e traços de hematita (Fe_2O_3).

Figura 5.13 – Imagem da camada de óxido no MEV da amostra oxidada a 800°C por 1 hora.

Figura 5.14 – EDS da camada de óxido da amostra oxidada a 800°C e por 1 hora.

Figura 5.15 – *Espectro de Raman da amostra oxidada a 800°C por 1 hora.*

A ultima amostra analisada é a amostra oxidada a 800°C durante 4 horas, a imagem obtida no MEV é apresentada na figura 5.16. Observa-se a partir desta figura que há uma fenda entre a camada de óxido e o ferro decorrente da perda de massa durante a preparação da amostra e polimento. Esta amostra também apresentou algumas fissuras na camada de óxido.

Os resultados do EDS apresentaram fração de massa de oxigênio com valores na faixa de 22,88% a 23,99%. Esses valores são compatíveis com a proporção de massa de oxigênio na wustita (FeO), mas, o método é qualitativo. O espectro obtido com a técnica EDS é apresentado na figura 5.17. O espectro obtido com a técnica de espectroscopia de Raman é apresentado na figura 5.18, os picos dos espectros são 649, 655 e 664 cm^{-1} . Estes picos com alta intensidade são característico da wustita (FeO) e magnetita (Fe_3O_4). O resultado da técnica de espectroscopia de Raman confirma que nesta amostra o óxido predominante é magnetita (Fe_3O_4).

Comparando às amostras de 600 e 1000°C, foi observado que o óxido de ferro predominante nas amostras é a hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4). Porém, a amostra de maior temperatura apresentou maior presença de magnetita (Fe_3O_4) em relação a hematita (Fe_2O_3). Já para a amostra de menor temperatura a presença da magnetita (Fe_3O_4) foi menor.

As amostras de duração de 1 hora apresentaram, predominante, magnetita (Fe_3O_4), com traços de hematita (Fe_2O_3). Já a amostra oxidada durante 4 horas apresentou o óxido magnetita (FeO) como predominante. Mas, como já discutido, esta amostra apresentou algumas fendas e fissuras na camada de óxido, o que pode ter influenciado os resultados. Portanto, são necessários mais experimentos para obter resultados conclusivos.

Figura 5.16 – Imagem da camada de óxido obtida por MEV da amostra de 800°C por 4 horas.

Figura 5.17 – EDS da camada de óxido da amostra oxidada a 800 °C por 4 horas.

As amostras utilizadas no experimento de análise termogravimétrica não foram analisadas com o MEV e EDS. Para isso, foi empregada a técnica de espectroscopia de Raman na superfície das amostras. Nestes ensaios o resfriamento das amostras foi realizado pelo ar ambiente, o que influenciou os resultados das amostras. Os espectros destas amostras apresentaram maior intensidade nos picos característicos da hematita. O resfriamento em ar ambiente acarreta na oxidação para a magnetita (Fe_3O_4) ou para hematita (Fe_2O_3), mascarando os resultados da análise, sendo necessário o resfriamento em ambiente inerte. As imagens da camada de óxido foram capturadas com o microscópio óptico. Imagens da camada de óxido são apresentadas na figura 5.19 e as imagens foram

Figura 5.18 – *Espectro de Raman da amostra oxidada a 800 °C por 4 horas.*

capturados na escala de 20x. A amostra oxidada a 600°C apresentou uma camada fina com poucas porosidades. A amostra oxidada a 800°C apresentou uma camada mais espessa e mais uniforme, mas com bastante porosidades. A amostra oxidada com temperatura de 1000°C apresentou fissuras e fraturas na camada superficial ao longo da amostra. Além disso, apresentou porosidades como mostrado na figura 5.19c.

(a) Imagem da camada óxido do experimento TGA a 600°C , ampliação $20\times$.

(b) Imagem da camada óxido do experimento TGA a 800°C , ampliação $20\times$.

(c) Imagem da camada óxido do experimento TGA a 1000°C , ampliação $20\times$.

Figura 5.19 – Imagens das camadas de óxido obtidas com microscópio óptico.

5.4 Análise da cinética química

Para estudo da cinética química do processo de oxidação, inicialmente foi calculada a fração reagida para analisar a cinética usando o modelo Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMKA) (Lorente et al., 2008). Mas, a reação química ocorre na superfície criando uma camada protetora e os valores da fração reagida apresentaram valores muito baixos para estas amostras, mascarando os resultados. A fração reagida das amostras alcançava no máximo 10%, sendo estes valores baixos. De forma que foi possível comparar com a parte inicial da curva do modelo. Portanto, não seria correto utilizar este modelo para analisar a cinética química. Como alternativa foram utilizados os modelos simplificados apresentados na seção 3.1, sendo necessário apenas a variação da massa e o tempo correspondente. Além disso, por se tratar de uma oxidação por gases em alta temperatura, esses modelos podem ser utilizados.

Na análise da cinética química foram usados os modelos parabólico e linear de acordo com as eqs. 3.8 e 3.9. As constantes k_p e C foram obtidas com o ajuste de curva da variação de massa por área para cada temperatura estudada, pelo método dos mínimo quadrados.

A amostra oxidada na temperatura de 600°C apresentou uma oxidação com o comportamento parabólico e a curva teórica e os dados experimentais são apresentados na figura 5.20. Os valores das constantes ajustadas são $k_p = 2,21 \times 10^{-8}(g/s - cm^2)$ e $C = 7,17 \times 10^{-8}(g/cm^2)$. A oxidação é significativa durante a primeira hora e depois é limitada pela camada de óxido que dificulta a difusão do oxigênio. O ensaio desta amostra foi interrompido com 112 minutos de duração, pois a amostra não apresentava variação de massa significativa.

A amostra do ensaio de oxidação a 800°C também apresentou um comportamento de oxidação compatível com o modelo parabólico, mas como apresentado na figura 5.21, o modelo descreve o comportamento da oxidação deste ensaio, a menos nos primeiro 10 minutos. As constantes da curva parabólica foram obtidas $k_p = 3,36 \times 10^{-6}(g/s - cm^2)$ e $C = 7,37 \times 10^{-5}(g/cm^2)$. Estas amostras apresentaram apenas porosidades como pode ser observado na fotografia da figura 5.19b.

A amostra de 1000°C apresentou comportamento linear diferentemente das amostras anteriores, como pode ser observado no gráfico da figura 5.22. Foram obtido o valor da constante de velocidade $k_l = 1,1 \times 10^{-5}(g/s - cm^2)$. Esse comportamento linear é característico de materiais com camada de óxidos porosas, com trincas ou não protetivas (Fontana, 1987; Roberge, 1999). A camada de óxido desta amostra apresentou fraturas, trincas e porosidades ao longo da camada, como pode ser visto na fotografia da figura 5.19c. Em razão destas trincas, a oxidação ocorre de forma descontrolada, não formando uma barreira para a difusão do oxigênio, o que resulta neste comportamento linear. Também é

Figura 5.20 – Comparação do modelo cinético com dados do experimento da amostra oxidada a 600°C.

Figura 5.21 – Comparação do modelo cinético com dados do experimento da amostra oxidada a 800°C.

possível que a amostra apresente uma mudança de comportamento durante a oxidação tendo um comportamento sigmoidal. Mas é necessário mais experimentos, pois os dados experimentais estão relativamente dispersos no início da oxidação.

As constantes k_p e k_l são as constantes de velocidade de reação. Estas foram utilizadas para obter a relação do logaritmo da constante de velocidade, $\ln(k)$, com o inverso da temperatura, $1/T$, como pode se vê no gráfico da figura 5.23. A inclinação da reta é a relação da energia de ativação pela a constante universal dos gases, $-E/R$, esta

Figura 5.22 – Comparação do modelo cinético linear (eq. 3.9) com dados do experimento da amostra oxidada a 1000°C .

relação está presente no expoente da eq. 3.11. A partir da inclinação da reta foi calculada a energia de ativação para obter o valor de $E = 147,48 \text{ kJ/mol}$ e o fator pré-exponencial de $A_0 = 20,2$. A constante universal dos gases utilizada foi $R = 0,008314 \text{ kJ/mol} - \text{K}$.

A energia de ativação obtida apresentou valor maior, se comparado ao valor apresentado por Stehle et al. (2011). Como já discutido anteriormente, os experimentos foram conduzidos em condições e faixas de temperatura diferentes. Além disso, foram utilizados modelos diferentes para análise da cinética química. O modelo utilizado por Stehle et al. (2011) foi o JMAK, que apresentou a energia de ativação de 47 kJ/mol . Outro resultado utilizado como referência foi o de Lorente et al. (2008), este trabalhou com pó de ferro e a oxidação em uma faixa de temperatura de 330 a 450°C e o valor da energia de ativação foi de $18,7 \text{ kJ/mol}$.

O resultado obtido no experimento demonstrou uma sensibilidade maior à temperatura em relação aos resultados relatados na literatura. Isso pode ter ocorrido devido a composição química das amostras, entre outras condições do ensaio experimental, mas principalmente pelo formato geométrico das amostras. Em relação aos outros pares redox não foram encontrados resultados do processo de oxidação para a comparação.

Figura 5.23 – Curva $\ln(k) \times 1/T$ da amostra do ensaio de TGA.

6 Conclusões e Trabalhos Futuros

Nesta dissertação foi estudado a oxidação do ferro pelo vapor de água para a produção do gás hidrogênio em nível laboratorial, com objetivo de avaliar a influência da temperatura, a duração do processo de oxidação e a cinética química.

Com os estudos experimentais realizados e análises dos resultados, concluiu-se que com o aumento da temperatura de reação, o ganho de massa das amostras também aumenta proporcionalmente na faixa de temperaturas analisadas de 600 a 1000°C, com variação a cada 100°C. Ainda, os resultados do ensaio em que se varia a duração do processo de oxidação e, baseado na análise da técnica de termogravimetria, indicam que a oxidação era maior durante a primeira hora de experimento. Sendo que, posteriormente, a taxa de reação decrescia devido à formação de uma camada de óxido, o que criava uma proteção superficial impedindo a oxidação das camadas inferiores. Isso está de acordo com a teoria de Cabrera e Mott (1948), confirmado por Stehle et al. (2011), entre outros.

Porém, na amostra testada a 1000°C, isso não se verificou na faixa de temperatura estudada, uma vez que apresentou um comportamento de acréscimo de massa linear com o tempo. A explicação desse fenômeno se dá devido à difusão do átomo de oxigênio na camada de óxido ser maior em temperaturas mais altas, bem como através da presença de microfissuras, porosidades e trincas observadas na amostra.

A análise das amostras pela técnica de espectroscopia de Raman mostra que a camada de óxido em temperaturas de 600, 700 e 800°C foi formada, predominantemente, por magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3), com alguns traços de outros óxidos. Esses resultados foram os mesmos obtidos por Stehle et al. (2011). Na oxidação com temperatura de 900 e 1000°C a fase do óxido predominante foi a magnetita (Fe_3O_4).

Os resultados sugerem que a utilização do ferro com uma forma geométrica, que apresenta uma maior relação de área por volume, é mais favorável para a oxidação do ferro. Sendo a área da superfície do metal um fator importante para a produção do gás hidrogênio pelo processo de oxidação do ferro. Outra observação, é que a oxidação em temperaturas menores pode ser mais favorável, mas o processo de oxidação é lento.

6.1 Trabalhos futuros

Com a experiência obtida neste trabalho verificou-se que ainda são necessários mais estudos da reação química da dissociação da água por meio da oxidação do ferro.

Alguns estudos de oxidação do ferro e mais estudos em relação a produção de hidrogênio pela rota termoquímica, sugerimos os seguintes estudos como trabalhos futuros:

- Mais estudos experimentais da oxidação e cinética química do processo de oxidação do ferro, principalmente em faixas de temperaturas diferentes e geometria, como pelotas porosa, pó ou nano partículas;
- Estudos experimentais do processo de oxidação com ferro com elementos adicionais citados na revisão bibliográfica;
- Estudo da oxidação de outros metais para a produção de hidrogênio.

Referências

- Abanades, S.; Charvin, P.; Flamant, G.; Neveu, P. Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy. *Energy*, v. 31, n. 14, p. 2469–2486, 2006.
- Abanades, S.; Charvin, P.; Lemont, F.; Flamant, G. Novel two-step SnO_2/SnO water-splitting cycle for solar thermochemical production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 21, p. 6021–6030, 2008.
- Abanades, S.; Flamant, G. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy*, v. 80, n. 12, p. 1611–1623, 2006.
- Abanades, S.; Villafan-Vidales, H. I. CO_2 and H_2O conversion to solar fuels via two-step solar thermochemical looping using iron oxide redox pair. *Chemical Engineering Journal*, v. 175, p. 368–375, 2011.
- Abraham, B. M.; Schreiner, F. General Principles Underlying Chemical Cycles Which Thermally Decompose Water into the Elements. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 13, n. 4, p. 305–310, 1974.
- America Society for Metals International. *Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. 2. ed. ASM International, 2003. v. 13A. Disponível em: <<http://www.asmmaterials.info/>>. Acesso em: 15 de maior de 2016.
- Cabrera, N.; Mott, N. F. Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*, v. 12, n. 1, p. 163–184, 1948.
- Carty, R.; Mazumder, M.; Schreider, J.; Panborn, J. *Thermochemical Hydrogen Production*. [S.l.], 1981. v. 1-4.
- Charvin, P.; Abanades, S.; Flamant, G.; Lemort, F. Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production. *Energy*, v. 32, n. 7, p. 1124–1133, 2007.
- Colomban, P. Potential and Drawbacks of Raman (Micro)Spectrometry for the Understanding of Iron and Steel Corrosion. *New Trends and Developments in Automotive System Engineering*, p. 567–584, 2011.
- Dincer, I.; Joshi, A. S. Hydrogen. In: *Solar Based Hydrogen Production Systems*. [S.l.]: Springer, 2013. p. 1–5.
- Ehrensberger, K.; Frei, A.; Kuhn, P.; Oswald, H.; Hug, P. Comparative experimental investigations of the water-splitting reaction with iron oxide Fe_{1-y}O and iron manganese oxides $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{1-y}\text{O}$. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 78, n. 1, p. 151–160, 1995.
- Empresa de Pesquisa Energética. *Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional 2014*. [S.l.], 2014. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioSintese2014.aspx>>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2015.

- Fernández-Saavedra, R.; Gómez-Mancebo, M. B.; Caravaca, C.; Sánchez, M.; Quejido, A. J.; Vidal, A. Hydrogen production by two-step thermochemical cycles based on commercial nickel ferrite: Kinetic and structural study. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 13, p. 6819–6826, 2014.
- Fontana, M. G. *Corrosion Engineering*. 3. ed. [S.l.]: New York: Mc Graw-Hill Book Company, 1987.
- Funk, J. E.; Reinstrom, R. M. Energy Requirements in Production of Hydrogen from Water. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 5, n. 3, p. 336–342, 1966.
- Furler, P.; Sche, J.; Gorbar, M.; Moes, L.; Vogt, U.; Steinfeld, A. Solar Thermochemical CO₂ Splitting Utilizing a Reticulated Porous Ceria Redox System. 2012.
- Go, K. S.; Son, S. R.; Kim, S. D.; Kang, K. S.; Park, C. S. Hydrogen production from two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, International Association for Hydrogen Energy, v. 34, n. 3, p. 1301–1309, 2009.
- Goto, T. G.; Mourão, M. B.; Simões-Moreira, J. R. Estudo de rota termoquímica para produção de gás hidrogênio em redox de óxido de ferro. *Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural - Agrener GD*, 2015.
- Hacker, V. A novel process for stationary hydrogen production: the reformer sponge iron cycle (RESC). *Journal of Power Sources*, v. 118, n. 1-2, p. 311–314, 2003.
- Hacker, V.; Faleschini, G.; Fuchs, H.; Fankhauser, R.; Simader, G.; Ghaemi, M.; Spreitz, B.; Friedrich, K. Usage of biomass gas for fuel cells by the SIR process. *Journal of Power Sources*, v. 71, n. 1-2, p. 226–230, 1998.
- Hacker, V.; Fankhauser, R.; Faleschini, G.; Fuchs, H.; Friedrich, K.; Muhr, M.; Kordesch, K. Hydrogen production by steam-iron process. *Journal of Power Sources*, v. 86, n. 1, p. 531–535, 2000.
- Joshi, A. S.; Dincer, I.; Reddy, B. V. Exergetic assessment of solar hydrogen production methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 10, p. 4901–4908, 2010.
- Kodama, T.; Gokon, N. Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production. *Chemical reviews*, p. 4048–4077, 2007.
- Kubo, S.; Kasahara, S.; Okuda, H.; Terada, A.; Tanaka, N.; Inaba, Y.; Ohashi, H.; Inagaki, Y.; Onuki, K.; Hino, R. A pilot test plan of the thermochemical water-splitting iodine–sulfur process. *Nuclear Engineering and Design*, v. 233, n. 1-3, p. 355–362, oct 2004.
- Lafuente, B.; Downs, R.; Yang, H.; Stone, N. The power of databases: the rruff project. *Highlights in Mineralogical Crystallography*, ed. T. Armbruster and RM Danisi, W. De Gruyter, Berlin, Germany, p. 1–30, 2015.
- Leveïque, G.; Abanades, S. Thermodynamic and kinetic study of the carbothermal reduction of SnO₂ for solar thermochemical fuel generation. *Energy and Fuels*, v. 28, n. 2, p. 1396–1405, 2014.

- Lorente, E.; na, J. P.; Herguido, J. Cycle behaviour of iron ores in the steam-iron process. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 12, p. 7043–7050, 2011.
- Lorente, E.; Peña, J.; Herguido, J. Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability. *Journal of Power Sources*, v. 192, n. 1, p. 224–229, 2009.
- Lorente, E.; Peña, J. A.; Herguido, J. Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: Oxidation stage and ageing of solid. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 2, p. 615–626, 2008.
- Lundberg, M. Model calculations on some feasible two-step water splitting processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 18, n. 5, p. 369–376, 1993.
- McQuillan, B.; Brown, L.; Besenbruch, G.; Tolman, R.; Cramer, T.; Russ, B.; Vermillion, B.; Earl, B.; Hsieh, H.; Chen, Y. et al. High efficiency generation of hydrogen fuels using solar thermochemical splitting of water: annual report. *General Atomics, Report No. GA-A24972*, 2004.
- Medeiros, A. *Santos Dumont e a física do cotidiano*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2006.
- Melchior, T. *H₂ Production by the two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions*. 118 f. Tese (Doctor of Sciences) — Swiss Federal Institute of Technology in Zurich, Zurich, 2009.
- Miller, J. E.; Evans, L. R.; Stuecker, J. N.; Allendorf, M. D.; Siegel, N. P.; Diver, R. B. Materials development for the cr5 solar thermochemical heat engine. In: American Society of Mechanical Engineers. *ASME 2006 International Solar Energy Conference*. [S.l.], 2006. p. 311–320.
- Milshtein, J. D.; Gratz, E.; Basu, S. N.; Gopalan, S.; Pal, U. B. Study of the two-step W/WO₃ solar to fuel conversion cycle for syngas production. *Journal of Power Sources*, Elsevier B.V, v. 236, p. 95–102, 2013.
- Nakamura, T. Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures. *Solar Energy*, v. 19, n. 5, p. 467–475, 1977.
- Naterer, G. F.; Dincer, I.; Zamfirescu, C. *Hydrogen production from nuclear energy*. [S.l.]: Springer, 2013.
- National Institute of Standards and Technology. *NIST JANAF Thermochemical Tables*. 1985. Disponível em: <<http://kinetics.nist.gov/>>. Acesso em: 20 de maio de 2015.
- Nigro, L. G. *Concepção de um receptor de cavidade para concentração de energia solar para aplicação em reatores químicos*. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) — Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- Orhan, M. F.; Dincer, I.; Rosen, M. A. Efficiency analysis of a hybrid copper–chlorine (Cu–Cl) cycle for nuclear-based hydrogen production. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 1-2, p. 132–137, 2009.
- Otsuka, K.; Kaburagi, T.; Yamada, C.; Takenaka, S. Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides. *Journal of Power Sources*, v. 122, n. 2, p. 111–121, 2003.

- Palumbo, R.; Lédé, J.; Boutin, O.; Ricart, E. E.; Steinfeld, A.; Möller, S.; Weidenkaff, A.; Fletcher, E. A.; Bielicki, J. The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench process - I. The scientific framework for the process. *Chemical Engineering Science*, v. 53, n. 14, p. 2503–2517, 1998.
- Ribas, V. E. *Estudo da utilização de concentradores solares para o processo de gaseificação de biomassa – concepção de um reator químico solar*. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) — Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- Roberge, P. *Handbook of corrosion engineering*. [S.l.]: McGraw-Hill Professional, 1999.
- Ruff project. *Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals*. 2015. Disponível em: <<http://rruff.info/>>. Acesso em: 25 abril 2016.
- Scheffe, J. R.; Steinfeld, A. Oxygen exchange materials for solar thermochemical splitting of H₂O and CO₂: a review. *Materials Today*, v. 17, n. 7, p. 341–348, 2014.
- Sibieude, F.; Ducarroir, M.; Tofghi, A.; Ambriz, J. High temperature experiments with a solar furnace: The decomposition of Fe₃O₄, Mn₃O₄, CdO. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 7, n. 1, p. 79–88, 1982.
- Silva, E. P. da. *Introdução à tecnologia e economia do hidrogênio*. 1. ed. Campinas, SP: [s.n.], 1991.
- Simões-Moreira, J. R.; Rodrigues, J. da R. H.; Goto, T. G.; Ribas, V. E. Economia do hidrogênio. In: Simões-Moreira, J. R. (Org.). *Energias Renováveis, Geração Distribuída e Eficiência Energética*. 1. ed. [S.l.]: LTC, 2016. cap. 14. Em impressão.
- Singh, A.; Al-Raqom, F.; Klausner, J.; Petrasch, J. Production of hydrogen via an Iron/Iron oxide looping cycle: Thermodynamic modeling and experimental validation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 9, p. 7442–7450, 2012.
- Souriau, D. Procédé et dispositif pour l'utilisation d'énergie thermique à haute température, en particulier d'origine nucléaire. *Device and method for the use of high temperature heat energy, in particular of nuclear origin. France Patent FR2135421*, 1972.
- Stamatiou, A. *H₂O and CO₂ reduction by Zn and FeO for solar thermochemical fuel production*. 149 f. Tese (Doutor em Ciência) — Swiss Federal Institute of Technology in Zurich, Zurich, 2012.
- Stehle, R.; Bobek, M.; Hooper, R.; Hahn, D. Oxidation reaction kinetics for the steam-iron process in support of hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 23, p. 15125–15135, 2011.
- Steinfeld, A. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 27, n. 6, p. 611–619, 2002.
- Steinfeld, A. Solar thermochemical production of hydrogen - A review. *Solar Energy*, v. 78, n. 5, p. 603–615, 2005.
- Steinfeld, A.; Sanders, S.; Palumbo, R. Design aspects of solar thermochemical engineering — A case study : Two-step water-splitting cycle using the Fe₃ O₄ / FeO redox system. *Solar Energy*, v. 65, n. 1, p. 43–53, 1999.

- Svoboda, K.; Slowinski, G.; Rogut, J.; Baxter, D. Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by iron based chemical looping process at lower temperatures. *Energy Conversion and Management*, v. 48, n. 12, p. 3063–3073, 2007.
- Tamaura, Y.; Steinfeld, A.; Kuhn, P.; Ehrensberger, K. Production of solar hydrogen by a novel, 2-step, water-splitting thermochemical cycle. *Energy*, v. 20, n. 4, p. 325–330, 1995.
- Tamaura, Y.; Ueda, Y.; Matsunami, J.; Hasegawa, N.; Nezuka, M.; Sano, T.; Tsuji, M. Solar Hydrogen Production By Using Ferrites. *Solar Energy*, v. 65, n. 1, p. 55–57, 1999.
- Wagner, C.; Grunewald, K. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 369, p. 455, 1938.
- Weidenkaff, A.; Nüesch, P.; Wokaun, A.; Reller, A. Mechanistic studies of the water-splitting reaction for producing solar hydrogen. *Solid State Ionics*, v. 101–103, Part 2, p. 915 – 922, 1997. International Symposium on the Reactivity of Solids.
- Weidenkaff, a.; Reller a.W; Wokaun, a.; Steinfeld, a. Thermogravimetric analysis of the ZnO/Zn water splitting cycle. *Thermochimica Acta*, v. 359, n. 1, p. 69–75, 2000.

Anexos

ANEXO A – Espectro de Raman dos minerais

Neste anexo são apresentados os dados dos minérios e seus espectro de Raman utilizados como referência para a comparação com dos espectros das amostras. Os minérios utilizados foram a hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4).

Magnetita:

NAMES=Magnetite
RRUFFID=R080025
IDEAL CHEMISTRY= $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$
LOCALITY=2500' level, Zinc Corporation of America mine #4,
Balmat, New York, USA
OWNER=RRUFF
SOURCE=William W. Pinch
DESCRIPTION=Black cubes
STATUS=The identification of this mineral has been confirmed
by X-ray diffraction.
URL=rruff.info/R080025

Figura A.1 – Espectro de magnetita utilizado como referência.

Hematita:

NAMES=Hematite

RRUFFID=R050300

IDEAL CHEMISTRY=Fe₂O₃

LOCALITY=Argentina

OWNER=RRUFF

SOURCE=Eugene Schlepp

DESCRIPTION=Pseudomorph after magnetite

STATUS=The identification of this mineral has been confirmed by X-ray diffraction and chemical analysis

URL=rruff.info/R050300

Figura A.2 – Espectro de Raman da hematita utilizado como referência.