

MARCELO GONÇALVES ROSMANINHO

SISTEMAS REDOX REVERSÍVEIS
Fe⁰/ÓXIDO DE FERRO
PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

**Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas
da Universidade Federal de Minas Gerais
como requisito parcial para a obtenção do
grau de Doutor em Ciências - Química.**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
BELO HORIZONTE

2010

Rosmaninho, Marcelo Gonçalves

R821s Sistemas redox reversíveis Fe^o/óxido de ferro
2010 para produção de hidrogênio./ Marcelo Gonçalves
T Rosmaninho. 2010.

iv; 162f. : il.

Orientadora: Maria Helena Araujo.

Co-orientador: Rochel Montero Lago

Bibliografia: p.153-162

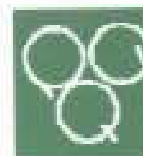
Doutorado (Tese) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.

1.Química inorgânica - Teses 2.Produção de
hidrogênio - Teses 3.Óxidos de ferro - Teses
I.Araujo, Maria Helena, Orientadora III.Lago, Rochel
Montero, Co-orientador IV.Título

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: ppguimic@zeus.qui.ufmg.br



"Sistemas Redox Reversíveis Fe/Oxido de Ferro para a Produção de Hidrogênio"


Marcelo Gonçalves Rosmaninho

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Maria Helena de Araujo - Orientadora
UFMG


Prof. Rochel Monfero Lago - Co-Orientador
UFMG


Prof. Ricardo Reis Soares
UFU


Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFLA


Prof. Rosana Zacarias Domingues
UFMG


Prof. Clésia Cristina Nascentes
UFMG

Belo Horizonte, 10 de agosto de 2010.

MARCELO GONÇALVES ROSMANINHO

**SISTEMAS REDOX REVERSÍVEIS
Fe⁰/ÓXIDO DE FERRO
PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Tese de Doutorado

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Helena Araujo

Co-orientador: Prof. Dr. Rochel Montero Lago

Co-orientadores (Espanña): Prof. Dr. Jose Luis García Fierro

Prof. Dr. Rufino Navarro Yerga

Colaboradora: Prof^a. Dra. Flávia Cristina Camilo Moura

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

BELO HORIZONTE

Agosto / 2010

Dedico esta tese a minha família e aos meus amigos do passado, do presente, do futuro e especialmente aos de todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À minha querida, amada e idolatrada Professora Maria Helena Araujo, pela orientação, confiança, dedicação, amizade, carinho e, acima de tudo, muita paciência.

Ao incomparável Professor Rochel Montero Lago pela orientação, pelo apoio constante, confiança, dedicação e amizade.

Aos Professores José Luis García Fierro e Rufino Navarra Yerga, pela hospitalidade, orientação e companherismo durante o período de estágio no ICP, em Madrid.

Às diversas pessoas que estiveram envolvidas em alguma etapa deste trabalho, por toda contribuição, em especial aos Professores Flávia Cristina Camilo Moura, José Domingos Ardison, José Domingos Fabris, José Danilo Ayala, Karim Sapag, Nestor Tancredi Mogliazza, bem como ao senhor Márcio César pela ajuda nos Mössbaers. E ainda mais especialmente aos meus quase sempre dedicados alunos de IC: Guilherme, Rafael, Joel, Roberta e, especialmente, Lívia que manteve os trabalhos no Brasil em andamento enquanto eu estava em terras ibéricas. E também a Kate e Gustavo, sem os quais a Tese teria tardado ainda mais.

Aos companheiros ‘españoles’, que tornaram minha estadia na Espanha muito mais agradável e inesquecível: Sarita, Maricruz, Maria Elena, Consuelo, Fabian, Nikos, Piti, Aldossary, Horácio e tantos outros amigos do além-mar.

A todos os membros do Grupo de Catálise e Química Ambiental, com os quais convívio ‘quase’ sempre agradável e bem humorado durante os longos anos em que permanecemos juntos gerou ótimas amizades. Juuu, Carlita, João, Bituca, Paty, Evelisy, Professor Doutor Fabiano e tantos outros... Sentirei muita falta do convívio diário com todos vocês.

A Roberto Couceiro Lois, que além da amizade e paciência em aturar minhas lamentações, ainda se dispôs a auxiliar na realização das análises por DRX.

A todos que em algum momento me apoiaram, seja com palavras de incentivo ou com auxílio direto ou indireto.

Aos vários professores e mestres que foram parte responsável por meu crescimento durante esta minha vida, não somente na UFMG, mas também nos anos anteriores.

Ao CNPq e à CAPES, pelo apoio financeiro.

Em especial ...

À minha família, em especial aos meus pais, Dilma e Francisco, ao meu irmão Cláudio e a minha tia Ivete, não somente por minha existência, mas pelo amor, compreensão e tudo mais que já fizeram e ainda farão por mim.

Aos meus queridos amigos, antigos e novos, do passado, do presente e do futuro. Ao grande Jobierto, a Kate, Lucci, Tiago, Sérgio, Juuu, Paty, Bituca, Fabiano, João, Carlita e tantos outros. Por serem as velas que me impulsionam ao futuro e as âncoras que me seguram em momentos de tormenta.

A todos colegas, amigos e aliados, em todos os mundos, tempos e existências, por darem sentido a minha vida, por me darem força para continuar, por me mostrarem a verdade, por existirem.

Aos inimigos, por mostrarem meus defeitos de forma mais intensa do que faria qualquer amigo, e por ajudarem também em minha evolução espiritual, para que um dia me torne uma pessoa melhor.

Aos grandes mestres da humanidade, cientistas, filósofos ou pessoas comuns, que com sua contribuição ajudaram na evolução e na visão da humanidade como um todo.

Aos mestres ficcionais, mas que mesmo imaginários transmitem sabedoria ao mundo. Em especial ao Mestre dos Magos, ao Oráculo, ao grande Takuan-Sama, ao mestre Yoda e ao insuperável Mithrandir. E aos criadores destes e de outros ícones, como Asimov, Douglas Adams, J.R.R. Tolkien e muitos outros.

Ao Desconhecido, sem o qual a vida seria muito monótona, e nós cientistas não teríamos muito que fazer.

A mim mesmo, pois acho que mereço.

E, por fim, a Allah, Brahman, Mãe Gaia, Deus, Deusa ou qualquer outro nome que se queira dar ao Inominável, sem o qual nada do que foi feito existiria.

DON'T PANIC!!!

RESUMO

O hidrogênio é o combustível do futuro, seja pela eficiência energética ou pelo aspecto ambiental. Os maiores desafios nesta área hoje são encontrar formas eficientes de produzir hidrogênio para estas aplicações e encontrar formas seguras, simples e de baixo custo para seu armazenamento. Neste trabalho de doutorado foi investigado um sistema inovador para a produção de hidrogênio utilizando combustíveis renováveis e/ou baixo custo e de baixo impacto ambiental tais como etanol, gás natural e luz solar. Este sistema se baseia em duas reações reversíveis envolvendo as fases Fe^0 e óxidos de ferro. Na primeira reação o óxido de ferro reage com o combustível, e.g. etanol, para formar ferro metálico, e em uma segunda etapa o ferro produzido é re-oxidado utilizando-se água, levando a produção de hidrogênio. O trabalho foi dividido em quatro etapas principais:

(i) Síntese e caracterização dos óxidos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, seguida de testes de redução através da técnica de Reação a Temperatura Programada (ReTP). Os resultados obtidos mostraram que etanol pode reduzir qualquer uma das fases de ferro. Análises por DRX, Mössbauer, TG/DTA, MEV e reações com etanol realizadas a 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900°C sugeriram a formação de diferentes produtos dependendo da temperatura: Fe_3O_4 a 300 °C, Fe_{1-x}O a 500 °C, Fe^0 a 600 °C e Fe_3C a temperaturas acima de 600 °C, bem como deposição de carbono.

(ii) Síntese e caracterização de compósitos de óxidos de ferro suportados em Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 com teores de 7, 14, 21 e 35 % em peso de ferro, bem como estudos ReTP com etanol para estes materiais. Para todos estes materiais suportados, partículas de dimensões nanométricas de óxidos de ferro são reduzidas de forma semelhante aos óxidos de ferro puros. No entanto, observou-se que o ferro reage com o suporte no caso de SiO_2 e de TiO_2 .

(iii) Realização de ciclos de redox utilizado-se, inicialmente, hidrogênio e, posteriormente, etanol, para redução dos óxidos de ferro puros e suportados, seguido de oxidação com água. Tanto a hematita pura quanto a suportada em alumina mostraram-se ativas por pelo menos cinco ciclos consecutivos de redução/oxidação, sendo a suportada consideravelmente mais ativa.

(iv) Uma parte do trabalho foi realizado no Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) do Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) na Espanha, sob co-orientação do Prof. Dr. Jose Luis García Fierro. Nesta parte, ferritas com diferentes teores de níquel foram utilizadas em ciclos redox similares aos anteriores, mas utilizando a redução puramente térmica da ferrita a temperaturas de até 1400 °C, seguida de oxidação com água a até 1200 °C, em uma simulação das condições utilizadas em um reator solar. As amostras foram caracterizadas por TPR, TPO, MEV, DRX, ICP e XPS e submetidas a ciclos de redução térmica e oxidação com água. Os resultados mostraram que a ferrita totalmente substituída (NiFe_2O_4) é mais facilmente reduzida termicamente, bem como apresenta maior estabilidade quando submetida a múltiplos ciclos redox. Além disso, a ferrita suportada apresentou uma produção de hidrogênio consideravelmente superior à não suportada.

ABSTRACT

Hydrogen is the fuel of future, due to its energetic efficiency and the environmental aspects. The most important current challenges are to develop efficient methods to produce hydrogen and find safe, simple and low cost forms to store and transport the H₂ gas. In this work it was investigated a new system for hydrogen production using renewable and/or low cost and environmental impact fuels, like ethanol, natural gas or solar radiation. This system is based on two reversible reactions involving Fe⁰ and iron oxides. In the first reaction the iron oxide reacts with the fuel, e.g. ethanol, to produce metallic iron, and in a second step the produced iron is re-oxidized using water, producing hydrogen. The work is divided into four parts:

(i) Synthesis and characterization of the iron oxides α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, α -FeOOH, following by reduction in Temperature Programmed Reaction (TPRe) experiments. The results showed that ethanol reduces the different iron oxides. XRD, Mössbauer, TG/DTA and SEM analysis, as well as the reactions carried out at 300, 400, 500, 600, 700, 800 and 900 °C suggested the formation of the different products depending on the temperature: Fe₃O₄ at 300 °C, Fe_{1-x}O at 500 °C, Fe⁰ at 600 °C and Fe₃C at temperatures higher than 600 °C, as well as carbon deposition.

(ii) Synthesis and characterization of iron oxides composites supported on Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂ with 7, 14, 21 e 35 wt% of iron. The supported iron oxides are reduced in a similar way to the pure oxides. However, iron reacted with the SiO₂ and TiO₂ support to form more stable oxides.

(iii) Study of redox cycles using hydrogen and also ethanol for the reduction of the iron oxides supported and unsupported, following of the oxidation with water. Both the pure hematite and the alumina-supported iron oxides showed activity for at least five consecutive reduction/oxidation cycles. The supported iron oxides were significantly more active during reduction/oxidation cycles.

(iv) Use of Ni ferrites in redox cycles similar to the previous ones, but using thermal reduction of the ferrites at temperatures up to 1400 °C, following by oxidation with water up to 1200 °C, simulating the condition used in a solar reactor. The samples were characterized by TPR, TPO, SEM, XRD, ICP and XPS, and submitted to thermal reduction and water splitting cycles. The results showed that the completely substituted ferrite (NiFe₂O₄) is more easily reduced, as well shows higher stability when submitted to multiple redox cycles. However, the supported ferrite showed higher hydrogen production compared to the unsupported one. This part of the work was carried out at the Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) in Madrid.

RESUMEN

El hidrógeno es el combustible del futuro, ya sea por su eficiencia energética o por el aspecto del medio ambiente. Los mayores desafíos en este ámbito hoy son encontrar maneras eficientes de producir hidrógeno para estas aplicaciones y encontrar maneras más sencillas, seguras y de bajo coste para su almacenamiento. En este trabajo de doctorado fue investigado un sistema innovador para la producción de hidrógeno utilizando combustibles renovables y/o de bajo coste y bajo impacto ambiental, como etanol, gas natural y energía solar. Este sistema tiene como base dos reacciones reversibles involucrando las fases Fe° y óxido de hierro. En la primera reacción, el óxido de hierro reacciona con el combustible, e.g. etanol, para producir hierro metálico, y en una segunda parte el hierro producido es re-oxidado utilizando el agua, llevando a la producción de hidrógeno. El trabajo fue dividido en cuatro etapas principales:

(i) Síntesis y caracterización de los óxidos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, seguida de pruebas de reducción por medio de la técnica de Reacción a Temperatura Programada (ReTP). Los resultados obtenidos mostraron que el etanol puede reducir cualquiera de las fases de hierro. Análisis por DRX, Mössbauer, TG/DTA, MEV y reacciones realizadas a 300, 400, 500, 600, 700, 800 y 900 °C sugieren la formación de distintos productos dependiendo de la temperatura: Fe_3O_4 a 300 °C, Fe_{1-x}O a 500 °C, Fe° a 600 °C e Fe_3C a temperaturas superiores a 600 °C, así como la deposición de carbón.

(ii) Síntesis y caracterización de compuestos de óxido de hierro soportados en Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 con contenidos de 7, 14, 21 y 35 % en peso de hierro, así como estudios ReTP con etanol para estos materiales. Para todos estos materiales soportados, las partículas con dimensiones nanométricas de óxidos de hierro se reducen de manera similar a los óxidos de hierro puro. Sin embargo, se observó que el hierro reacciona con el apoyo en el caso de SiO_2 y de TiO_2 .

(iii) Hacer ciclos redox utilizando, inicialmente, hidrógeno y, a continuación, etanol, para la reducción de los óxidos de hierro puros y soportados, seguido de la oxidación con agua. Tanto la hematita pura cuanto la soportada en alumina mostraban se activas hasta por lo menos cinco ciclos seguidos de reducción/oxidación, siendo la soportada considerablemente más activa.

(iv) Una parte del doctorado fue realizado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en España, bajo la co-dirección del Prof. Dr. José Luis García Fierro. En esta parte, ferritas con distintos contenidos de níquel fueron utilizadas en ciclos redox similares a los anteriores, pero utilizando la reducción puramente térmica de la ferrita a temperaturas de hasta 1400 °C, seguida de oxidación con agua hasta 1200 °C, en una simulación de las condiciones encontradas en un horno solar. Las muestras fueron caracterizadas por TPR, TPO, SEM, DRX, ICP y XPS, y sujetadas a ciclos de reducción térmica y oxidación con el agua. Los resultados mostraron que la ferrita reemplazada por completo (NiFe_2O_4) es más fácilmente reducida térmicamente, así como presenta mayor estabilidad cuando sometida a múltiples ciclos redox. Además, La ferrita soportada presentó una producción de hidrógeno considerablemente superior a la no-soportada.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	IV
1. RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. INTRODUÇÃO.....	5
3.1. O HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL	5
3.1.1. <i>As Células à Combustível</i>	5
Histórico.....	7
Tipos de Célula a Combustível	8
3.1.2. <i>A Produção de Hidrogênio</i>	11
Processo Vapor-Ferro.....	15
3.2. O ETANOL	16
3.3. O FERRO E OS ÓXIDOS DE FERRO	18
Ferro Metálico e Ligas Ferro-Carbono.....	18
Óxidos de Ferro.....	19
Ferritas ($M_xFe_{3-x}O$).....	23
4. PARTE EXPERIMENTAL	25
4.1. SÍNTESE DOS ÓXIDOS DE FERRO	25
Síntese da Hematita.....	25
Síntese da Goetita.....	25
Síntese da Magnetita	25
Síntese da Maghemita	26
4.2. SÍNTESE DAS HEMATITAS SUPORTADAS	26
4.3. SÍNTESE DAS FERRITAS DE NÍQUEL	27
Síntese das ferritas não suportadas.....	27
Síntese das ferritas suportadas em alumina	28
4.4. TESTES DE REAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RETP).....	28
4.5. TERMÓLISE CATALÍTICA DA ÁGUA (TCA)	29
4.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	30
4.7. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	31
4.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	33
4.9. ANÁLISE TÉRMICA	33
4.10. ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE	34
4.11. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) E OXIDAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)	34
4.12. ANÁLISE ELEMENTAR (ICP)	35
4.13. ESPECTROSCOPIA FOTO-ELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS)	35

RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5. REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO COM ETANOL	37
5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS PUROS	37
Difração de Raios-X.....	37
Espectroscopia Mössbauer	38
5.2. REAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (ReTP) COM ETANOL	41
Reação sem a presença de óxido (Branco)	41
Reação com Ferro Metálico	43
Reação com Hematita	44
Reação com Magnetita.....	50
Maghemita	54
Goetita.....	58
5.3. CONCLUSÕES PARCIAIS	63
6. ÓXIDOS DE FERRO SUPOSTADOS	67
6.1. SÍNTESE DAS HEMATITAS SUPOSTADAS.....	67
6.2. COMPÓSITO DE HEMATITA SUPOSTADA EM ALUMINA.....	68
6.2.1. <i>Caracterização das Hematitas Suportadas em Alumina</i>	68
Difração de Raios-X.....	68
Espectroscopia Mössbauer	69
Medida de Área Superficial BET	72
Microscopia Eletrônica de Varredura.....	73
6.2.2. <i>Reação à Temperatura Programada (ReTP) com Etanol das Hematitas Suportadas em Alumina</i>	75
Reação sem a presença do composto (Branco)	75
Reações em presença da alumina pura	75
Reações em presença dos compostos hematita/alumina.....	77
6.2.3. <i>Conclusões Parciais</i>	92
6.3. COMPÓSITO DE HEMATITA SUPOSTADA EM SÍLICA.....	95
6.3.1. <i>Caracterização das Hematitas Suportadas em Sílica</i>	95
Difração de Raios-X.....	95
Espectroscopia Mössbauer	96
Área Superficial B.E.T.....	99
6.3.2. <i>Reação à Temperatura Programada (ReTP) com Etanol das Hematitas Suportadas em Sílica</i>	100
Reações sem a presença do composto (Branco) e em presença da sílica pura.....	100
Reações em presença dos compostos hematita/sílica	102
6.3.3. <i>Conclusões Parciais</i>	107
6.4. COMPÓSITOS DE HEMATITA SUPOSTADA EM DIÓXIDO DE TITÂNIO	110
Difração de Raios-X.....	110
Espectroscopia Mössbauer	111

6.4.1.	<i>Reação à Temperatura Programada (ReTP) com Etanol das Hematitas Suportados em Óxido de Titânio</i>	113
	Reações sem a presença do compósito (Branco) e em presença de TiO ₂ puro.....	114
	Reações em presença dos compósitos hematita/dióxido de titânio.....	115
6.4.2.	<i>Conclusões Parciais</i>	120
6.5.	COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES SUPORTES.....	122
7.	CICLOS REDOX FERRO/ÓXIDO DE FERRO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	127
7.1.	CICLOS REDOX UTILIZANDO HIDROGÊNIO COMO REDUTOR.....	127
7.1.1.	<i>Redução à temperatura programada (TPR)</i>	127
7.1.2.	<i>Ciclos Redox com hidrogênio</i>	128
7.2.	CICLOS REDOX UTILIZANDO ETANOL COMO REDUTOR.....	132
7.2.1.	<i>Ciclos redox com hematita não suportada</i>	133
7.2.2.	<i>Ciclos redox com Fe14A</i>	135
7.3.	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	136
8.	TERMÓLISE CATALÍTICA DA ÁGUA UTILIZANDO FERRITAS DE NÍQUEL	137
8.1.1.	<i>Caracterização das ferritas de níquel</i>	137
8.1.2.	<i>Ciclos de Termólise Catalítica da Água em Duas Etapas</i>	143
8.2.	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	150
9.	CONCLUSÕES GERAIS E TRABALHOS FUTUROS	151
	REFERÊNCIAS	153
	ANEXOS	A
	TRABALHOS EM CONGRESSO.....	AI
	ARTIGOS E PATENTES.....	AII

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura ou Símbolo	Significado
AFC	Alkaline Fuel Cell (Célula a Combustível Alcalina)
AR	Área Relativa (na Espectroscopia Mössbauer)
B_{hf}	Campo Hiperfino (na Espectroscopia Mössbauer)
B.E.T.	Medida de área superficial pelo método de Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Drifração de Raios-X
d	Distância entre os planos cristalinos, na DRX
DTA	Differential Thermal Analysis (Análise Térmica Diferencial)
DTG	Derivate Termogravimetry (Termogravimetria Derivada)
FID	Flame Ionization Detector (Detector de Ionização por Chama)
Gt	Goetita (α -FeOOH)
Ht	Hematita (α -Fe ₂ O ₃)
ICP [-OES]	Inductively Coupled Plasma [-Optical Emission Spectroscopy] (Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado)
l	Tamanho médio dos cristalitos, na DRX
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mh	Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell (Célula a Combustível de Carbonato Fundido)
Mt	Magnetita (Fe ₃ O ₄)
NF	Nickel Ferrite (Ferrita de Níquel – NiFe ₂ O ₄)
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell (Célula a Combustível de Ácido Fosfórico)
PEFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell (Célula a Combustível de Eletrólito Polimérico)
PEMFC	Proton Exchange Membran Fuel Cell (Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons)
ReTP	Reação à Temperatura Programada
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (Célula a Combustível de Óxido Sólido [ou de Cerâmica])
T_c	Temperatura Curie
TCA	Termólise Catalítica da Água
TCD	Thermal Conductivity Detector (Detector de Condutividade Térmica)
TG	Termogravimetria
TPO	Temperature Programmed Oxidation (Oxidação à Temperatura Programada)
TPR	Temperature Programmed Reduction (Redução à Temperatura Programada)
u.a.	Unidade Aleatória
Wt	Wüstita (Fe _{1-x} O)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X)
α -Fe	Forma alotrópica do ferro com estrutura cúbica de corpo centrado
γ -Fe	Forma alotrópica do ferro com estrutura cúbica de face centrada
δ -Fe	Forma alotrópica do ferro com estrutura cúbica de corpo centrado
δ	Deslocamento Isomérico (na Espectroscopia Mössbauer)
Δ	Deslocamento Quadrupolar (na Espectroscopia Mössbauer)
ϵ	Desdobramento Quadrupolar (na Espectroscopia Mössbauer)
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de incidência ou reflexão (na DRX)

CAPÍTULO 1

RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA

ΓΝΩΘΙΣ ΑΥΤΟΝ

1. RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA

O hidrogênio é o combustível do futuro, seja pela eficiência energética ou pelo aspecto ambiental. Provavelmente, em alguns anos, fontes fixas para a produção de energia elétrica (p.ex. para casas e indústrias) e fontes móveis (p. ex. automóveis) utilizarão as células à combustível alimentadas com H_2 . Um dos desafios hoje é encontrar formas eficientes de produzir hidrogênio para estas aplicações. Outro grande desafio é encontrar formas seguras, simples e de baixo custo para seu armazenamento, visto que o H_2 é um gás de baixa densidade e exige vários cuidados especiais para estocagem e transporte devido ao alto risco de explosão.

Dentro deste contexto, alguns grupos em todo mundo, têm trabalhado em formas físicas e químicas de armazenar e produzir H_2 . Alguns exemplos são: sólidos ultra-microporosos, tais como nanotubos, zeolitas e carvões ativados para a adsorção física, ligas metálicas tais como NaAl que formam hidretos $NaAlH_4$.

Neste trabalho de doutorado pretende-se investigar vários aspectos de um novo sistema baseado em Fe^0/Fe_2O_3 para produção e armazenamento de H_2 .

O Funcionamento do sistema Fe^0/Fe_2O_3 proposto

O sistema Fe^0/Fe_2O_3 funciona através de um ciclo redox composto de duas etapas (**Figura 1.1**):

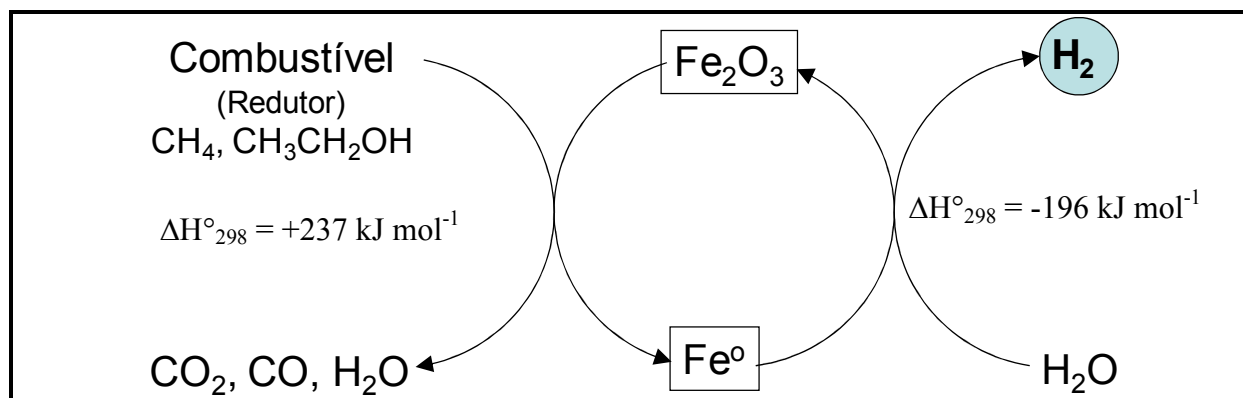
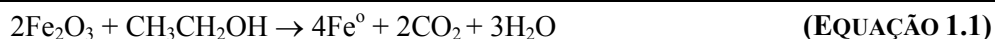


FIGURA 1.1. CICLO REDOX PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE UM SISTEMA Fe^0 /ÓXIDO DE FERRO

Etapa 1: Redução do óxido de ferro (por exemplo Fe_2O_3) por um combustível de baixo custo, boa disponibilidade e/ou renovável (por exemplo etanol):



Nesta redução é produzido ferro metálico que será então responsável pela geração de H_2 a partir da H_2O de acordo com a Etapa 2.

Etapa 2: Reoxidação do Fe° por H_2O para a produção de H_2 :



Um exemplo de aplicação deste sistema em uma fonte móvel que poderia ser proposto seria: (i) o carro tem um reservatório de H_2O e o sistema contendo Fe° , (ii) através da injeção de H_2O , o H_2 é produzido e alimenta a célula combustível, (iii) após a oxidação do ferro o carro é levado a uma estação de serviço que utiliza um combustível para regenerar o Fe° .

As vantagens que este sistema mostra são:

- ➔ Após a redução do óxido, o Fe° pode ser armazenado facilmente (ocupa pequeno volume), transportado com maior segurança (não é explosivo) e pode ser utilizado para produzir hidrogênio a qualquer momento;
- ➔ Permite a utilização de diferentes combustíveis de baixo custo, alta disponibilidade e/ou renováveis, como o gás natural (CH_4) e o etanol;
- ➔ Sistemas baseados em ferro possuem baixo custo e alta disponibilidade;
- ➔ Para células a combustível o sistema $\text{Fe}^\circ/\text{Fe}_2\text{O}_3$ pode permitir a produção de H_2 sem a contaminação de CO (veneno para os eletrodos).

O uso de hidrogênio em células a combustível é mais eficiente energeticamente (70-80%) do que o uso direto de combustíveis líquidos (i.e. gasolina, etanol, etc.) em motores de combustão interna (30-40%).

Dentro deste contexto, o desafio deste trabalho é desenvolver sistemas $\text{Fe}^\circ/\text{Fe}_2\text{O}_3$ capazes de armazenar/produzir hidrogênio de alta pureza, com grande eficiência e que se mantêm ativos após um grande número de ciclos de redução-oxidação sucessivos.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

“יִשְׁמַחְךָ יְיָ וְיִשְׁמַחְךָ יְיָ”

(Gandalf)



2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi investigar materiais à base de Fe⁰/óxidos de ferro como sistemas redox reversíveis para a produção de H₂.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

→ *Estudar a utilização de diferentes óxidos de ferro.*

Foram estudados diferentes óxidos de ferro, tais como goetita, hematita, magnetita e maghemita, observando as vantagens e desvantagens de cada um nos ciclos redox para produção de hidrogênio.

→ *Estudar o efeito do suporte.*

Foi estudado o efeito do suporte na estabilidade do ferro disperso em sua superfície e na eficiência na produção de H₂. Foram estudados diferentes materiais, tais como SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂.

→ *Estudar o uso de diferentes combustíveis (agentes de redução).*

Foram investigados dois combustíveis como agentes redutores nas reações redox, especificamente o metano (gás natural) e o etanol, verificando as temperaturas onde cada combustível reage com o ferro, a formação de carbono e o efeito na textura do material.

→ *Utilizar ciclos redox para a termólise catalítica da água.*

Foram utilizadas ferritas com diferentes teores de níquel em reações de termólise catalítica da água através de ciclos redox. A principal diferença entre estas reações e as anteriores é que a redução é realizada de forma puramente térmica, sem a necessidade de um agente redutor.



CAPÍTULO 3

INTRODUÇÃO

“To be conscious that you are ignorant is
a great step to knowledge”
(Benjamin Disraeli)



3. INTRODUÇÃO

Antes da apresentação do trabalho realizado propriamente dito, será mostrada, nos itens a seguir, uma pequena introdução sobre os tópicos mais importantes relacionados a este trabalho, tais como a produção e uso do hidrogênio, o etanol, os óxidos de ferro.

3.1. O HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL

Atualmente, o hidrogênio tem sido frequentemente citado como sendo o “combustível do futuro”, principalmente por sua aplicação em células a combustível. Essa afirmação se deve a diversos fatores econômicos e, principalmente ambientais. Embora não seja normalmente encontrado em forma molecular (H_2) na Terra, o gás hidrogênio pode ser obtido através de inúmeras fontes, tais como combustíveis fósseis e da própria água. A combustão do hidrogênio, ou seu consumo em uma célula a combustível, leva à formação apenas de água, sem a presença de poluentes (CO_2 , CO , SO_x , NO_x , etc.). Este fato torna o hidrogênio um combustível “limpo”, desde que tenha sido obtido de uma fonte não poluente (tais como energia solar ou hídrica).¹⁻⁸

De fato, as implicações ambientais tem sido o principal fator responsável pelo crescimento no uso do hidrogênio, bem como das pesquisas que buscam otimizar sua produção e seu uso em células a combustível, vistas como a alternativa mais promissora para a substituição dos atuais motores de combustão interna utilizados nos veículos automotores.⁴⁻²¹

3.1.1. AS CÉLULAS À COMBUSTÍVEL

Células a combustível são sistemas eletroquímicos que convertem a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica, com alta eficiência e baixo impacto ambiental. As células a combustível funcionam de forma similar às baterias convencionais em muitos aspectos, mas ao contrário destas, as células a combustível necessitam ser constantemente alimentadas pelos agentes oxidantes e

redutores, e podem funcionar indefinidamente enquanto estes forem fornecidos. Na prática, o processo eletroquímico em uma célula a combustível é o inverso da eletrólise (**Figura 3.1**).^{4,9-13}

Apesar de uma célula a combustível poder utilizar diversos combustíveis (redutores) e oxidantes, atualmente o maior interesse está nas células que utilizam o diretamente o hidrogênio como combustível (reductor) e o ar como oxidante.³⁻¹³

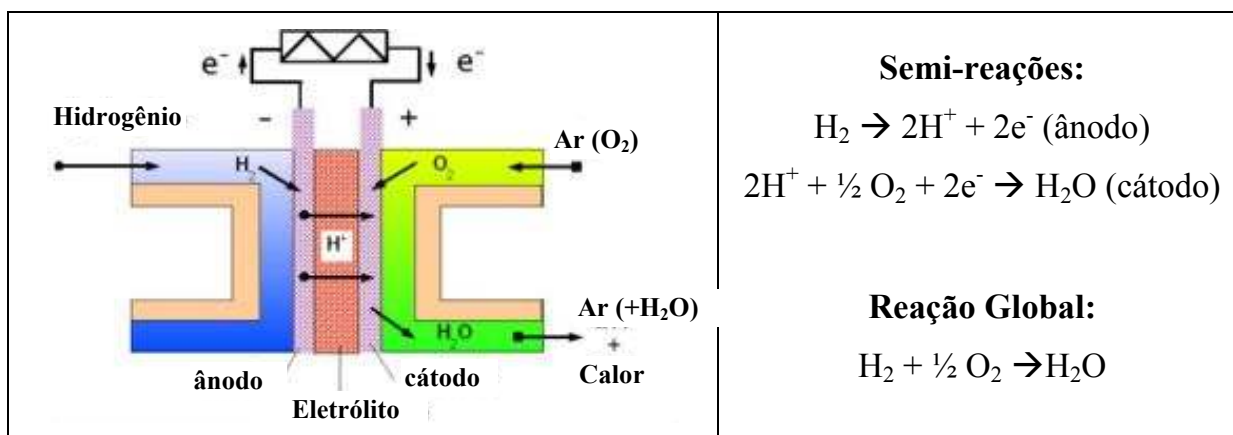


FIGURA 3.1. ESQUEMA DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL.³

Na verdade, o processo que ocorre em cada um dos eletrodos é, primeiramente, a ruptura das ligações H-H e O-O. Para que este processo ocorra na interface eletrodo/eletrólito, as moléculas de hidrogênio e oxigênio devem ser adsorvidas e ativadas na superfície do eletrodo (o que geralmente exige o uso de um catalisador, como a platina). No caso das células que utilizam diretamente hidrogênio e ar como reagentes o processo ocorre como mostrado nas **Equações 3.1 a 3.3** (Ânodo) e **3.4 a 3.7** (cátodo).^{4,13}

Ânodo	Cátodo
$H_{2(g)} \rightarrow H_{2(ads)}$ (EQUAÇÃO 3.1)	$O_{2(g)} \rightarrow O_{2(ads)}$ (EQUAÇÃO 3.4)
$H_{2(ads)} \rightarrow 2H_{(ads)}$ (EQUAÇÃO 3.2)	$O_{2(ads)} + H_3O^+ + e^- \rightarrow O_2H_{(ads)} + H_2O$ (EQUAÇÃO 3.5)
$H_{(ads)} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + e^-$ (EQUAÇÃO 3.3)	$O_2H_{(ads)} + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2O_2 + H_2O$ (EQUAÇÃO 3.6)
	$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 4H_2O$ (EQUAÇÃO 3.7)

Existem, atualmente, diversos tipos de células a combustível sendo pesquisadas, para diversas aplicações. As dificuldades de implementação das células a combustível como geradoras de energia, p.ex. em automóveis, são principalmente problemas no transporte, no armazenamento e na produção do hidrogênio, com eficiência, baixo custo, poucos riscos e com menor impacto ambiental.²⁻¹²

Histórico

A primeira célula a combustível foi desenvolvida (acidentalmente) por Sir Willian Grove em 1839, durante um experimento de eletrólise.⁴ Entretanto, devido a limitações tecnológicas, a célula de Sir Grove não teve aplicações práticas. No final do Século XIX, Wilhelm e Ostwald mostraram as vantagens teóricas do processo eletroquímico em relação às máquinas térmicas/mecânicas para produção de energia elétrica, mas também não conseguiram colocar em prática o princípio das células a combustível. Apenas na década de 1930 foi construída a primeira célula a combustível funcional, por Francis Bacon, que trabalhava a 200°C, sob pressão e utilizando KOH como eletrólito.^{4,11,13}

Já na década de 1950, Broers e Ketelaar, na Holanda, realizaram experimentos com células a carbonato fundido (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell) e, pouco mais tarde, Broers desenvolveu, para a Agência Espacial Norte-Americana (NASA), a primeira célula de membrana polimérica (PEMFC – Proton Exchange Membran Fuel Cell), mas, devido à instabilidade da membrana, esta célula não correspondeu às expectativas.^{4,11,13}

Para aplicações espaciais, as células a combustível possuem diversas vantagens sobre as baterias convencionais, entre as quais se destaca sua maior razão energia produzida por unidade de massa. Assim, na década de 1960, foram produzidas as primeiras células alcalinas (AFC – Alkaline Fuel Cell) para o programa Apollo da NASA. Embora as células alcalinas sejam muito boas para aplicações espaciais, elas apresentam um custo muito elevado para a maioria das aplicações terrestres, uma vez que, por serem sensíveis ao CO₂, exigem o uso de hidrogênio e oxigênio ultrapuros.^{4,9,11,13}

No final dos anos de 1960 teve início o desenvolvimento das células de ácido fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell). Estas célula, ao contrário das alcalinas, não são sensíveis ao CO₂ atmosférico, e são relativamente tolerantes a presença de CO. Nos anos 1980 foi realizada a primeira experiência utilizando este tipo de célula em substituição a usinas termoeletricas nos Estados Unidos.^{4,11,13}

Apesar do fracasso inicial com as PEMFC, durante os anos seguintes ocorreu um grande desenvolvimento deste tipo de célula, com redução do custo e aumento de sua eficiência, sendo que hoje estas são as células mais promissoras para aplicações móveis (automóveis, celulares, laptops, etc.).^{4,11,13-18}

No mesmo período, as células a combustível de cerâmica (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) e as de carbonato fundido (MCFC) tiveram um menor desenvolvimento tecnológico. Entretanto, recentemente, novos avanços nas SOFC reduziram em muito seu custo, tornando-a atrativa para aplicações fixas (residências, hospitais, etc.).^{11,13}

Com o crescente aumento da preocupação ambiental e energética, as células a combustível são vistas como as mais promissoras substitutas dos atuais sistemas de obtenção de energia. Em especial, elas são vistas como alternativas aos motores de combustão interna dos automóveis e às poluentes usinas termoeletricas a carvão.^{4,11-18}

Tipos de Célula a Combustível

Como visto anteriormente, existem diversos tipos de células a combustível, cada uma com suas vantagens, desvantagens e aplicações. A classificação de uma célula é feita de acordo com o tipo de eletrólito que ela utiliza, bem como que tipo de combustível pode ser utilizado para alimentá-la. De forma resumida, existem cinco tipos distintos de células a combustível:⁹⁻¹⁸

→ ***Alcalina: (AFC - Alkaline Fuel Cell)***: o eletrólito nestas células é o KOH concentrado, mantido em uma matriz sólida contendo catalisadores (como níquel, prata, óxidos metálicos ou metais nobres). Estas células são muito sensíveis à presença de CO₂, uma vez que este reage com o KOH formando carbonato de potássio. As AFC são as mais eficientes das células a combustível e a que possui maior razão produção de energia por unidade de massa, mas a necessidade de uso de gases ultra-puros aumenta consideravelmente seu custo de operação.

→ **Polimérica (PEMFC – Próton Exchange Membran Fuel Cell):** também chamada de célula a combustível de eletrólito polimérico (PEFC), célula polimérica ou célula de membrana. Estas células utilizam uma membrana polimérica trocadora de íons como eletrólito, e eletrodos contendo catalisadores (geralmente a base de platina). A presença de água líquida na membrana é essencial, limitando a temperatura de operação destas células. Essa necessidade de utilização a temperaturas baixas exige o uso de uma maior quantidade de catalisador, o que aumenta o custo destas células. Além disso, os catalisadores são sensíveis à presença de CO, amônia e compostos contendo enxofre ou halogênios, o que pode exigir a purificação prévia do gás usado como combustível. Atualmente este é o tipo de célula a combustível mais pesquisado, especialmente para aplicações móveis, como carros e eletro-portáteis (*i.e.* celular, etc.).

→ **Ácida (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell):** nestas células o ácido fosfórico puro é utilizado como eletrólito, trabalhando a uma temperatura entre 150-220 °C. A matriz utilizada nestas células é, geralmente, o carvão de silício, e ambos os eletrodos contêm catalisadores de platina. Estas são as células a combustível mais desenvolvidas para aplicações estacionárias, e uma das poucas encontradas no mercado. Elas são bem mais tolerantes ao CO do que as AFC e PEMFC, tendo ainda maior eficiência energética do que esta última (37-42%). Apesar de menos complexas do que as PEMFC, elas requerem um custoso processamento prévio do combustível. Além disso, pela natureza corrosiva do eletrólito, estas células exigem o uso de materiais mais caros em sua constituição.

→ **Carbonato Fundido (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell):** o eletrólito nestas células é uma mistura de carbonatos alcalinos retidos em uma matriz cerâmica de LiAlO_2 , e mantidos a temperaturas de 350-700 °C. As MCFC utilizam níquel e óxido de níquel como ânodo e cátodo, respectivamente. A temperatura de operação relativamente elevada destas células torna desnecessário o uso de catalisadores de custo elevado, e ela pode utilizar CO e alguns hidrocarbonetos como combustível. Entretanto, a alta temperatura e o eletrólito corrosivo exigem o uso de materiais relativamente caros na construção das células, criando ainda problemas de estabilidade

mecânica e de vida útil. Apesar disso, as MCFC estão logo atrás das PAFC em utilização para aplicações estacionárias.

→ **Cerâmica (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell):** chamadas de células de óxido sólido ou de cerâmica, as SOFC utilizam um óxido metálico sólido e não poroso (em geral Y_2O_3 estabilizado em ZrO_2 como eletrólito, e $Co-ZrO_2$ ou $Ni-ZrO_2$ como ânodo e $LaMnO_3$ dopado com estrôncio como cátodo). Estas células originalmente eram funcionais apenas a temperaturas próximas de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, mas avanços recentes possibilitaram seu uso a temperaturas de $650-800\text{ }^\circ\text{C}$. O fato de utilizar um eletrólito sólido permite a fabricação de células com diferentes formatos, além de evitar qualquer problema de corrosão na célula. Assim como no caso da MCFC, a temperatura de operação elevada dispensa o uso de catalisadores dispendiosos e permite o uso direto de alguns hidrocarbonetos (p.ex. metano) como combustível. No entanto, o eletrólito sólido cria problemas na fabricação devido aos materiais que devem ser utilizados para evitar problemas de diferença de expansões térmicas de seus componentes, bem como para evitar a corrosão das partes metálicas. Atualmente existem diversos estudos para o desenvolvimento deste tipo de célula, tanto para aplicações estacionárias quanto móveis.¹⁵⁻¹⁷

A **Tabela 3.1** a seguir resume as características dos diversos tipos de células a combustível:

TABELA 3.1. TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL^{4,9,11-18}

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Temperatura de Operação ($^\circ\text{C}$)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH^-)	65-220	- Alta eficiência (83%, teórica)	- Sensível a CO_2 ; - Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonave; - Aplicações Militares
Membrana (PEMFC)	Polímero (H_3O^+)	40-100	- Alta densidade de potência; - Operação flexível; - Mobilidade	- Alto custo da membrana e do catalisador; - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores; - Espaçonave; - Unidades estacionárias
Ácido Fosfórico (PAFC)	H_3PO_4 (H_3O^+)	160-220	- Maior grau de desenvolvimento tecnológico; - Tolerância a CO	- Controle da porosidade do eletrodo; - Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias; - Geração de calor
Carbonato fundido (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO_3^{2-})	650-700	- Tolerância a CO e CO_2 - Eletrodos à base de Ni	- Corrosão do cátodo; - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias - Co-geração de eletricidade e calor
Cerâmica (SOFC)	$Y_2O_3-ZrO_2$ (O^{2-})	600-1000	- Alta eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais; - Expansão térmica; - Necessidade de pré-reforma	- Unidades estacionárias - Cogeração de eletricidade e calor

3.1.2. A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio molecular (H_2) é largamente utilizado em todo o mundo em um grande número de aplicações industriais, tais como: produção de amônia, produção de metanol, refino do petróleo, recozimento do aço, processamento de alimentos (em especial na hidrogenação de gorduras) e como combustível. Atualmente, a busca mundial por formas de energia mais “limpas” colocou o hidrogênio como sendo o principal candidato para a substituição dos combustíveis fósseis.¹⁻⁸

Um dos principais desafios para a implementação de uma economia mundial baseada no hidrogênio, ao invés do petróleo, é o seu elevado custo de produção. O hidrogênio pode ser produzido através de diversas formas e utilizando diversas substâncias como fonte.^{1-3,7,19-67}

A eletrólise da água é a fonte de hidrogênio com menor impacto ambiental, desde que seja utilizada energia elétrica de uma fonte renovável (hídrica, eólica ou solar, por exemplo). No entanto, é pouco utilizada por não ser economicamente viável, exceto em algumas regiões do mundo onde há grande disponibilidade deste tipo de energia a baixo custo.^{19,21,61}

Uma alternativa à eletrólise comum é a eletrólise a alta temperatura, onde parte da energia necessária para o rompimento das ligações moleculares da água é fornecida pelo aquecimento do vapor de água (100-850 °C), reduzindo o custo energético do processo e aumentando sua eficiência em até 50%. Entretanto, este processo somente é economicamente vantajoso se a fonte de aquecimento não for um combustível comum, sendo aplicada principalmente no caso de aquecimento solar ou nuclear.^{19,25-26}

Apesar da eletrólise a alta temperatura ser viável, a simples termólise da água não o é, já que exige temperaturas próximas à 2500 °C. Entretanto, processos termoquímicos, no qual a presença de catalisadores favorece a termólise da água a temperaturas mais moderadas, têm sido estudados.^{27-39,49-51} Nestes métodos, a luz solar, concentrada através de heliostatos, ou o calor residual proveniente de reatores nucleares, são utilizados para aquecer um reator contendo água e um catalisador. As temperaturas obtidas variam conforme a capacidade de concentração do heliostato, a

intensidade de luz solar e outros fatores, ficando entre 1000 °C e 1500 °C. No caso de uso de reatores nucleares esta temperatura é limitada a 1200 °C.³¹

Diversos ciclos catalíticos têm sido estudados para a termólise da água. Estes ciclos podem ser divididos de acordo com o número de etapas envolvidas. Ciclos de três ou mais etapas são capazes de operar a temperaturas mais moderadas (abaixo de 1000 °C), mas apresentam maior complexidade técnica. Alguns destes processos são puramente termoquímicos, mas outros são mistos, envolvendo uma etapa eletroquímica. Um exemplo destes ciclos é o chamado ciclo UT-3, desenvolvido na Universidade de Tóquio e cujas equações são mostradas abaixo.²⁹⁻³²

$\text{CaBr}_2 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{CaO} + 2\text{HBr (g)}$	700-760 °C	(EQUAÇÃO 3.8)
$\text{CaO (s)} + \text{Br}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CaBr}_2 \text{ (s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)}$	500-600 °C	(EQUAÇÃO 3.9)
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + 8\text{HBr (g)} \rightarrow 3\text{FeBr}_2 \text{ (s)} + 4\text{H}_2\text{O (g)} + \text{Br}_2 \text{ (g)}$	200-300 °C	(EQUAÇÃO 3.10)
$3\text{FeBr}_2 \text{ (s)} + 4\text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + 6\text{HBr (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$	550-650 °C	(EQUAÇÃO 3.11)

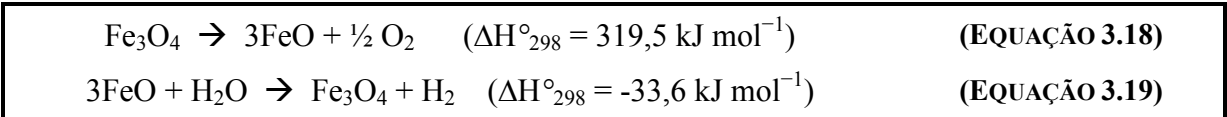
Embora ciclos de termólise catalítica da água com apenas duas etapas exijam temperaturas mais elevadas, eles apresentam diversas vantagens técnicas devido à sua maior simplicidade. Além disso, as temperaturas necessárias poderiam ser obtidas em concentradores solares. Estes ciclos podem ser dos tipos óxidos, hidretos ou hidróxidos, conforme mostrados nas equações abaixo.³¹

$\text{XO} \rightarrow \text{X} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(EQUAÇÃO 3.12)
$\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XO} + \text{H}_2$	(EQUAÇÃO 3.13)
$\text{XH}_2 \rightarrow \text{X} + \text{H}_2$	(EQUAÇÃO 3.14)
$\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XH}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(EQUAÇÃO 3.15)
$2\text{XOH} \rightarrow 2\text{X} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(EQUAÇÃO 3.16)
$2\text{X} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{XOH} + \text{H}_2$	(EQUAÇÃO 3.17)

* - onde X representa um metal.

Dentre os ciclos do tipo óxidos (Equações 3.12 e 3.13), diversos metais têm sido investigados, tais como Mn, Nb, Cd, In, Co, Zn e Fe, sendo os três últimos aqueles que apresentam maior potencial de aplicação por exigirem condições mais

amenas em ambas as etapas.³¹⁻³⁹ No caso do ferro o processo de termólise catalítica pode ser representado pelas equações abaixo:³⁹

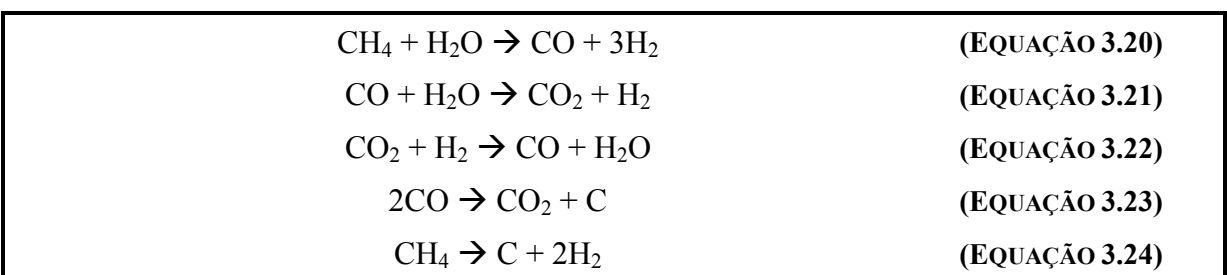


Embora o ciclo utilizando o ferro apresente vantagens termodinâmicas e econômicas, ainda exige temperaturas relativamente altas, especialmente na etapa de redução. Uma alternativa para reduzir as temperaturas das reações é a substituição parcial do ferro da magnetita por outros metais. Deste modo, a utilização de ferritas do tipo $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ de diversos metais, como cobre, cobalto, manganês e, especialmente, níquel tem sido estudadas.³⁴⁻³⁹

Existem ainda diversos estudos utilizando processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos para a produção de H_2 .⁵³

Além dos métodos descritos acima, também há pesquisas na produção de hidrogênio a partir de outras fontes, tais como amônia,¹¹ dimetileter,²³ carvão,^{1,2,58} biogás,⁵ biomassa^{2,24,47,59-60} e mesmo através de processos biológicos.^{1,5,61,66} No entanto, todos estes processos são relativamente complexos, de alto custo, apresentam ainda uma baixa eficiência energética e/ou utilizam reagentes não renováveis.

Por fim, a maior parte do hidrogênio produzido industrialmente é obtida a partir de compostos orgânicos, através de um processo conhecido como reforma. A reforma pode ser realizada de três maneiras: reforma a vapor, reforma com oxidação parcial (utilizando ar umidificado) e reforma auto-térmica (utilizando uma mistura de ar e vapor).^{1-2,11,40,43-44,65} O mais importante destes processos, a reforma a vapor do metano, pode ser descrita através das seguintes reações:^{1-2,11}



No entanto, estas reações apresentam várias desvantagens: são reações altamente endotérmicas e necessitam de muita energia para ocorrerem (temperaturas > 800 °C) e, embora favorecida por pressões baixas, geralmente são conduzidas a pressões superiores a 20 atm para evitar a necessidade de uma etapa de compressão dos produtos após a reforma.^{2,11} Além disso, este processo leva à deposição de carbono (**Equações 3.23 e 3.24**), bem como à produção de hidrogênio contaminado por CO (**Equação 3.20**), o que impede a utilização direta deste gás em diversas aplicações (como as células combustíveis sensíveis a este gás).^{1-2,11,40}

O uso do metano como fonte de hidrogênio é largamente utilizado devido à disponibilidade e o baixo custo deste gás, que é o principal constituinte do gás natural. Outros hidrocarbonetos, como a gasolina, também podem ser utilizados de forma similar ao metano, mas geralmente levam à formação de diversos produtos secundários indesejáveis.^{1-2,11,40}

Além do metano, existem diversas pesquisas para produção de hidrogênio utilizando a reforma a vapor do metanol^{5,10-11,21} e do etanol,^{5,14-22,62-65} utilizando temperaturas mais amenas (350-650°C) do que a reforma do metano e catalisadores a base de cobre, zinco, níquel e/ou cobalto.^{14,22,40} As reações a seguir representam o processo de reforma a vapor do etanol.^{22,40} Para o metanol tem-se equações similares.

$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$	$(\Delta H^\circ_{298} = 174 \text{ kJ mol}^{-1})$	(EQUAÇÃO 3.25)
$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	$(\Delta H^\circ_{298} = 256 \text{ kJ mol}^{-1})$	(EQUAÇÃO 3.26)
$C_2H_5OH + 2H_2 \rightarrow 2CH_4 + H_2O$	$(\Delta H^\circ_{298} = -157 \text{ kJ mol}^{-1})$	(EQUAÇÃO 3.27)
$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$	$(\Delta H^\circ_{298} = 68 \text{ kJ mol}^{-1})$	(EQUAÇÃO 3.28)
$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	$(\Delta H^\circ_{298} = 45 \text{ kJ mol}^{-1})$	(EQUAÇÃO 3.29)
$C_2H_5OH \rightarrow \frac{1}{2}CO_2 + \frac{3}{2}CH_4$	$(\Delta H^\circ_{298} = -74 \text{ kJ mol}^{-1})$	(EQUAÇÃO 3.30)
$C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$	$(\Delta H^\circ_{298} = 49 \text{ kJ mol}^{-1})$	(EQUAÇÃO 3.31)
$2CO \rightarrow CO_2 + C$	$(\Delta H^\circ_{298} = -172 \text{ kJ mol}^{-1})$	(EQUAÇÃO 3.32)
$C_2H_5OH \rightarrow \rightarrow \text{Polímeros} \rightarrow \rightarrow \text{Coque}$		(EQUAÇÃO 3.33)

A reforma a vapor destes álcoois apresenta desvantagens similares às do gás natural, levando inclusive à formação de um maior número de produtos secundários.

Entretanto, a utilização do etanol para a produção de hidrogênio é de grande interesse, pois este álcool pode ser produzido a partir de fontes renováveis, o que é particularmente interessante para o Brasil, devido à sua tradição na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e ao fato de já possuir uma ampla rede de distribuição deste combustível.^{5,14,68-70}

Processo Vapor-Ferro

Como visto acima, a reforma a vapor, seja do metano ou de outros compostos orgânicos, leva à produção de gás hidrogênio contaminado com diversas outras substâncias indesejáveis, especialmente o CO. Uma das maneiras de se purificar este hidrogênio é o uso do processo vapor-ferro (steam-iron process).^{1,41-50}

Este processo é baseado em um dos mais antigos métodos de produção de hidrogênio, a partir de carvão gaseificado, desenvolvido entre os séculos XIX e XX. Este processo ocorre em duas etapas:^{1,47,57-58}

1. Na primeira etapa, um óxido de ferro (*i.e.* hematita ou magnetita) é primeiramente reduzido (à wüstita ou ferro metálico) por um gás contendo hidrogênio, CO e quaisquer outros componentes redutores (seja este gás proveniente do carvão, de biomassa ou de um processo prévio de reforma a vapor). Isto leva à formação de um gás contendo água e dióxido de carbono, bem como uma quantidade residual de hidrogênio e monóxido de carbono. Esta etapa pode ser representada pelas equações a seguir:



2. Posteriormente, o ferro reduzido é re-oxidado pela passagem de vapor de água, liberando uma mistura contendo somente vapor e hidrogênio, quase sem

contaminação por CO ou outras impurezas. As equações a seguir descrevem o processo que ocorre nesta segunda etapa:



Um problema relacionado ao uso dos óxidos de ferro na produção, purificação ou armazenamento de hidrogênio é a sinterização do material, devido às altas temperaturas necessárias para as reações. Esta sinterização leva à redução da atividade do material após poucos ciclos consecutivos de redução-oxidação, e diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos no intuito de evitar esta perda de atividade, geralmente através da modificação do óxido de ferro pela adição de pequenas quantidades de outros metais (como zircônio, paládio, cobre, etc..).^{1,41-50}

3.2. O ETANOL

Desde o início da indústria automobilística o etanol foi utilizado como combustível para automóveis. Diversos motores e carros construídos por Henry Ford e Nicholas Otto funcionavam com este combustível, e mesmo o famoso Modelo T de Ford era equipado com um motor capaz de utilizar tanto gasolina como álcool, ou qualquer mistura entre os dois (sendo um dos primeiros motores ‘flex’ da indústria automobilística). No início do Século XX a expectativa era que o etanol, produzido de fontes renováveis (como o milho e a cana-de-açúcar), seria o principal combustível para automóveis, e a demanda por este combustível cresceu consideravelmente durante a I Guerra Mundial. Entretanto, após a guerra, a gasolina tornou-se o principal combustível para automóveis, em parte devido a maior facilidade de construção, na época, de motores a gasolina, e em parte devido à redução no preço de petróleo ocasionado pela descoberta de novas reservas.^{68,71}

Apesar da redução do uso do etanol como combustível, ele ainda era utilizado como aditivo para aumentar a octanagem da gasolina. Entretanto, mesmo este uso

começou a ser reduzido devido a sua substituição pelo tetraetilchumbo. Apenas durante o período da II Guerra Mundial o consumo do etanol como combustível voltou a crescer, devido a urgência na demanda por combustível (que não podia esperar pela descoberta de novos campos petrolíferos).⁶⁸

Após a guerra, a utilização do etanol decresceu novamente, sendo revivida somente na década de 1970, em resposta ao embargo na venda de petróleo promovido pelos países árabes produtores de petróleo. A primeira e mais importante ação em prol do uso do etanol foi o programa PROALCOOL, do governo brasileiro. O fim da crise do petróleo fez com que a maioria dos países abandonasse as pesquisas com o álcool, e somente o Brasil manteve o uso em larga escala do etanol combustível, obtido principalmente da cana-de-açúcar. No final da década de 1980, quase metade dos automóveis brasileiros eram movidos a álcool. Embora o interesse por automóveis a álcool no Brasil tenha reduzido nos anos de 1990 devido ao aumento no preço deste combustível, novos aumentos no preço do petróleo, em conjunto com as atuais preocupações ambientais, renovou a procura por veículos movidos a álcool. Atualmente cerca de 25% dos carros produzidos no país possuem motores ‘flex’, capazes de utilizar qualquer mistura de gasolina e álcool, e a própria gasolina comercializada no Brasil possui uma adição de 20-25% de etanol.⁶⁸⁻⁷¹

Atualmente, há um interesse mundial por fontes de energia menos poluentes e renováveis. Dentro deste cenário, há uma nova retomada no uso do etanol. O Brasil é hoje o maior produtor mundial de etanol, seguido pelos Estados Unidos, abastecendo não apenas o consumo interno, mas também exportando (principalmente para os Estados Unidos e para a Índia). Apenas no Brasil o etanol é utilizado como combustível direto, mas ele é adicionado a gasolina também nos Estados Unidos, na Índia e, agora, no Japão. Há ainda um crescente interesse na conversão de etanol em insumos de origem petroquímica, como, por exemplo, o eteno, devido principalmente, ao fim próximo do ciclo do petróleo.⁶⁸⁻⁷¹

3.3. O FERRO E OS ÓXIDOS DE FERRO

Ferro Metálico e Ligas Ferro-Carbono

O ferro é um dos metais mais importantes na indústria e o mais abundante na terra (cerca de 35%, em massa), sendo utilizado pela humanidade a milhares de anos e possuindo inúmeras aplicações.

O ferro metálico pode existir em três formas alotrópicas distintas: a primeira delas, conhecida como ferro alfa (α -Fe) possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, é ferromagnético (até a temperatura de Curie, de 770 °C, quando passa a ser paramagnético) é estável até 912°C. A partir desta temperatura, o ferro passa para uma segunda fase, conhecida como ferro gama (γ -Fe), com estrutura cúbica de face centrada e comportamento paramagnético. Esta fase metaestável permanece até 1394 °C, quando se converte à fase chamada ferro delta (δ -Fe), que é paramagnética, de estrutura cúbica de corpo centrado (como o γ -Fe) e permanece até a fusão do metal (1538 °C). Antigamente chamava-se de beta (β -Fe) a fase de ferro obtida entre a temperatura de Curie e a formação do ferro gama, mas esta classificação não é mais utilizada.⁷⁴⁻⁷⁶

Para diversas aplicações, entretanto, o ferro não é utilizado em sua forma metálica pura, mas sim em ligas com outros elementos. Dentre as principais ligas do ferro destacam-se as ligas com carbono: o aço (com até cerca de 2% de carbono) e o ferro fundido (com mais de 2% de carbono).⁷⁴⁻⁷⁶

O carbono pode formar soluções sólidas em quaisquer fases de ferro, dando origem as fases Ferrita (α -Fe + C), Austenita (γ -Fe + C) e δ -Ferrita (δ -Fe + C), bem como pode formar carbeto de ferro (Fe_3C , conhecido como cementita). A **Figura 3.2** mostra o diagrama de fases para as ligas ferro-carbono. Dependendo do teor de carbono, da presença de outros elementos e do tipo de tratamento realizado durante a produção do aço (têmpera, recozimento, revenido, cementação, etc.), estas fases podem ser estabilizadas, modificadas e/ou misturadas, formando os diversos tipos de aço existentes. Por exemplo, resfriando-se rapidamente uma fase austenita, ela pode formar as fases perlita (austenita + cementita), bainita (similar a perlita, mas com

partículas de cementita menores) ou, ainda, martensita (na qual o carbono permite a formação de uma fase de ferro tetragonal de corpo centrado, que nada mais é do que uma distorção da fase cúbica de corpo centrado do ferro gama).⁷⁴⁻⁷⁷

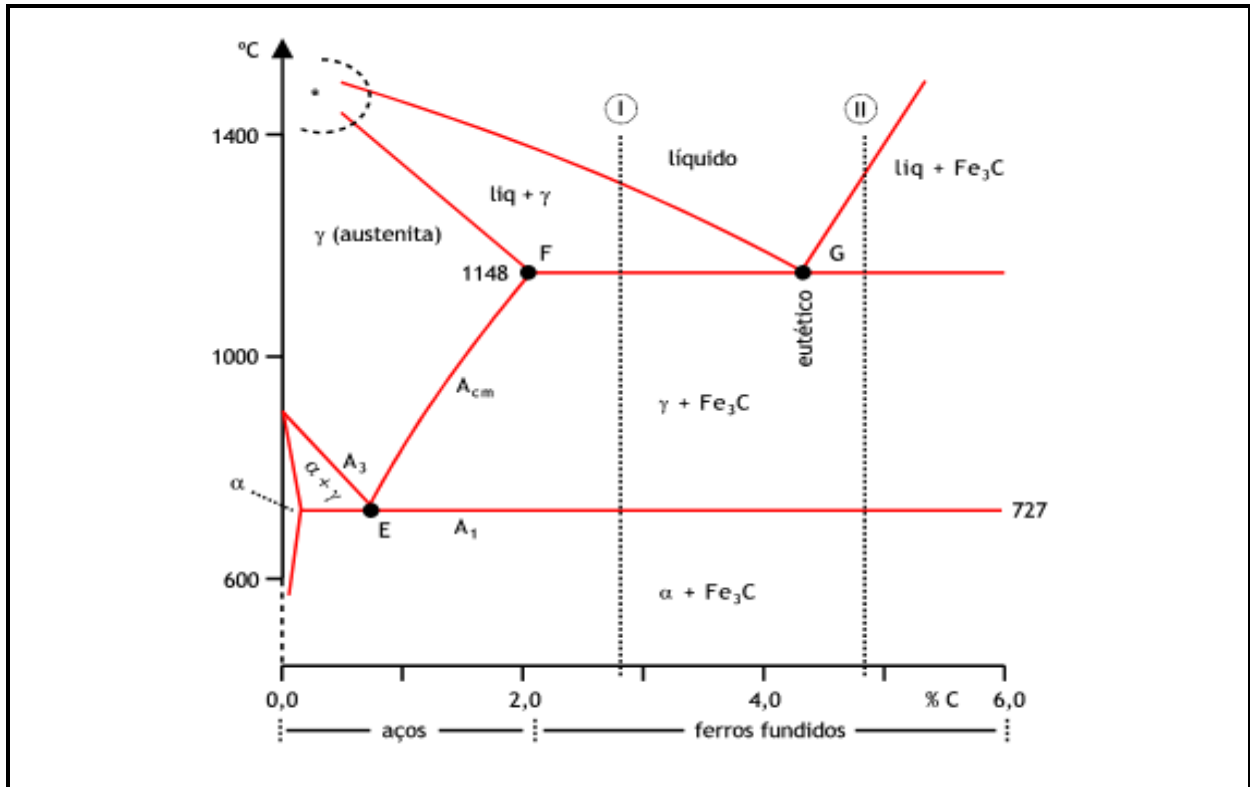


FIGURA 3.2. DIAGRAMA DE FASE FERRO-CARBONO

Óxidos de Ferro

Na natureza o ferro é encontrado principalmente na forma de óxidos de ferro, os quais estão presentes em todas as partes do sistema global terrestre (atmosfera, hidrosfera, litosfera, pedosfera e biosfera).⁷⁷⁻⁷⁹ Além de serem fonte para a produção do ferro metálico, muitos destes óxidos possuem diversas aplicações tecnológicas tais como: utilização na fabricação de cabeça para leitura/escrita de superfícies magnéticas, transmissão de microondas, dispositivos de mudança de fase, etc.⁷⁷⁻⁸¹

Os óxidos de ferro também são utilizados em diversas aplicações catalíticas,⁸² por exemplo: na produção da amônia, na reação de gás de água pelo processo vapor-ferro (conversão de monóxido de carbono a dióxido de carbono para a produção de

hidrogênio),^{1,41-50} na síntese de Fischer-Tropsch, na desidrogenação do etilbenzeno para estireno, na oxidação de álcoois para aldeídos e cetonas, na produção em grande escala de butadieno, etc.⁸³

Dentre os dezesseis óxidos e óxido-hidróxidos de ferro,⁷⁸ quatro deles são de maior interesse para este trabalho, e serão descritos a seguir:

Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita (Fe_3O_4) é um mineral ferrimagnético ($T_c = 577\text{ °C}$) negro contendo ambos Fe^{2+} e Fe^{3+} .⁷⁷ É o óxido magnético mais abundante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo rara a sua ocorrência na forma pura, a qual possui magnetização de saturação teórica (σ) de $100\text{ J T}^{-1}\text{ kg}^{-1}$ a 20 °C .⁸⁸ Suas propriedades magnéticas e elétricas são funções não apenas de seus raios iônicos e de valência, mas também, das propriedades químicas e morfológicas, estequiométricas e tamanhos de partícula.⁸⁹

A magnetita difere dos outros óxidos por possuir em sua estrutura ferro (II) e ferro (III). Apresenta um sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido (**Figura 3.3**).

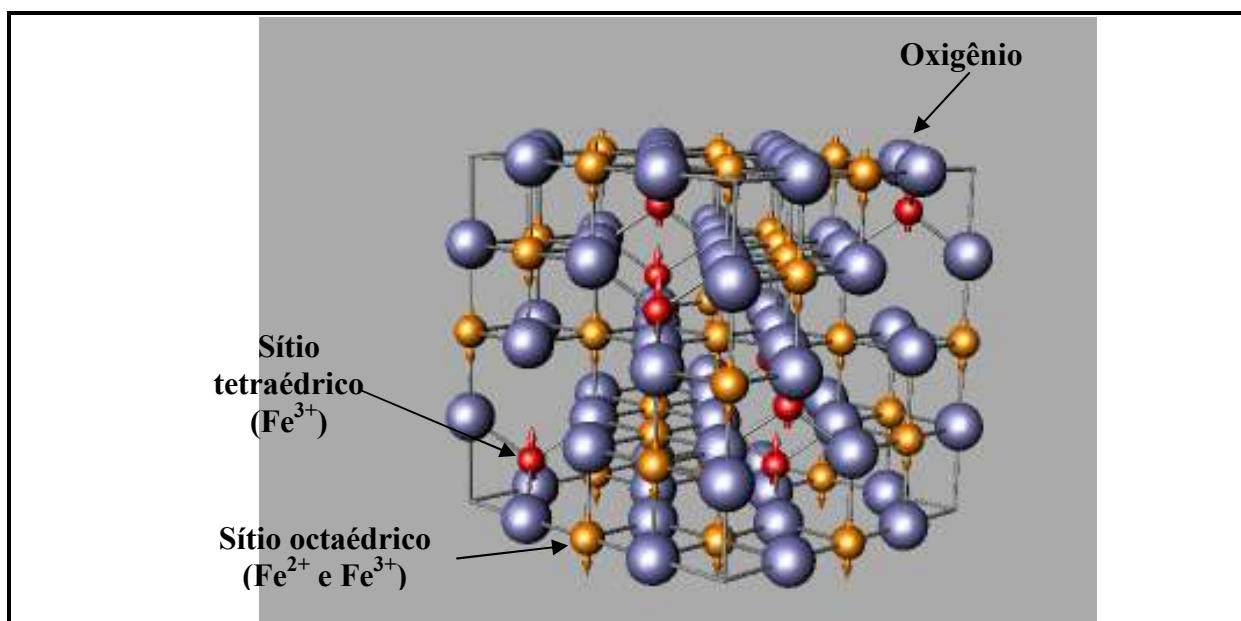


FIGURA 3.3. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DA MAGNETITA

Ela possui célula unitária cúbica de face centrada, com oito íons Fe^{3+} localizados no sítio tetraédrico (sítio A), dezesseis átomos de ferro localizados no octaédrico (sítio B, sendo oito íons Fe^{3+} e oito Fe^{2+}) e trinta e dois átomos de oxigênio (O^{2-}). Sua fórmula pode então ser escrita da seguinte maneira: $\{\text{Fe}^{3+}_8, \text{Fe}^{2+}_8\}[\text{Fe}^{3+}_8]\text{O}_{32}$, ou apenas $\{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}\}[\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, onde [] representa o sítio tetraédrico e { } o sítio octaédrico.^{77,83} Em uma magnetita perfeita, o número de átomos de Fe(III) é igual ao dobro do de Fe(II), mas frequentemente este óxido é encontrado com estrutura não estequiométrica (razão Fe(III)/Fe(II) \neq 2).⁷⁸

Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um mineral ferrimagnético ($T_c = 547\text{-}713\text{ }^\circ\text{C}$) de coloração marron-avermelhada isoestructural com a magnetita, mas apresentando apenas Fe^{3+} .⁷⁸ A estrutura cúbica em espinélio invertido da maghemita, entretanto, possui vacâncias. Cada célula unitária (cúbica) da maghemita contém 32 íons O^{2-} , $21\frac{1}{3}$ íons Fe^{3+} e $2\frac{1}{3}$ vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos aleatoriamente entre os oito sítios tetraédricos e os dezesseis octaédricos, e as vacâncias são localizadas apenas nos sítios octaédricos.⁷⁸ A maghemita comercial utilizada, por exemplo, em equipamentos de gravação, possuem célula unitária tetragonal, sendo produzida por uma série de transformações de fase *via* goetita, hematita e magnetita.⁷⁸

A maghemita é um óxido ferrimagnético a temperatura ambiente, e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho de partículas e dos efeitos de superfície. Partículas maiores que 10 nm são magnéticas a temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas.⁸⁹

Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A hematita é o mais conhecido óxido de ferro, presente em grande variedade de solos e rochas, sendo ainda muito utilizada como pigmento. Ela possui coloração avermelhada (se finamente pulverizada) ou negra ou cinza metálico (se bastante cristalina). A hematita é muito estável, podendo ser, inclusive, o estágio final da transformação de outros óxidos de ferro.⁷⁸

A hematita possui a mesma fórmula que a maghemita, porém com estruturas cristalinas diferentes. A $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é isoestrutural com o coríndon (Al_2O_3), apresentando célula unitária hexagonal formada por pares de grupos $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados entre si (**Figura 3.4**). Ela pode ser obtida a partir do tratamento térmico da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal.⁷⁸

Diferente da magnetita e da maghemita, a hematita é um óxido apenas fracamente ferromagnético ($T_c = 683\text{ °C}$).⁷⁸

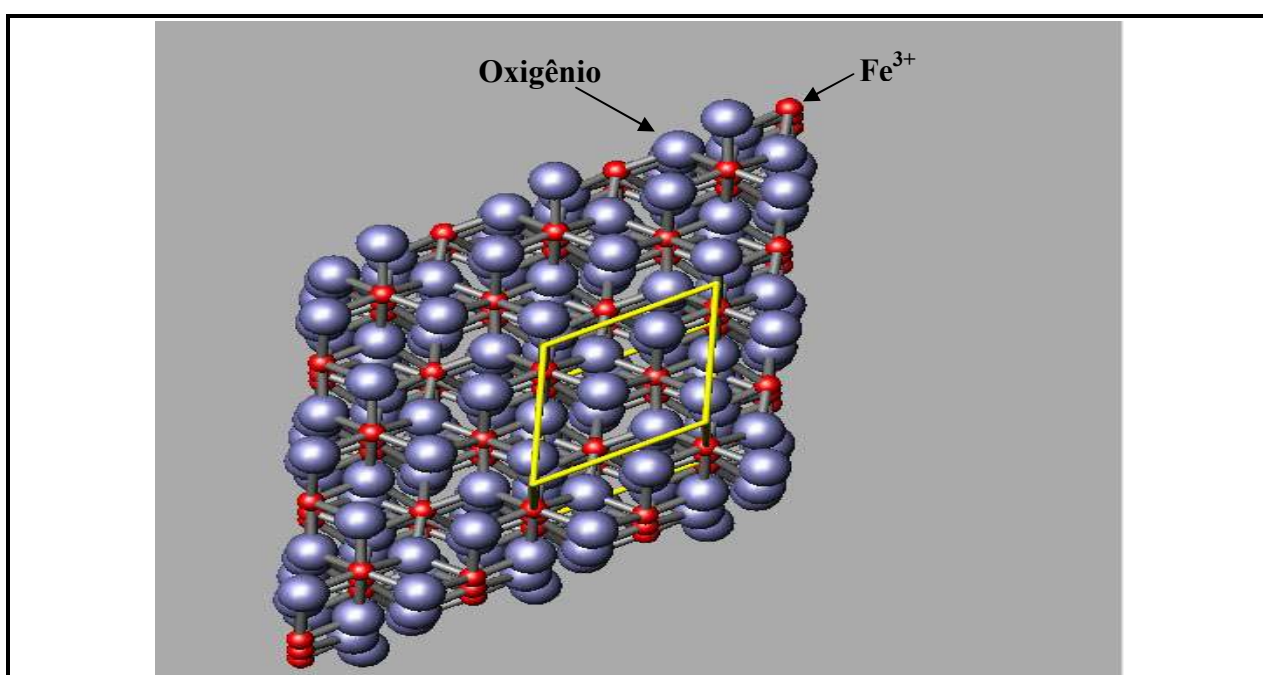


FIGURA 3.4. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DA HEMATITA

Goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$)

A goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é um mineral do grupo dos oxi-hidróxido que é encontrado em uma grande variedade de ecossistemas. Por ser um dos óxidos de ferro mais estáveis termodinamicamente, ele é o resultado final de muitas transformações entre os óxidos de ferro. Quando encontrado em forma de agregados cristalinos a goetita possui coloração marrom-escuro ou negra, mas em pó ela é amarela, e é responsável pela cor de muitos tipos de rochas e solos, sendo também utilizada como pigmento na indústria.⁷⁸

A goetita é isomórfica com o diásporo (AlO(OH)), possuindo uma estrutura com células unitárias ortorrômbicas, baseadas em um empacotamento hexagonal de ânions, com cada íon Fe^{3+} coordenado com três ânions O^{2-} e três hidroxilas (OH^-), formando estruturas octaédricas (**Figura 3.5**).⁷⁸

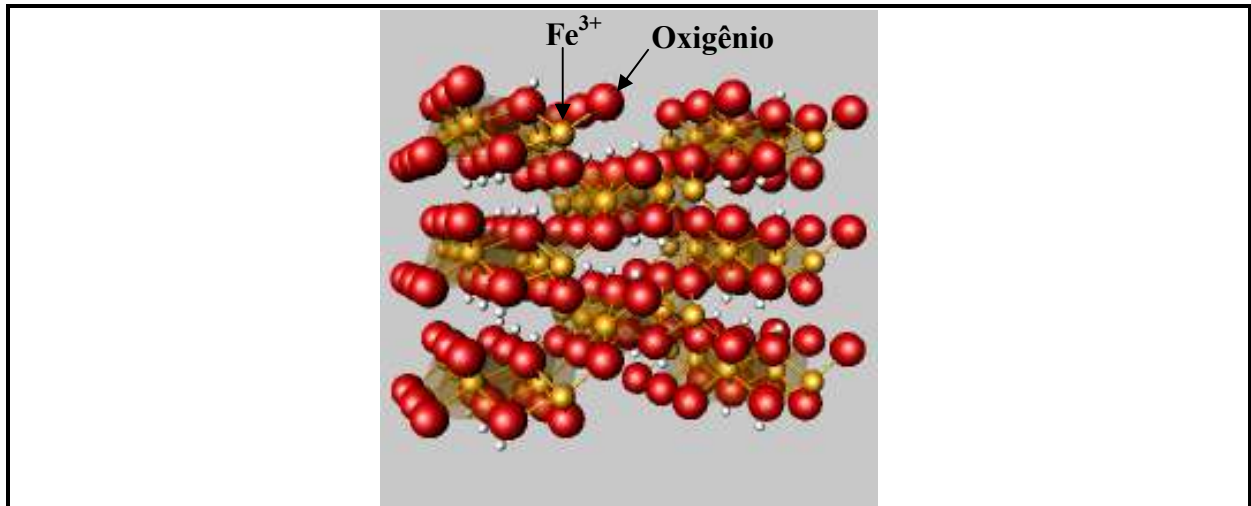


FIGURA 3.5. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DA GOETITA.

Wüstita (Fe_{1-x}O)

A wüstita (FeO) é um óxido de ferro antiferromagnético negro que possui apenas Fe(II) em sua estrutura, mas geralmente ela não é estequiométrica, possuindo uma deficiência de oxigênio (por isso é frequentemente representada como Fe_{1-x}O). O FeO é um importante intermediário no processo de redução dos minérios de ferro.⁷⁸

Sua estrutura é similar a da halita (NaCl), baseada em um empacotamento cúbico dos ânions, que pode ser descrita como consistindo da interpenetração de duas estruturas cúbicas de face centrada de Fe^{2+} e O^{2-} .⁷⁸

Ferritas ($M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}$)

O termo ferrita pode ser usado para definir genericamente quaisquer compostos magnéticos contendo ferro. Elas possuem diversas aplicações tecnológicas devido a suas propriedades magnéticas e elétricas, tais como fabricação de cabeças de leitura/escrita de superfícies magnéticas, transmissão de microondas, isolantes,

dispositivos de mudança de fase e outras, bem como diversas aplicações no campo da eletrocatalise e catálise em geral, em reações de oxirredução.⁷⁷⁻⁸⁴

As ferritas podem ser classificadas em quatro categorias básicas:⁸⁴

- Espinélio (MFe_2O_4) – sistema cúbico;
- Magnetoplumbita ($PbFe_{12}O_{19}$) – sistema hexagonal;
- Granadas ($A_3B_2(SiO_4)_3$, onde $A = Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}$ ou Ca^{2+} e $B = Fe^{3+}, Al^{3+}$ ou Cr^{3+}) – sistema cúbico.
- Perovskita (ABO_3) – sistema cúbico, monoclinico ou ortorrômbico, onde A é um metal alcalino terroso ou uma terra rara e B um metal de transição.

Neste trabalho foram utilizadas apenas ferritas da primeira categoria, do tipo espinélio ou espinélio invertido (similar à estrutura da magnetita). Deste ponto em diante, o termo ferrita será utilizado para se referir apenas a esta categoria.

Estas ferritas possuem fórmula geral $M_xFe_{3-x}O_4$, onde x varia de 0 a 1, podendo ser pensadas como magnetitas onde os átomos de ferro são parcialmente substituídos por outros metais, tais como $Mg^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$, etc..⁸⁴

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

O que você tem capacidade de fazer,
tem capacidade também de não fazer.

(Aristóteles)



4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESE DOS ÓXIDOS DE FERRO^{78,90}

Síntese da Hematita

A síntese da hematita foi realizada a partir do nitrato férrico nona-hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), conforme **Equação 4.1**. Em cada síntese foram utilizados cerca de 3,00 g de nitrato férrico, que foram aquecidos, em atmosfera de ar, em forno tubular, a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até $450\text{ }^\circ\text{C}$, sendo mantidos a esta temperatura por 3 horas. Após o resfriamento a hematita resultante foi homogeneizada em gral de cerâmica.



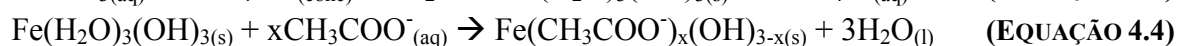
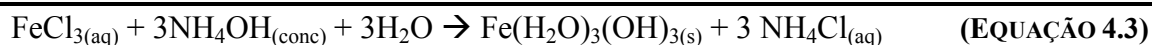
Síntese da Goetita

A goetita foi sintetizada (Equação 4.2) a partir do cloreto férrico hexa-hidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A 20 mL de uma solução 1 mol L^{-1} deste sal foram adicionados, sob agitação, 36 mL de $\text{KOH } 5\text{ mol L}^{-1}$. À mistura foi adicionada 400 mL de água e deixada em estufa, à $70\text{ }^\circ\text{C}$, por 60 horas. Posteriormente a goetita foi filtrada e lavada com água destilada até a neutralização do pH.

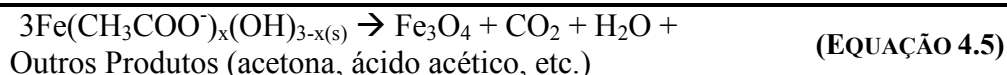


Síntese da Magnetita

A magnetita foi preparada pelo método de precipitação do precursor hidroxiacetato de ferro (HAF). Para produzir o HAF (**Equações 4.3 e 4.4**), em 85 mL de uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,65\text{ mol L}^{-1}$) foram adicionados lentamente sob agitação, 100 mL de NH_4OH concentrado e 60 mL de H_2O . Após 15 minutos, a mistura foi centrifugada (1800 rpm) durante 5 minutos e o sobrenadante foi descartado. O precipitado foi lavado seis vezes com 100 mL de uma solução de acetato de amônio a 20% m/v, a fim de promover a impregnação do acetato pelo sólido.



O precipitado foi seco em estufa à 80°C por 12 horas e posteriormente triturado. A magnetita foi obtida através de tratamento térmico do hidroxiaacetato de ferro $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_x(\text{OH})_{3-x}]$ amorfo, sob aquecimento a 400 °C em fluxo constante de N_2 (30 mL min^{-1}) por 2 horas, utilizando um forno tubular. O aquecimento promove a decomposição do HAF, levando à formação de CO_2 e H_2O e pequenas quantidades de acetona e ácido acético, reduzindo parte do Fe^{3+} para Fe^{2+} (**Equação 4.5**).



Síntese da Maghemita

A síntese da maghemita foi realizada a partir da magnetita sintetizada no item anterior. A magnetita foi aquecida à 240 °C por 4 horas sob atmosfera de ar sintético.



4.2. SÍNTESE DAS HEMATITAS SUPORTADAS

As amostras de hematita suportada em alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e dióxido de titânio (TiO_2) foram sintetizadas através da impregnação *via* úmida do substrato com nitrato férrico. Neste processo, à uma solução aquosa de nitrato de ferro (III), de concentração desejada, foi adicionada o óxido (suporte) (**Tabela 4.1**). A suspensão resultante foi aquecida suavemente, sob agitação constante, até a evaporação do solvente. O suporte impregnado com nitrato férrico foi então secado em estufa, a 80 °C, por 24 horas.

TABELA 4.1. MASSAS DE NITRATO DE FERRO E SUPORTE PARA A SÍNTESE DE MATERIAIS COM DIFERENTES TEORES DE ÓXIDO DE FERRO*.

Teor de Ferro (%)	Massa de Nitrato de Ferro (g)	Massa de Hematita Equivalente (g)	Massa de Suporte (g)
07	0,505	0,100	0,900
14	1,010	0,200	0,800
21	1,515	0,300	0,700
35	2,525	0,500	0,500

*- Valores calculados para a síntese de 1,000g de compósito.

O suporte impregnado e seco foi aquecido em atmosfera de ar, usando um forno tubular, a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, e mantida a esta temperatura por três horas. O processo de formação da hematita é igual àquele mostrado anteriormente para a hematita pura (Equação 4.1).

Os óxidos suportados foram caracterizados através de diversas técnicas, tais como: difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer, análise térmica, medida de área superficial (BET) e microscopia eletrônica de varredura.

4.3. SÍNTESE DAS FERRITAS DE NÍQUEL

Síntese das ferritas não suportadas

Neste trabalho foram produzidas ferritas contendo diferentes quantidades de níquel ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$, nomeadas Ni000, Ni025, Ni050, Ni075 e Ni100 respectivamente) através do método de coprecipitação.⁹¹

Em um balão de 1 L foram aquecidos 150 mL de água a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ em banho de óleo, sob refluxo e agitação magnética. Um fluxo de hélio de 20 mL min^{-1} foi utilizado para remover o oxigênio dissolvido. Ao balão foram adicionadas as quantidades estequiométricas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 97,0-102,0%), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 98%) e/ou $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99,3%) para produzir as ferritas com os conteúdos nominais de níquel desejados. Após a dissolução dos sais foram adicionados, lentamente (5 mL min^{-1}), 150 mL de $\text{NaOH } 1,2\text{ mol L}^{-1}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e degaseificado com hélio para precipitação do hidróxido de ferro e/ou níquel. A suspensão de hidróxido foi mantida por 1 hora a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob agitação.

Após o envelhecimento, a suspensão foi então centrifugada três vezes, por 20 minutos cada, a 14000 rpm e lavada com água entre as centrifugações. Após a terceira centrifugação o sólido foi lavado com acetona, para remoção da água, e novamente centrifugado. O sólido resultante foi mantido a vácuo (12 mmHg) por 12 horas a temperatura ambiente e, posteriormente, secado, ainda sob vácuo, por 3 horas a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Finalmente, o sólido seco foi calcinado em vácuo a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora.

Síntese das ferritas suportadas em alumina

Também foi produzida uma amostra de ferrita suportada em alumina, com razão ferrita/alumina 1:2 (33 % em peso de $(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$ sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Este compósito foi sintetizado utilizando um método similar ao descrito para ferritas não suportadas, apenas adicionando a massa adequada de alumina antes da adição dos cloretos de ferro e níquel. Esta mostra foi nomeada como Ni100(33)/A, ou simplesmente Ni100/A.

4.4. TESTES DE REAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RETP)

As amostras sintetizadas, uma vez caracterizadas, foram submetidas a reações a temperatura programada (ReTP) até diferentes temperaturas finais, utilizando-se tanto etanol quanto metano como reagente. Estes testes foram realizados utilizando-se a montagem esquematizada na **Figura 4.1**.

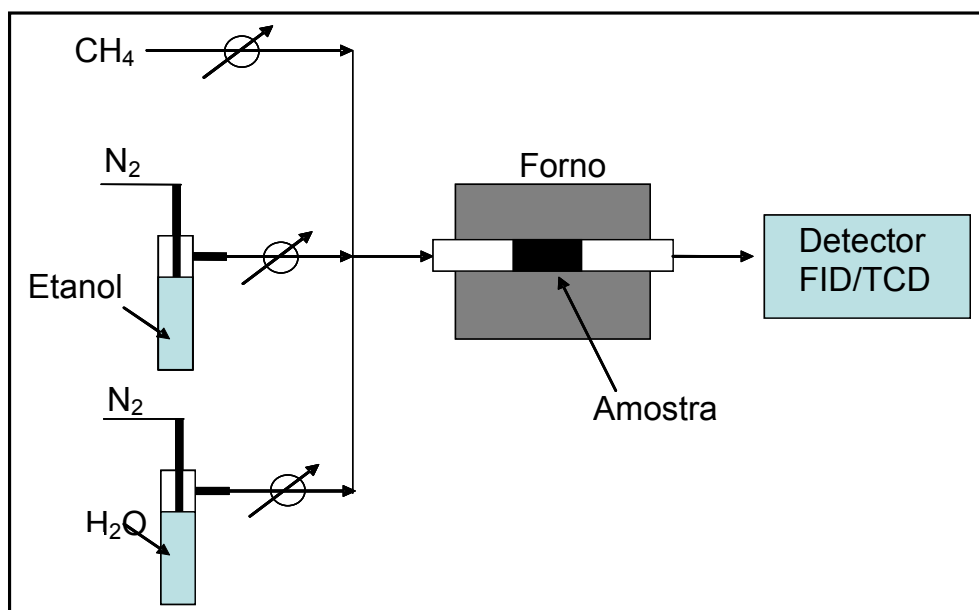


FIGURA 4.1. ESQUEMA DO SISTEMA DE REAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RETP)

As reações com etanol foram realizadas utilizando fluxo de nitrogênio de 30 mL min^{-1} , e mantendo o etanol seco à 0°C . Considerando a pressão de vapor do etanol a esta temperatura igual à $11,8 \text{ mmHg}$, a concentração de etanol na mistura seria de aproximadamente $1,6\%$ ($0,7 \mu\text{mol mL}^{-1}$, ou ainda $0,021 \text{ mmol min}^{-1}$).

O etanol arrastado pelo nitrogênio passa, então, por um forno (BLUE M. Lindberg) contendo cerca de 30-50 mg de óxido de ferro no interior de um tubo de quartzo. Na maioria das reações foi utilizada uma taxa de aquecimento constante de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até uma temperatura final de, no máximo, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Do forno, a mistura de gases foi direcionada, através de um amostrador com temporizador (configurado para fazer uma injeção a cada 3 minutos), a um aparelho de cromatografia gasosa (Shimadzu GC17A) com um detector de ionização por chama (FID). Este cromatógrafo foi utilizado para separar e monitorar etanol e os produtos de reação. As condições utilizadas neste aparelho foram: Temperatura do Injetor: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, Temperatura da Coluna (Carbowax): $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; Temperatura do FID: $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; “Split”: 1:30. É importante salientar que o detector FID não é capaz de detectar espécies totalmente oxidadas (como CO_2 e H_2O), bem como o hidrogênio (que é utilizado como gás de arraste e combustível para a chama).

Para acompanhamento das reações de reoxidação com água estas foram também realizadas utilizando-se um equipamento ChemBET 3000, da Quantachrome Instruments, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), permitindo assim observar, semiquantitativamente, a produção de hidrogênio. As condições utilizadas nestas reações foram similares às aquelas realizadas utilizando-se cromatografia gasosa.

Os resultados obtidos foram representados através de curvas ReTP, onde considerou-se como 100% de área relativa aquela referente ao pico cromatográfico do etanol antes do início do aquecimento, e as demais áreas foram calculadas em relação a esta área inicial (considerando, como aproximação, que o fator de resposta do detector FID do cromatógrafo para todos os produtos observados é o mesmo). Os picos observados nos cromatogramas obtidos foram analisados e comparados com padrões contendo os possíveis produtos reacionais.

4.5. TERMÓLISE CATALÍTICA DA ÁGUA (TCA)

Os ciclos termoquímicos para termólise catalítica em duas etapas da água foram conduzidos em um forno tubular Carbolite STF 16/180. Em cada ciclo foram utilizadas cerca de 0,2500 g de ferrita colocada sobre uma placa de platina. Nitrogênio

(70 mL min⁻¹) foi utilizado como gás de arraste. A **Figura 4.2** abaixo mostra o esquema do sistema de reação utilizado nesta parte do trabalho.

Durante as etapas de redução térmica o forno foi aquecido até 1400 °C a 20 °C min⁻¹ e mantido a esta temperatura por 5 horas. A etapa de termólise foi realizada a temperaturas um pouco mais baixas (1200 °C) e o vapor utilizado foi produzido passando o fluxo de nitrogênio através de um saturador contendo água a 80 °C (pressão de vapor da água de 355,1 mmHg, o que corresponde a uma razão volumétrica de 50 % vapor/nitrogênio). Em ambas as etapas um cromatógrafo (Varian CP 3800 equipado com um TCD) foi utilizado para analisar o oxigênio e o hidrogênio produzidos, bem como o nitrogênio utilizado como gás de referência.

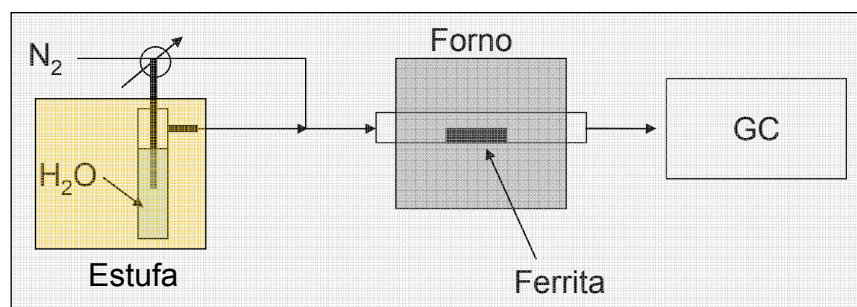


FIGURA 4.2. ESQUEMA DO SISTEMA USADO NAS REAÇÕES DE TERMÓLISE CATALÍTICA

4.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Neste trabalho, a difração de raios-X de pó⁹²⁻⁹⁵ foi utilizada na identificação e caracterização dos diversos materiais obtidos, antes e após as diversas reações realizadas. Além da identificação dos materiais cristalinos através de padrões de difração, a DRX também foi utilizada para estimar, quando possível, as distâncias interplanares e parâmetros de rede, bem como os tamanhos médios dos cristalitos (l) a partir da largura a meia altura do pico de maior intensidade de cada fase cristalina presente, utilizando para isso a chamada equação de Scherrer:

$$l = \frac{0,94\lambda}{B \cos \theta}$$

onde λ é o comprimento de onda (em nanômetros) da radiação incidente, B é a largura a meia altura do pico de maior intensidade (em 2θ) e θ é o ângulo referente ao ponto de maior intensidade da banda (em radianos).⁹³⁻⁹⁵

Embora os valores de tamanhos médios dos cristalitos obtidos desta maneira, utilizando-se apenas um pico e uma única medida, não sejam quantitativos, eles podem ser utilizados para estimar de forma semi-quantitativa, permitindo uma comparação qualitativa das amostras.

As difrações de raios-X foram realizadas utilizando-se quatro difratômetros diferentes:

1. O Laboratório de Análise por Raios-X do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Engenharia da UFMG. Nestas análises foram utilizados um gerador de raios-X PW-1830, um Goniômetro modelo PW-3020, ambos da Philips, e a radiação $K_{\alpha 1}(\text{Cu})$ de 0,154 nm.

2. O Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), utilizando um aparelho similar, também com fonte de cobre ($K_{\alpha 1}(\text{Cu}) = 0,154$ nm)

3. Demais análises foram realizadas no próprio Departamento de Química da UFMG, utilizando-se um aparelho Philips X PW-1830, usando a radiação $K_{\alpha 1}$ do cobalto ($\lambda = 0,179$ nm).

4. Os difratogramas das ferritas, produzidas durante o período do doutorado sanduíche, foram obtidas em um difratômetro Seifert XRD 3000P usando uma fonte de cobre ($K_{\alpha 1}(\text{Cu}) = 0,154$ nm) do Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP).

4.7. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer é baseada no chamado efeito Mössbauer, que consiste na absorção ressonante de radiação gama sem recuo nuclear.⁹⁶⁻¹⁰⁰ Embora não possa ser aplicada a qualquer elemento químico, esta técnica é de grande importância especialmente no caso do ferro. Através de um espectro Mössbauer pode-se determinar os chamados parâmetros Mössbauer (ou parâmetros hiperfinos), que permitem inferir diversas propriedades e características da amostra. Estes parâmetros são:

Deslocamento Isomérico (δ), que está associado ao estado de oxidação, estado de spin e propriedades de ligação (grau de covalência, eletronegatividade, etc.) do núcleo absorvedor; o Desdobramento Quadrupolar (Δ) ou o Deslocamento

Quadrupolar (ϵ), que se diferenciam um do outro por ocorrerem na ausência ou presença de um campo hiperfino, respectivamente, e estão associados à simetria, estado de spin e propriedades de ligação ao redor do núcleo absorvedor e, por fim, o Campo Hiperfino (B_{hf}) está relacionado às propriedades magnéticas da amostra (ferromagnetismo, antiferrimagnetismo, etc.).⁹⁷

É importante notar que a interação magnética entre os próprios átomos de uma amostra depende de seu momento dipolar magnético e da velocidade com a qual este momento muda de direção. Assim, é comum uma fase de determinada amostra não apresentar interação magnética a temperaturas mais elevadas (quando a energia cinética dos átomos reorienta os momentos dipolares mais rapidamente, dificultando a interação), embora apresentem tal interação a temperaturas baixas. Nestes casos, tais fases são denominadas superparamagnéticas.⁹⁷

Na maioria dos casos, em uma única amostra podem existir diversas fases de ferro, cada uma com seus próprios parâmetros hiperfinos, de forma que o espectro Mössbauer obtido seria uma sobreposição dos diversos espectros individuais. Nestes casos, um tratamento matemático precisa ser feito para separar as contribuições de cada fase. Além disso, a área relativa de cada sub-espectro é proporcional ao teor daquela fase da amostra, de maneira que pode-se obter resultados semi-quantitativos a partir de uma análise Mössbauer.⁹⁷

Neste trabalho, as análises por espectroscopia Mössbauer foram realizadas a temperatura ambiente, em modo de transmissão. Na maioria das análises foi utilizado um espectrômetro CMTE modelo MA250, usando uma fonte de cobalto-57 em matriz de ródio ($^{57}\text{Co/Rh}$) e α -Fe como referência. Os espectros obtidos foram ajustados utilizando-se o programa Normos-90.

Outras análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), utilizando também um espectrômetro CMTE modelo MA250, com fonte de cobalto-57 em matriz de ródio ($^{57}\text{Co/Rh}$) e α -Fe como referência.

4.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) são obtidas imagens indiretas da superfície de uma amostra, conseguidas através da interação de um feixe de elétrons com a amostra e a detecção de sinais originários dessa interação, tais como elétrons secundários, elétrons retro-espalhados e raios-X. Estas imagens são obtidas através da varredura da superfície da amostra com uma sonda emissora de elétrons, e é possível conseguir aumentos de mais de 150.000 vezes (dependendo do aparelho e do tipo de amostra).¹⁰¹

Neste trabalho, foram realizadas análises das amostras através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a intenção de observar possíveis modificações na superfície dos materiais, bem como a formação de depósitos de carbono.

As micrografias foram obtidas no Laboratório de Micro-análise da UFMG, utilizando-se um aparelho Jeol, modelo JSM 840A, utilizando corrente de 6×10^{-11} A, voltagem de aceleração de 15 kV e pressão 5×10^{-7} torr. Foram utilizados aumentos de 100 a 50000 vezes.

Na parte do trabalho realizada no Instituto de Catálisis y Petroleoquímica da Espanha as imagens de MEV foram obtidas em um microscópio Hitachi S-3000N equipado com um espectômetro de raios-X de energia dispersiva (EDS) da Oxford Instrumets modelo INCAx-Sight, pertencente à Universidad Autónoma de Madrid.

4.9. ANÁLISE TÉRMICA

Diversas amostras foram também caracterizadas por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA).¹⁰²

Neste trabalho utilizou-se a TG/DTG com o intuito de observar a presença de fases reduzidas nos óxidos sintetizados, bem como semi-quantificar os depósitos de carbono formados após os testes de ReTP. Perdas de massa ocorridas em tais materiais podem ter origem nos depósitos de carbono, enquanto ganhos de massa (variação positiva de massa), quando em atmosfera de ar, indicam a presença de fases de ferro reduzido (ferro metálico e óxidos como wüstita e magnetita).

As curvas TG/DTG e DTA foram obtidas na termobalança TGA 60 da Shimadzu Instruments, usando atmosfera dinâmica de nitrogênio ou ar, com fluxo de 50 a 100 mL min⁻¹, faixa de temperatura 25-800°C e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Nestas análises foram utilizadas massas de amostra de aproximadamente 5,00 mg, colocadas em cadinhos de alumina. Foi utilizada, ainda, a α -alumina como referência para o DTA.

4.10. ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE

Quando um sólido é exposto, em um ambiente fechado, a um gás sob pressão definida, o sólido começa a adsorver o gás, reduzindo gradativamente sua pressão até o momento no qual ela se estabiliza novamente. A quantidade de gás assim adsorvida pode ser determinada a partir do volume do recipiente e da variação da pressão. Sob condições adequadas, o gás utilizado é adsorvido até formar uma monocamada sobre a superfície do sólido e, conhecendo-se a quantidade de gás adsorvido e o volume molecular de tal gás, é possível, através de um tratamento matemático adequado, construir uma isoterma de adsorção e, a partir dela, determinar a área superficial e a distribuição de poros no sólido. Dentre os modelos matemáticos mais utilizados está aquele desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, chamado de método B.E.T..¹⁰³⁻¹⁰⁴

Neste trabalho as medidas de área superficial foram realizadas através da adsorção de nitrogênio pelo método B.E.T., utilizando o aparelho Autosorb-1, da Quantachrome Instruments e o método BJH para determinação da distribuição de poros. Estas medidas foram feitas para apenas algumas amostras.

4.11. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) E OXIDAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

Além de ser utilizado durante os ciclos ReTP, análises de redução e oxidação a temperatura programada também foram realizadas para a caracterização das amostras, especialmente no caso das ferritas de níquel. Estas análises permitiram quantificar as fases reduzidas e oxidadas presentes nas amostras, bem como estimar as temperaturas de redução e oxidação destas amostras.

As análises TPR e TPO das amostras produzidas no Brasil foram realizadas em um equipamento ChemBET 3000, da Quantachrome Instruments, utilizando fluxo de aproximadamente 22 mL min^{-1} de uma mistura de 5 % de hidrogênio em nitrogênio, no caso do TPR, e vapor de água no caso do TPO.

As análises das ferritas de níquel foram realizadas em um equipamento Micromerics modelo TPR/TPD 2900, usando misturas de 10% hidrogênio em argônio nas análises de TPR e 10% oxigênio em hélio nas análises de TPO.

Em todos os casos foram utilizados cerca de 20-50 mg de amostra e temperaturas de até $900 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto.

4.12. ANÁLISE ELEMENTAR (ICP-OES)

Diversas as amostras produzidas, em especial as ferritas de níquel, foram quimicamente caracterizadas através de espectroscopia de emissão óptica (OES) com plasma indutivamente acoplado (ICP) utilizando um equipamento Perkin-Elmer Optima 3300-DV pertencente ao Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, em Madrid – Espanha.

4.13. ESPECTROSCOPIA FOTO-ELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS)

Várias das amostras, antes e após reações, foram caracterizadas através de espectroscopia foto-eletrônica de raios-X. Estas análises, que caracterizam especificamente a superfície das amostras, foram realizadas em dois equipamentos distintos. Algumas análises foram realizadas em colaboração com a Universidad Nacional de San Luis (em San Luis, Argentina) utilizando um equipamento modelo VG Escalab 200R com fonte de magnésio ($\text{Mg K}\alpha = 1253,6 \text{ eV}$). Outra parte das análises por XPS foi realizada no Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) em Madrid, Espanha, utilizando um espectrômetro de mesmo modelo e fonte de Mg/Al.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de melhor organizar a apresentação dos trabalhos realizados, a parte de resultados e discussão desta tese será dividida em quatro capítulos, conforme indicado a seguir:

- ⇒ **Capítulo 5:** ReTP com etanol utilizando diferentes óxidos de ferro puros (goetita, hematita, maghemita e magnetita);
- ⇒ **Capítulo 6:** ReTP com etanol utilizando hematita suportada em diferentes materiais (óxidos de alumínio, silício e titânio);
- ⇒ **Capítulo 7:** Ciclos redox ferro/óxido de ferro para produção de hidrogênio.
- ⇒ **Capítulo 8:** Termólise catalítica da água em duas etapas utilizando ferritas de níquel. Esta parte do trabalho foi realizada durante estágio no Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), em Madrid (Espanha).



CAPÍTULO 5

REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO COM ETANOL

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização dos diversos óxidos de ferro sintetizados (goetita, hematita, maghemita e magnetita) e dos testes de redução destes óxidos utilizando etanol. Os materiais foram inicialmente caracterizados através de DRX e Mössbauer, confirmando a produção dos óxidos desejados. As reduções à temperatura programada (ReTP) com etanol foram realizadas e as amostras obtidas após as reações foram caracterizadas por DRX, Mössbauer, MEV e análise térmica. A partir dos resultados observou-se que a hematita foi o óxido de ferro que apresentou melhores resultados para redução com etanol, mostrando maior teor de ferro metálico e menor formação de carbeto de ferro após redução a temperatura de 700 °C.

“O universo é como um cofre para o qual existe uma combinação. Mas
essa combinação está trancada dentro do cofre.”

(Peter de Vries)



5. REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO COM ETANOL

5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS PUROS

Os óxidos de ferro puros utilizados neste trabalho foram a Goetita (α -FeOOH), a Hematita (α -Fe₂O₃), a Maghemita (γ -Fe₂O₃) e a Magnetita (Fe₃O₄). Estes materiais foram sintetizados conforme descrito no item 4.1, e caracterizados através de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer.

Difração de Raios-X

A **Figura 5.1** mostra os difratogramas obtidos para os óxidos de ferro puro sintetizados, e a **Tabela 5.1** mostra os resultados obtidos a partir deste difratogramas.

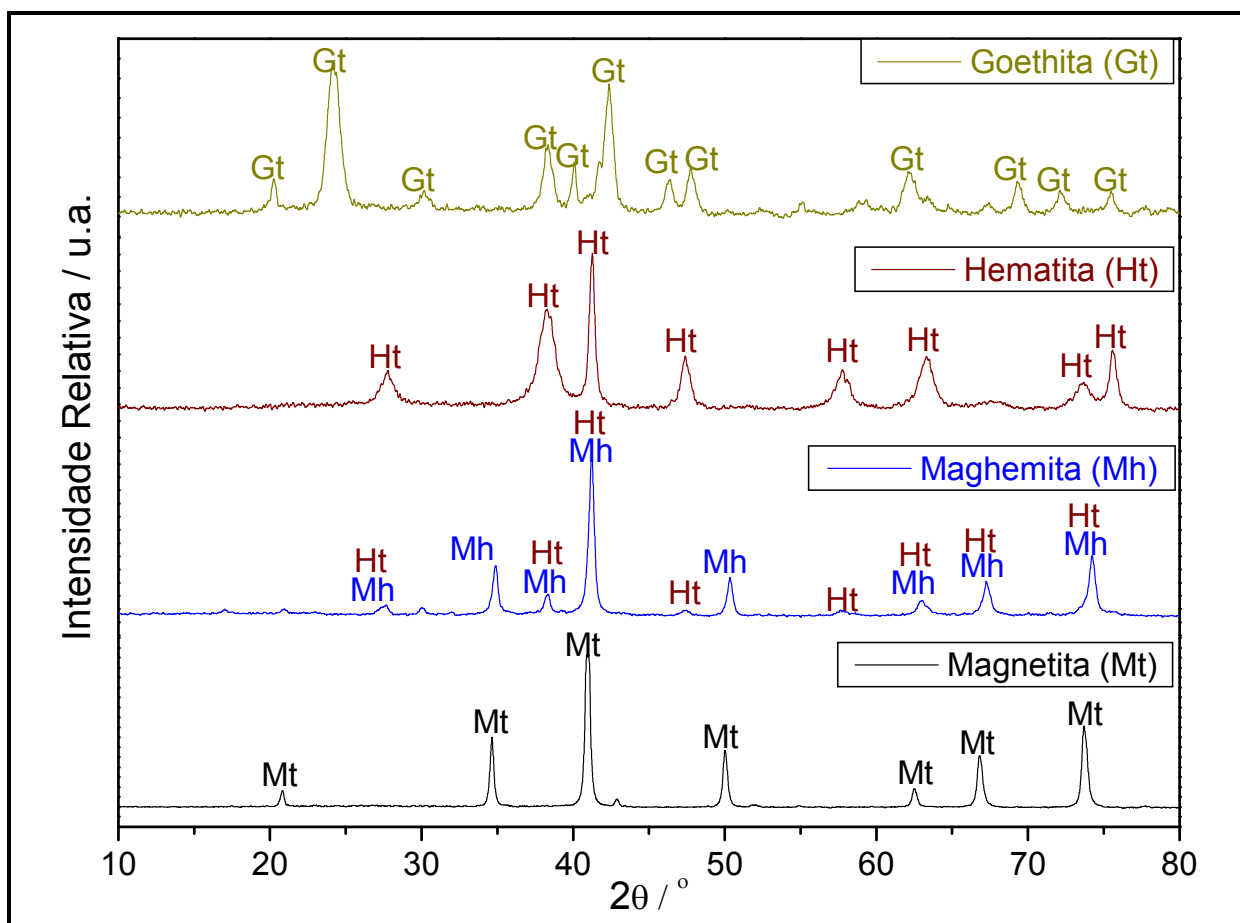


FIGURA 5.1. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X OBTIDOS PARA OS ÓXIDOS DE FERRO SINTETIZADOS.

TABELA 5.1. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR DRX PARA OS ÓXIDOS DE FERRO SINTETIZADOS (GOETITA, HEMATITA, MAGNETITA E MAGHEMITA)

Óxido de Ferro	Principais Reflexões Observadas	Fases Observadas	Tamanho dos Cristalitos / nm	Nº da Ficha PDF
Goetita	20,2°, 24,1°, 30,2°, 38,3°, 40,1°, 42,3°, 46,3°, 47,7°, 62,2°, 69,3°, 72,1° e 75,4°	α -FeOOH	12	1-401
Hematita	27,7°, 38,3°, 41,3°, 47,5°, 57,7°, 63,4°, 73,6° e 75,4°	α -Fe ₂ O ₃	23	1-1053
Magnetita	20,9°, 34,7°, 41,1°, 62,6°, 66,9° e 73,8°	Fe ₃ O ₄	29	1-1111
Maghemita	27,6°, 34,4°, 38,5°, 41,3°, 47,5°, 50,3°, 58,0°, 63,0°, 67,2° e 74,3°	γ -Fe ₂ O ₃	28 (γ -Fe ₂ O ₃)	4-755
		α -Fe ₂ O ₃	27 (α -Fe ₂ O ₃)	1-1053

* Fonte de Radiação: Cobalto (Ka = 0,179 nm)

Observa-se que para a maioria dos óxidos de ferro sintetizados (goetita, hematita e magnetita) houve a formação de somente uma fase cristalina, indicando a pureza do material. Entretanto, para a maghemita foram observadas duas fases cristalinas, uma referente ao γ -Fe₂O₃ e outra associada à presença de α -Fe₂O₃.

Observa-se também que houve uma considerável diferença entre os tamanhos médios dos cristalitos dos diferentes óxidos (estimados pela equação de Scherrer utilizando-se as reflexões de maior intensidade, em $2\theta = 41-43^\circ$), com valor de 12 nm para a goetita e valores variando de 23-29 nm para os demais óxidos, sendo o maior valor (29 nm) encontrado para a magnetita. Esta diferença no tamanho dos cristalitos pode ter uma importância considerável nas reações destes óxidos com o etanol e o metano nas etapas posteriores do trabalho.

Espectroscopia Mössbauer

Além da difração de raios-X, a espectroscopia Mössbauer também foi utilizada para a caracterização dos óxidos de ferro produzidos nesta etapa.

A **Figura 5.2** mostra os espectros Mössbauers obtidos para a goetita, hematita, magnetita e maghemita, enquanto a **Tabela 5.2** mostra os parâmetros hiperfinos calculados para estes óxidos.

O espectro Mössbauer da goetita foi ajustado utilizando-se uma distribuição de campo. Observou-se, após o ajuste, que o espectro apresenta somente um sexteto, que pode ser atribuído à presença de uma única fase de ferro, identificada como sendo goetita (α -FeOOH).

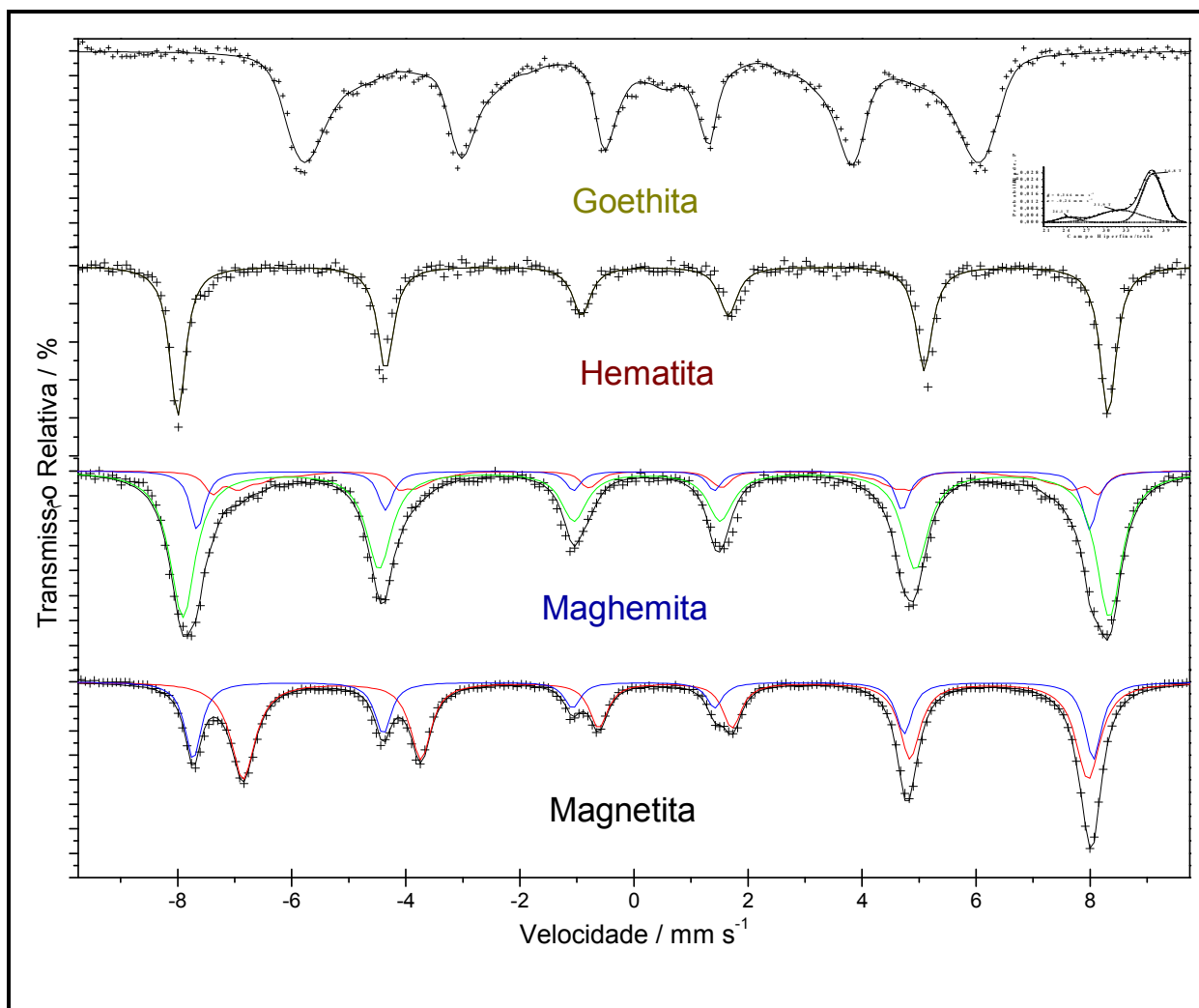


FIGURA 5.2. ESPECTRO MÖSSBAUER OBTIDO PARA ÓXIDOS DE FERRO SINTETIZADOS.

De forma similar, o espectro da hematita também apresentou um sexteto que foi atribuído à presença de somente uma fase de ferro, identificada como sendo hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

No espectro obtido para a magnetita sintetizada observa-se a presença de dois sextetos. O primeiro deles, com deslocamento isomérico (δ) de $0,66 \text{ mm s}^{-1}$, desdobramento quadrupolar (ϵ) de $0,00 \text{ mm s}^{-1}$ e campo hiperfino (B_{hf}) de $45,9 \text{ mm s}^{-1}$, pode ser associado ao sítio octaédrico da magnetita, o qual possui átomos de ferro tanto divalentes quanto trivalentes. O segundo sexteto, associado ao sítio tetraédrico da magnetita (que possui apenas átomos de ferro trivalentes), apresentou um valor de deslocamento isomérico (δ) igual a $0,27 \text{ mm s}^{-1}$, um desdobramento quadrupolar (ϵ) de $-0,01 \text{ mm s}^{-1}$ e um campo hiperfino (B_{hf}) de $48,9 \text{ mm s}^{-1}$.

A razão entre as áreas relativas dos sítios octaédricos e tetraédricos observados foi de cerca de 1,85 (próximo do valor teórico para uma magnetita sem defeitos, que seria de 2,0), indicando que a magnetita sintetizada possui poucos defeitos.

Finalmente, o espectro Mössbauer obtido para a maghemita mostrou também a presença de dois sextetos sobrepostos, indicando a presença de duas fases de ferro distintas. O primeiro apresentou deslocamento isomérico (δ) de $0,31 \text{ mm s}^{-1}$, desdobramento quadrupolar (ϵ) de $-0,06 \text{ mm s}^{-1}$ e campo hiperfino (B_{hf}) de $49,7 \text{ mm s}^{-1}$, sendo associado à fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O segundo, com um deslocamento isomérico (δ) de $0,37 \text{ mm s}^{-1}$, um desdobramento quadrupolar (ϵ) de $-0,19 \text{ mm s}^{-1}$ e campo hiperfino (B_{hf}) de $51,1 \text{ mm s}^{-1}$, foi associado a uma fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), já indicada pela difração de raios-X. A porcentagem das fases maghemita e hematita, determinadas pelas áreas relativas dos sextetos, foram de 57% e 43% respectivamente.

A **Tabela 5.2** resume os resultados obtidos através da espectroscopia Mössbauer, mostrando as fases observadas e os parâmetros Mössbauer, bem como as Áreas Relativas (AR), determinados para cada uma destas fases.

TABELA 5.2. PARÂMETROS MÖSSBAUER DETERMINADOS PARA OS ÓXIDOS DE FERRO SINTETIZADOS (GOETITA, HEMATITA, MAGNETITA E MAGHEMITA)

Óxido de Ferro	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\epsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf} / T	AR / %
Goetita	$\alpha\text{-FeOOH}$	0,37	-0,26	37,0	100
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	51,1	100
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,31	0,06	49,7	57
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,19	51,1	43
Magnetita	{ $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ }	0,66	0,00	45,9	65
	[Fe^{3+}]	0,27	-0,01	48,9	35

δ – Deslocamento Isomérico; ϵ – Desdobramento Quadrupolar; Δ – Deslocamento Quadrupolar; B_{hf} – Campo Hiperfino; Γ – Largura de Linha; AR – Área Relativa; [] – Sítio Tetraédrico; {} – Sítio Octaédrico.

Os resultados obtidos através da difração de raios-X e da espectroscopia Mössbauer confirmam que as sínteses dos óxidos de ferro levaram a formação de materiais puros (nos casos da goetita, hematita e magnetita), com tamanho de cristalitos nanométricos (menores do que 30 nm) e com poucos defeitos estruturais (o que foi confirmado pelo Mössbauer no caso da magnetita). A exceção foi a

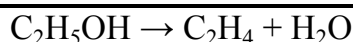
maghemita, cuja síntese levou à formação de uma mistura de duas fases, sendo uma fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e uma fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

5.2. REAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RETP) COM ETANOL

Os óxidos de ferro sintetizados (goetita, hematita, magnetita e maghemita) foram utilizados nos estudos de Reação à Temperatura Programada (ReTP) com etanol. Os resultados obtidos são representados através de curvas das ReTP, onde considerou-se como 100% de área relativa aquela referente ao pico cromatográfico do etanol antes do início do aquecimento, e as demais áreas foram calculadas relativamente a esta.

Reação sem a presença de óxido (Branco)

A **Figura 5.3** apresenta as curvas ReTP obtidas para o experimento branco (reação sem a presença de óxido de ferro). Observa-se o consumo de etanol e a formação de dois produtos de reação (acetaldeído e eteno). Observa-se pelas curvas que o etanol começa a se decompor termicamente (pirólise), na ausência de qualquer óxido, somente à temperaturas acima de 630°C . O principal produto de decomposição observado foi o eteno, formado pela desidratação do etanol, conforme mostrado na **Equação 5.1**.



(EQUAÇÃO 5.1)

Considerando-se que a resposta do detector é a mesma tanto para o etanol quanto para o eteno, observa-se que, a partir de 800°C , todo o etanol que entra no forno é consumido, e apenas cerca de 16% dele foi convertido à eteno, faltando aproximadamente 84% de outros produtos de reação para fechar o balanço de massa.

Também foi possível observar traços de outros produtos, tais como acetaldeído e metanol. Observou-se também a deposição de carbono na lã de quartzo e nas paredes do tubo de quartzo, formado segundo a **Equação 5.2**.

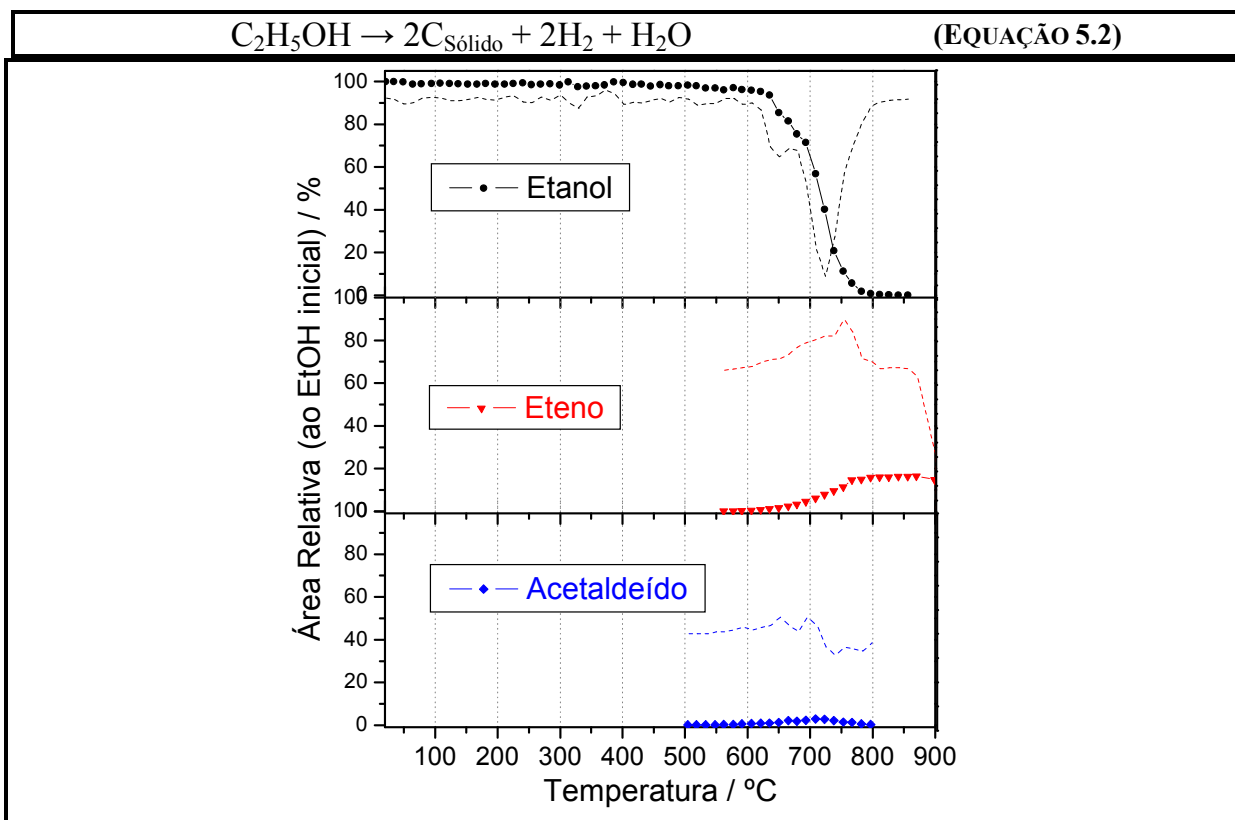


FIGURA 5.3. CURVAS DE RETP COM ETANOL OBTIDAS PARA O EXPERIMENTO BRANCO

É importante observar que o detector FID não é capaz de detectar produtos totalmente oxidados, como CO_2 e H_2O , e mesmo o CO é difícil de ser observado. Além disso, como o H_2 é usado como combustível da chama do detector, ele também não pode ser detectado. Assim, estes produtos podem também terem sido formados em altas concentrações durante a ReTP, mas não puderam ser observados.

Integrando-se as curvas ReTP do etanol e dos produtos de reação detectados, observa-se que, de todo o etanol injetado no forno ($\sim 3,6$ mmol, considerando-se a faixa de temperatura de 40-900 °C), cerca de 3,4% (0,1 mmol) foi convertido à eteno e menos de 0,4% ($< 0,1$ mmol) em acetaldeído. Do restante, 76% (2,8 mmol) foi de etanol que não reagiu e 20% (0,7 mmol) de outros produtos de reação, como depósito de carbono.

Reação com Ferro Metálico

Quando se observa as curvas ReTP obtidas para o ferro metálico (**Figura 5.4**), nota-se que a temperatura de início da reação é reduzida para cerca de 350 °C, mas o etanol é consumido lentamente com o aumento da temperatura, de modo que todo etanol que entra no forno somente é consumido totalmente a partir de 730 °C.

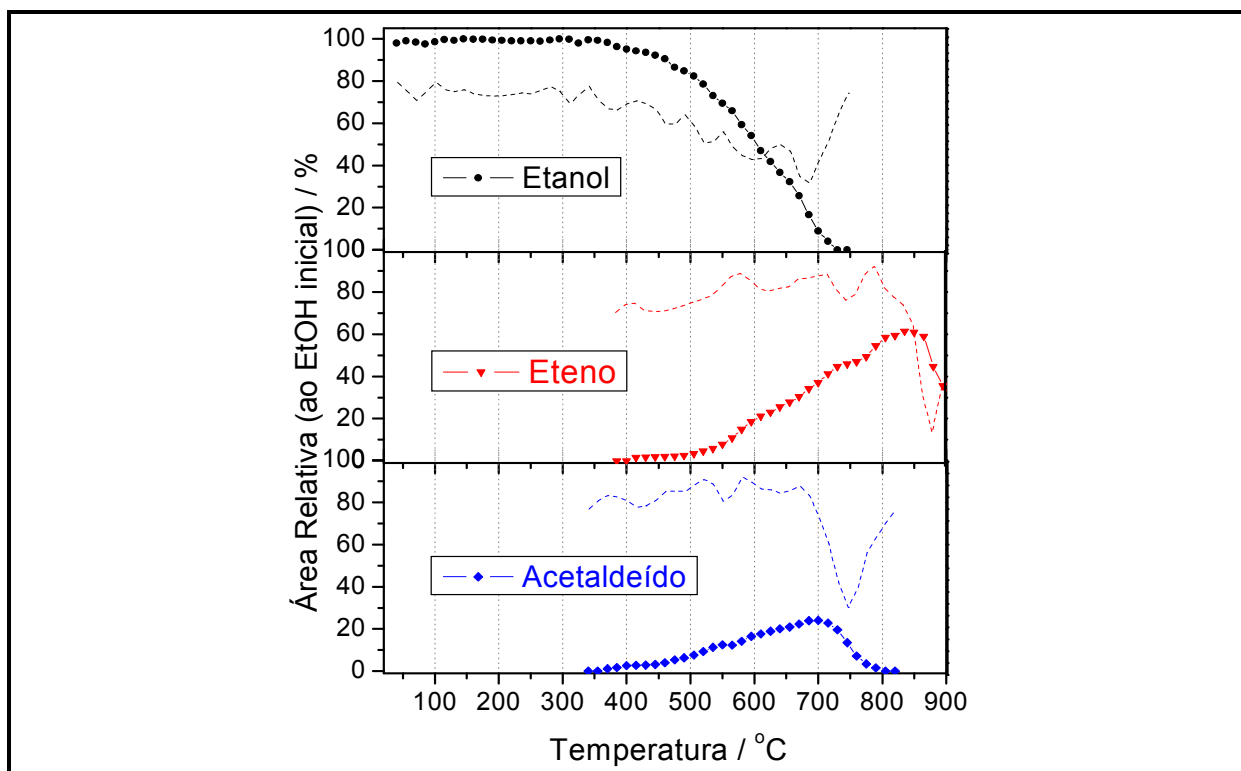
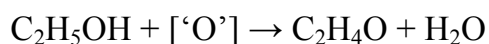


FIGURA 5.4. CURVAS DE RETP COM ETANOL OBTIDAS PARA O FERRO METÁLICO

Os principais produtos da decomposição do etanol observados foram novamente o eteno e o acetaldeído, mas estes foram produzidos em maior quantidade. A 700 °C, por exemplo, cerca de 61% do etanol é convertido à acetaldeído (24%) ou eteno (37%). A produção do eteno atinge um máximo de 61% à temperatura de 840 °C, caindo posteriormente até 35% à 900 °C.

A produção do eteno pode ser explicada com base na **Equação 5.1**, enquanto a formação do acetaldeído poderia ser explicada pela oxidação do próprio etanol por grupos oxigenados (i.e. Fe-OH, Fe-OOH, Fe=O, etc..) presentes na superfície do ferro (**Equação 5.3**).



(EQUAÇÃO 5.3)

Integrando-se as curvas ReTP obtidas, pode ser observado que cerca de 6% (0,2 mmol) do etanol injetado foram convertidos em acetaldeído e 16% (0,6 mmol) em eteno. Do restante, cerca de 63% (2,3 mmol) consistiu de etanol que não reagiu e 15% (0,5 mmol) de outros produtos de reação, como depósito de carbono.

Com estes resultados, observa-se que a presença do ferro metálico favorece a reação de decomposição do etanol, aumentando seu consumo em mais de 50%. A formação tanto do eteno quanto do acetaldeído também é favorecida, sendo o efeito do ferro mais intenso no caso deste último. A produção do eteno foi cerca de 380% maior do que no branco, enquanto a de acetaldeído foi mais de 1300% maior.

N a presença de qualquer óxido de ferro, durante a ReTP com etanol, observam-se consideráveis mudanças nos perfis das curvas obtidas. As curvas para cada um destes óxidos serão discutidas a seguir.

Reação com Hematita

As curvas ReTP obtidas para a hematita são mostradas na **Figura 5.5**. Observa-se que o consumo de etanol na presença deste óxido ocorre em duas etapas principais: a primeira, começando em 200 °C, se estende até 280 °C, levando a um consumo máximo de 10% do etanol e a formação de pequenas quantidades de eteno e acetaldeído. A partir de 280 °C começa a ocorrer um aumento no consumo do etanol, que chega a 100% (0% de etanol detectado) a 370 °C (com velocidade máxima de consumo, determinada pela derivada da curva, em cerca de 320 °C). A partir de 375 °C há um pequeno retorno na detecção de etanol, até um máximo de 4% a 400 °C, mas depois ele volta a desaparecer por volta da temperatura de 415 °C.

Após 415°C o etanol volta a ser detectado, atingindo um máximo de detecção de 11% de etanol a 490 °C, a partir de onde ela volta a cair, sendo todo etanol consumido (0% de detecção) novamente a partir de 530 °C, e permanecendo assim até o final da ReTP.

Durante estas etapas ocorre a formação principalmente de eteno e acetaldeído.

A formação de eteno se inicia por volta de 250 °C e aumenta rapidamente a partir de 300 °C, exatamente durante as fases de maior consumo de etanol, atingido um máximo de 31% a 440 °C. A partir deste ponto sua produção decai (enquanto a do acetaldeído cresce), aumentando novamente somente após 740 °C, atingindo um máximo de 33% de formação a 850 °C.

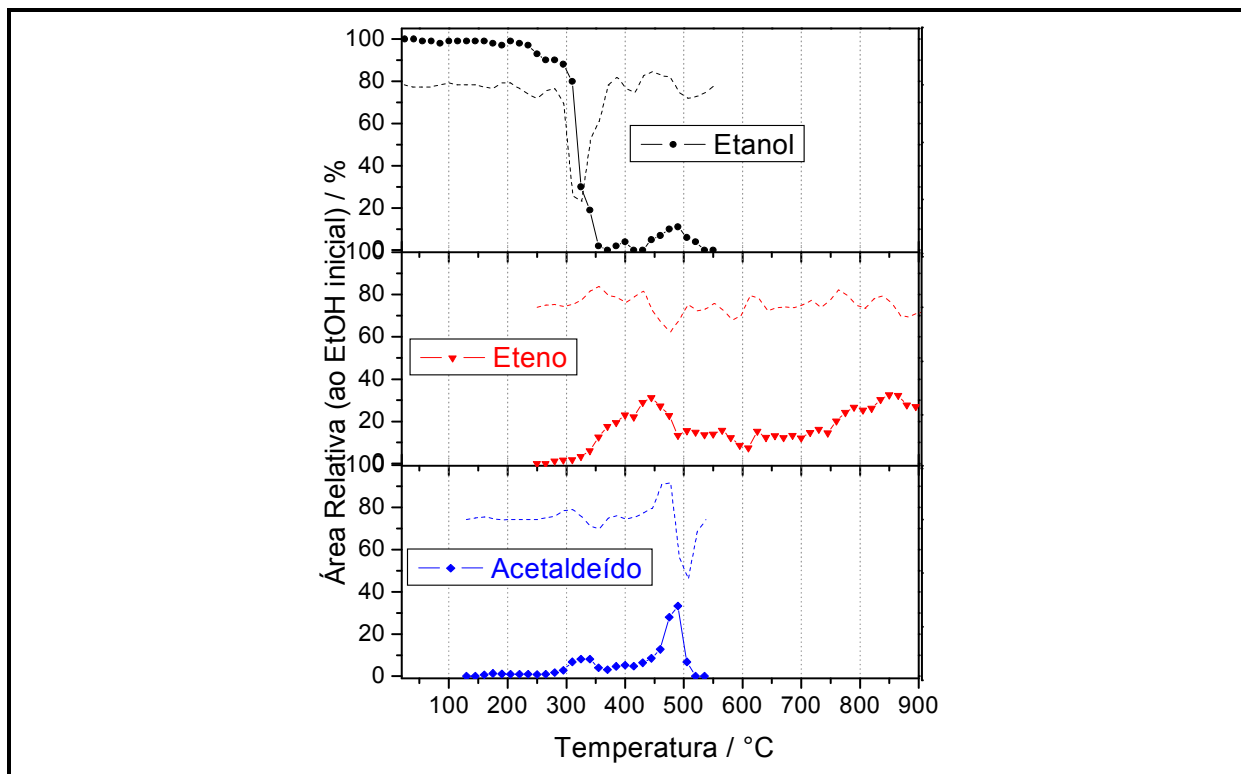


FIGURA 5.5. CURVAS DE RETP COM ETANOL OBTIDAS PARA A HEMATITA

Observa-se que houve uma pequena formação de acetaldeído ($\pm 1,0\%$) a temperaturas relativamente baixas, por volta de 160 °C, ocorrendo um aumento na produção a partir de 280 °C, com um máximo de 8% a 325 °C (exatamente durante a fase de aumento no consumo de etanol). A partir de 420 °C houve um novo crescimento na produção de acetaldeído, que atinge um máximo de 33% a 490 °C (exatamente enquanto houve uma redução na produção de eteno, bem como do consumo de etanol). Após 490 °C a formação de acetaldeído caiu rapidamente, até cessar completamente a partir de 520 °C.

Pela integração das curvas ReTP da hematita observou-se um consumo total de etanol de 67% (2,4 mmol), uma produção de 3% (0,1 mmol) de acetaldeído e de 13% (0,5 mmol) de eteno.

A formação do eteno durante a ReTP pode ser atribuída a desidratação do etanol catalisada por grupos ácidos superficiais da hematita,¹⁰⁵ enquanto a formação de acetaldeído e outros produtos de oxidação do etanol podem ser explicados com base na oxidação do álcool pelos grupos oxigenados deste óxido, o que levaria à sua redução até ferro metálico. Estas reações podem ser simplificada e esquematizadas como mostrado na **Figura 5.6**.

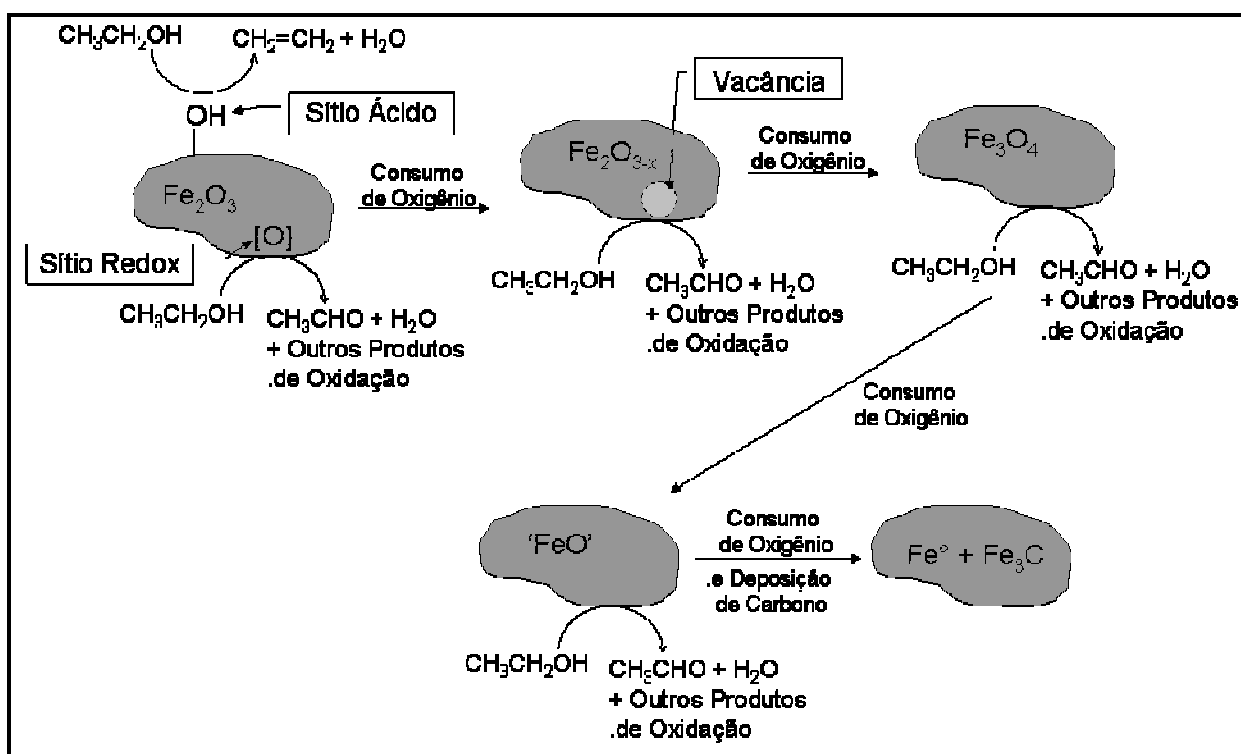


FIGURA 5.6. ESQUEMA DO PROCESSO DE REDUÇÃO DA HEMATITA PELO ETANOL

Através da análise de difração de raios-X (**Figura 5.7** e **Tabela 5.3**), observou-se que há, de fato, a formação de ferro metálico após a ReTP a 900°C , bem como a formação de carbetto de ferro e de um depósito de carbono.

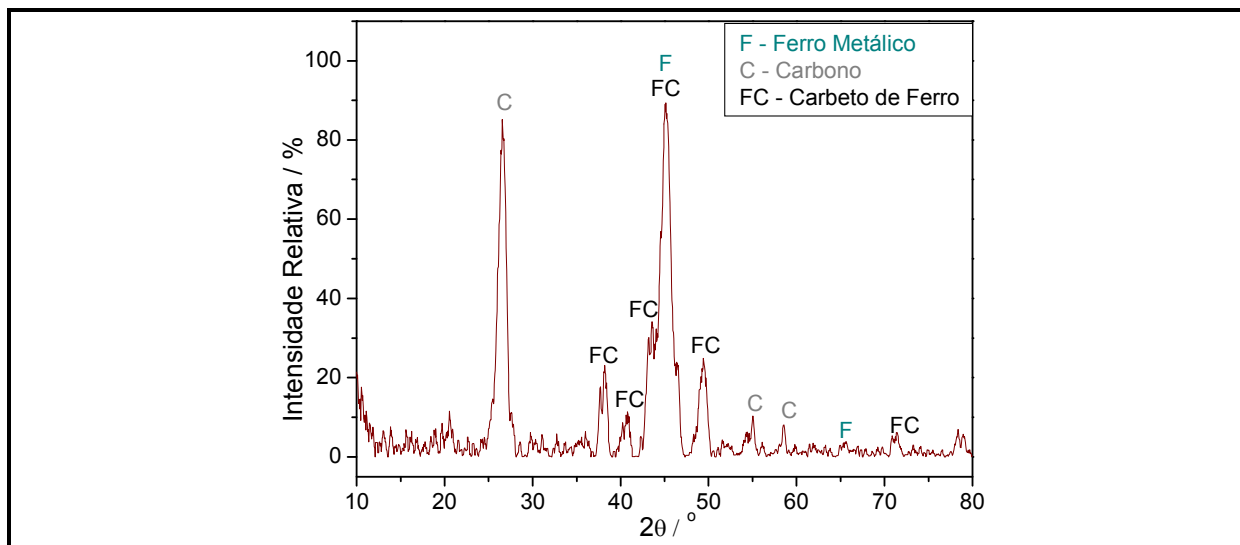


FIGURA 5.7. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA A HEMATITA APÓS RETP À 900°C

TABELA 5.3. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR DRX PARA A HEMATITA APÓS RETP 900°C

Fase	Principais Reflexões Observadas	Tamanho dos Cristalitos / nm	Nº da Ficha PDF
Ferro Metálico	45,3°, 65,5°	7	1-1267
Carbeto de Ferro	38,2°, 40,8°, 40,3°, 43,6°, 49,4°, 71,5°	10	23-1113
Carbono	26,6°, 55,1°, 58,6°	9	25-284

* Fonte de Radiação: Cobre ($K\alpha = 0,154 \text{ nm}$)

Para caracterizar a composição do óxido de ferro a cada etapa da reação, foram realizados experimentos ReTP a diversas temperaturas (300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900°C), e as amostras após as reações foram analisadas através de espectroscopia Mössbauer. Os resultados obtidos são mostrados na **Figura 5.8** e na **Tabela 5.4**.

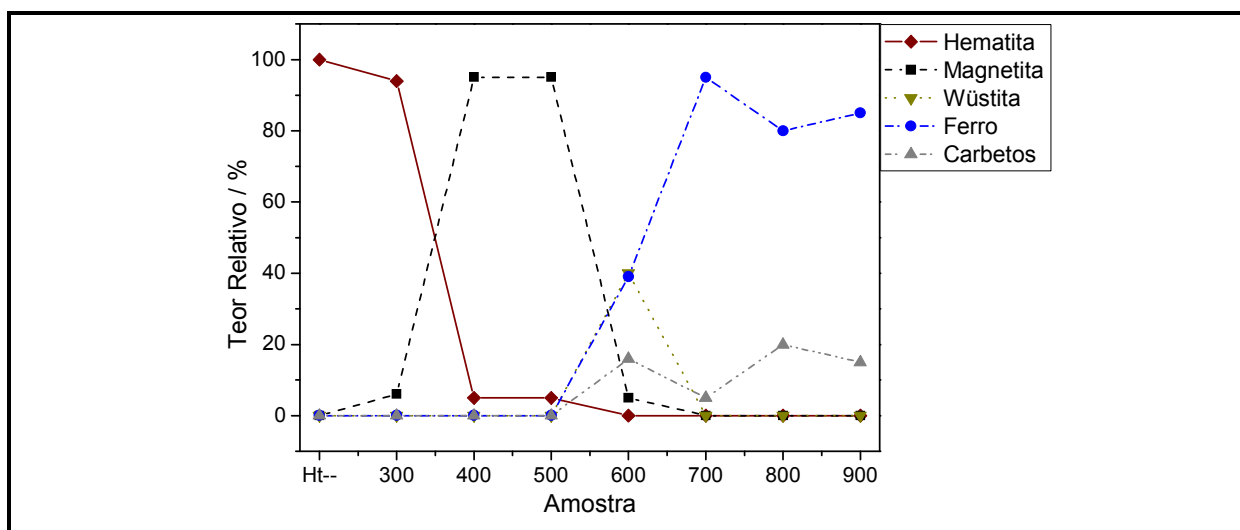


FIGURA 5.8. TEORES DAS FASES DE FERRO OBSERVADAS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER HEMATITA APÓS RETP À DIFERENTES TEMPERATURAS

TABELA 5.4. PARÂMETROS MÖSSBAUER DETERMINADOS PARA A HEMATITA APÓS RETP

Temperatura / °C	Sítio/Fase	δ / mm s ⁻¹	ϵ Δ / mm s ⁻¹	B_{hf} / T	AR / %
300	α -Fe ₂ O ₃	0,38	-0,22	51,3	94
	[Fe ₃ O ₄]	0,23	-0,02	48,9	4
	{Fe ₃ O ₄ }	0,54	-0,02	46,0	2
400	α -Fe ₂ O ₃	0,38	-0,20	51,2	5
	[Fe ₃ O ₄]	0,30	0,02	49,2	49
	{Fe ₃ O ₄ }	0,65	-0,01	45,9	46
500	α -Fe ₂ O ₃	0,38	-0,20	51,0	5
	[Fe ₃ O ₄]	0,30	-0,01	49,1	53
	{Fe ₃ O ₄ }	0,65	-0,05	45,8	42
600	[Fe ₃ O ₄]	0,32	-0,01	48,9	3
	{Fe ₃ O ₄ }	0,61	-0,01	45,4	2
	Fe _{1-x} O	1,12	0,46		40
	. α -Fe	0,00	0,00	33,1	39
	Fe ₃ C	0,18	0,02	21,1	16
700	. α -Fe	0,00	0,00	33,1	95
	Fe ₃ C	0,18	0,02	21,1	5
800	. α -Fe	0,00	0,00	33,1	80
	Fe ₃ C	0,18	0,02	21,1	20
900	. α -Fe	0,01	0,00	33,0	85
	Fe ₃ C	0,17	-0,03	20,8	15

δ – Deslocamento Isomérico; ϵ – Desdobramento Quadrupolar; Δ – Deslocamento Quadrupolar; B_{hf} – Campo Hiperfino; Γ – Largura de Linha; AR – Área Relativa; [] – sítio tetraédrico; { } – sítio octaédrico

A análise por espectroscopia foto-eletrônica de raios-x (XPS) das amostras de hematita submetidas à reação até temperaturas iguais ou superiores a 500 °C (**Figura 5.9**) mostra que a razão atômica C/Fe permanece relativamente baixa até 700 °C, mas aumenta consideravelmente para 800 °C. Mesmo considerando a presença de carbeto de ferro superficiais, esta alta relação C/Fe indica a formação de depósitos de carbono na superfície das partículas de hematita reduzida.

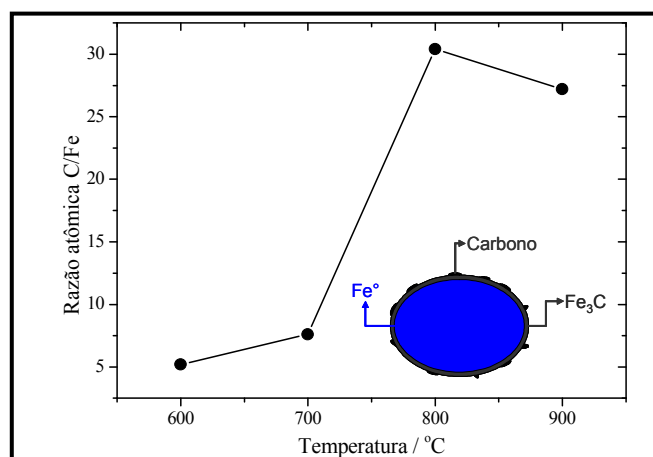
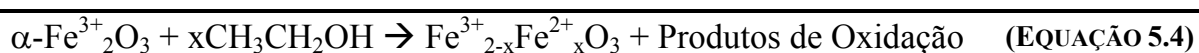


FIGURA 5.9. RAZÃO ATÔMICA C/FE DETERMINADA ATRAVÉS DE XPS PARA AMOSTRAS DE HEMATITA SUBMETIDAS A RETP ATÉ DIFERENTES TEMPERATURAS

A partir dos resultados de ReTP e caracterização (DRX, Mössbauer e XPS) acima, pode-se sugerir a seguinte seqüência de reação para a hematita (**Figura 5.10**):

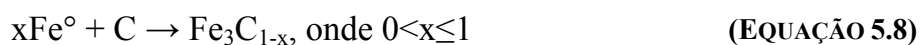
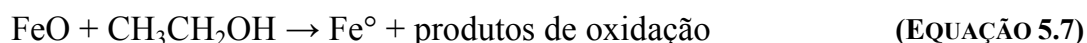
- 1- a temperaturas mais baixas ocorre a redução de grupos oxigenados superficiais mais reativos da hematita, levando à oxidação do etanol e à formação de uma hematita parcialmente reduzida (Equação 5.4). Este resultado pode ser confirmado pela espectroscopia Mössbauer, que mostrou a presença de 6% de magnetita na hematita após reação até 300 °C;



- 2- a partir de 280 °C o restante da hematita começa a ser reduzida pelo etanol, levando a um aumento da fase magnetita e a formação de diversos produtos de oxidação do etanol, entre eles o acetaldeído (Equação 5.5). De fato, a espectroscopia Mössbauer das amostras tratadas até 400 °C mostra a quase total redução da hematita à magnetita, havendo apenas 5% de hematita nestas amostras;



- 3- após 470 °C ocorre a redução da magnetita formada na etapa anterior, levando a formação inicialmente de wüstita (Equação 5.6) e, posteriormente, a temperaturas mais elevadas, de ferro metálico (Equação 5.7). A espectroscopia Mössbauer mostra que a 500 °C ainda não há a formação de wüstita, mas a 600 °C já temos a formação de wüstita, ferro metálico e carbetos de ferro, especialmente cementita (Fe_3C) (Equação 5.8). Além disso, acima de 600 °C observa-se a formação de uma quantidade considerável de depósito de carbono na superfície das partículas reduzidas.



De fato, a formação inicial de cementita foi elevada (16% a 600 °C), mas reduz para 5 % a 700 °C. Entretanto, este teor volta a subir a temperaturas superiores, atingindo um máximo de 20 % a 800 °C.

A temperaturas superiores a 700 °C apenas as fases ferro metálico e cementita foram observadas, indicando total redução dos óxidos de ferro.

De forma resumida, a reação do etanol com a hematita pode ser escrita conforme a **Equação 5.9** e **Figura 5.10**.

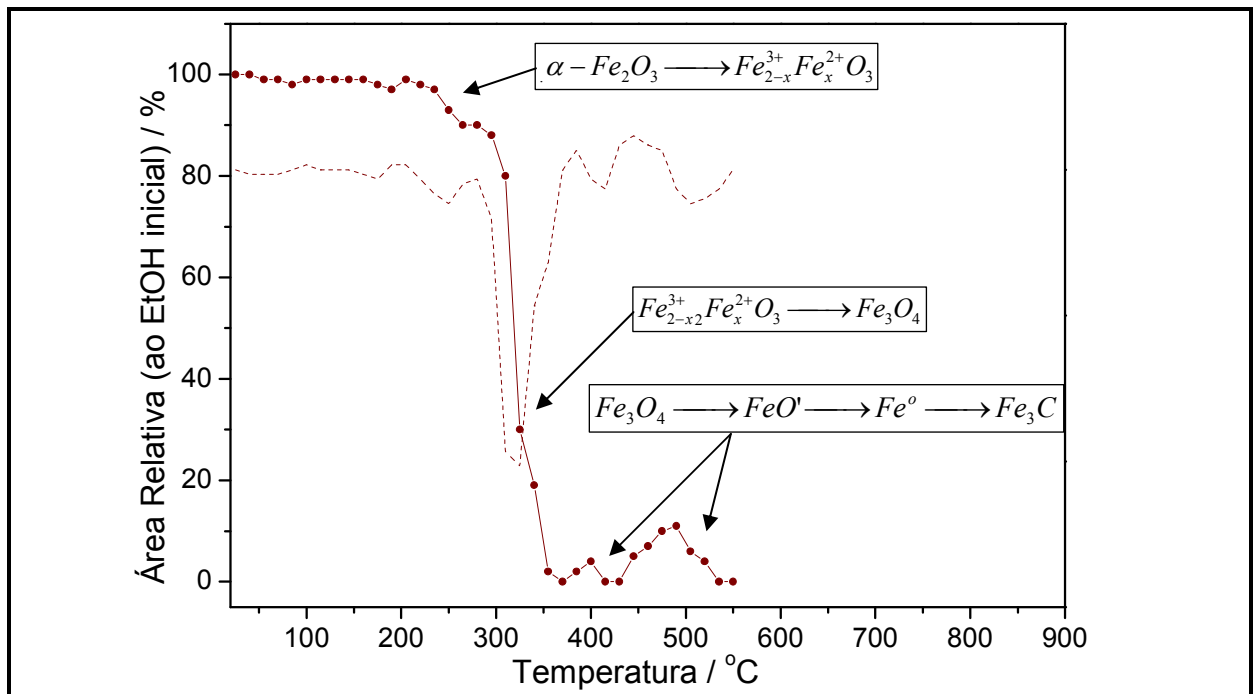
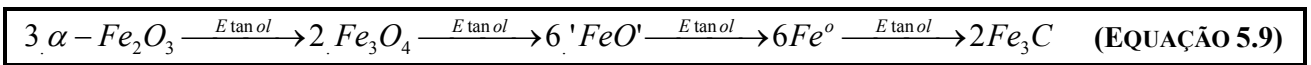


FIGURA 5.10. CONSUMO DE ETANOL EM PRESENÇA DE HEMATITA DURANTE A RETP

Reação com Magnetita

No caso da magnetita, as curvas ReTP's, mostradas na **Figura 5.11**, indicam que o consumo do etanol ocorre em diversas etapas, sendo que as duas principais ocorrem parcialmente sobrepostas, entre as temperaturas de 300 e 510 °C, e levam a formação principalmente de eteno e acetaldeído, além de depósito de carbono.

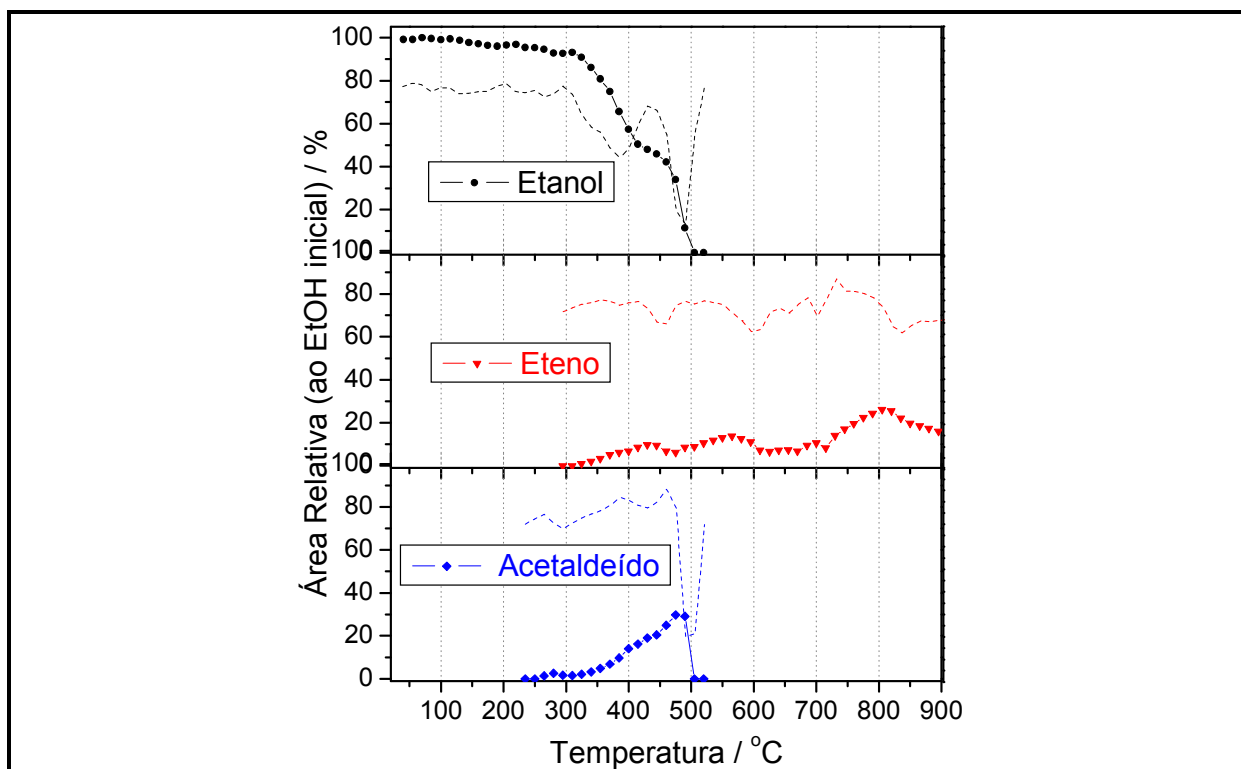
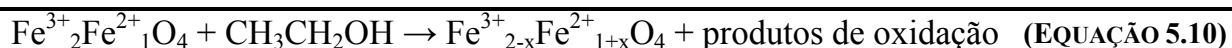
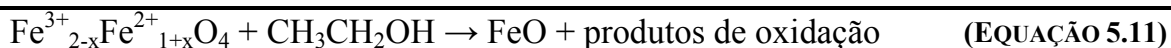


FIGURA 5.11. CURVAS DE RETP COM ETANOL OBTIDAS PARA A MAGNETITA

A primeira destas etapas de consumo de etanol, entre 300 e 430 °C, teve velocidade máxima de consumo de etanol a 385 °C, e foi atribuída à redução parcial da magnetita pelo etanol, de forma similar ao que ocorreu com a hematita, levando a formação de diferentes produtos de oxidação, entre eles o eteno, o acetaldeído, a água e CO₂ (Equação 5.10).



Parcialmente sobreposta à primeira, a segunda etapa de consumo de etanol ocorreu entre 430 e 500 °C (com velocidade máxima em 490 °C), e foi atribuída à redução da magnetita parcialmente reduzida à wüstita (Equação 5.11), que a temperaturas mais elevadas é reduzida à ferro metálico (Equação 5.12). A produção de acetaldeído atinge um máximo quase no final desta etapa, sendo que a 490 °C cerca de 30% do etanol injetado é convertido neste aldeído.



Diferentemente do acetaldeído, que é produzido apenas durante estas duas etapas de consumo de etanol, o eteno, que começa a ser produzido à 300 °C, é formado até o final da ReTP. O consumo total de etanol após a ReTP foi de 43% (1,6 mmol), sendo que 3% (0,1mmol) foram convertidos em acetaldeído, 7% (0,3 mmol) em eteno e 33% (1,2 mmol) de outros produtos de reação, possivelmente água, dióxido de carbono, metanol, formaldeído (todos produtos de oxidação do etanol), bem como hidrogênio, éter etílico e depósito de carbono (Equação 5.2), este último confirmado por TG.

Comparado com o branco, a magnetita levou a uma maior produção de eteno e de acetaldeído. Observa-se que este último foi produzido principalmente durante as etapas de redução da magnetita, e conclui-se que ele seja formado pela oxidação do etanol pelos grupos oxigenados da magnetita. Em temperaturas mais baixas, e mesmo após a total redução do óxido, observa-se um total consumo do etanol, o que sugere que o Fe^o formado pode estar atuando como catalisador na decomposição do etanol.

Além disso, foi possível observar, por difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer (Figura 5.12 e Figura 5.13, respectivamente), que após a ReTP à 900 °C há a presença, além do ferro metálico, de carbeto de ferro (Fe₃C) e de um depósito de carbono na forma grafítica (este último também confirmado pela TG-DTG).

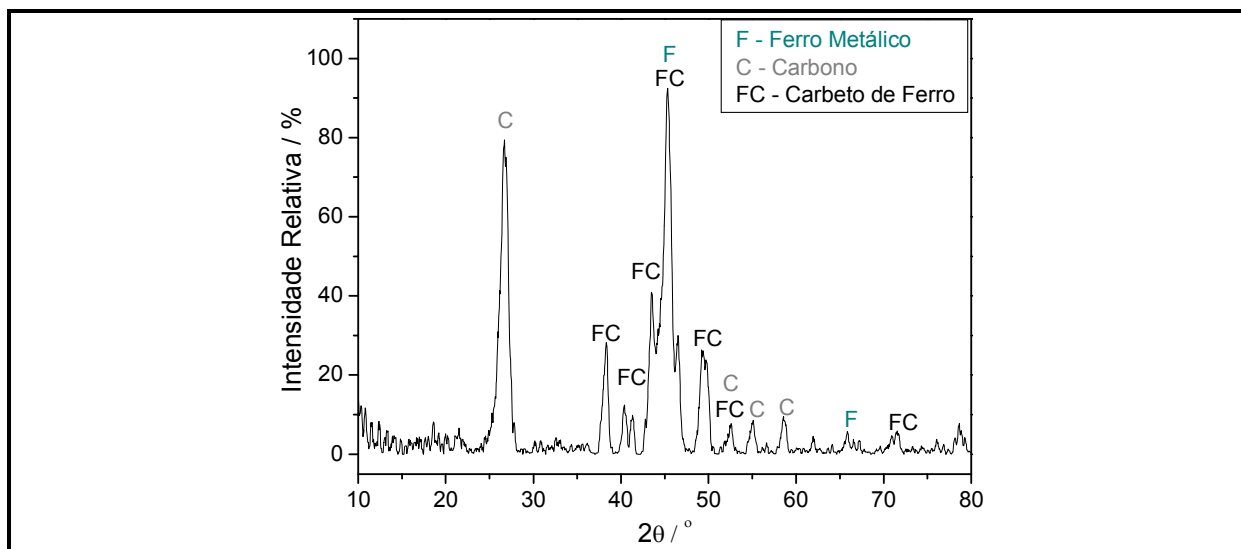


FIGURA 5.12. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA A MAGNETITA APÓS RE TP À 900°C

A **Tabela 5.5** resume os resultados obtidos para a magnetita após ReTP à 900 °C. Observa-se que o tamanho médio dos cristalitos de ferro (14 nm) e de carbeto (10 nm) são consideravelmente menores do que as partículas de magnetita originais (29 nm).

TABELA 5.5. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR DRX PARA A MAGNETITA APÓS RETP

Fase	Principais Reflexões Observadas	Tamanho dos Cristalitos / nm	Nº da Ficha PDF
Ferro Metálico	45,4°, 65,9°	14	1-1267
Carbeto de Ferro	38,4°, 40,4°, 41,4°, 43,5°, 45,4°, 49,3°, 52,6°, 75,6°	10	23-1113
Carbono	26,7°, 52,6°, 55,1°, 58,6°	9	25-284

* Fonte de Radiação: Cobre ($K\alpha = 0,154$ nm)

A espectroscopia Mössbauer para a magnetita após ReTP à 900°C (**Figura 5.13** e **Tabela 5.6**) confirma a formação das fases ferro e carbeto de ferro, com teores de 66% e 34% respectivamente.

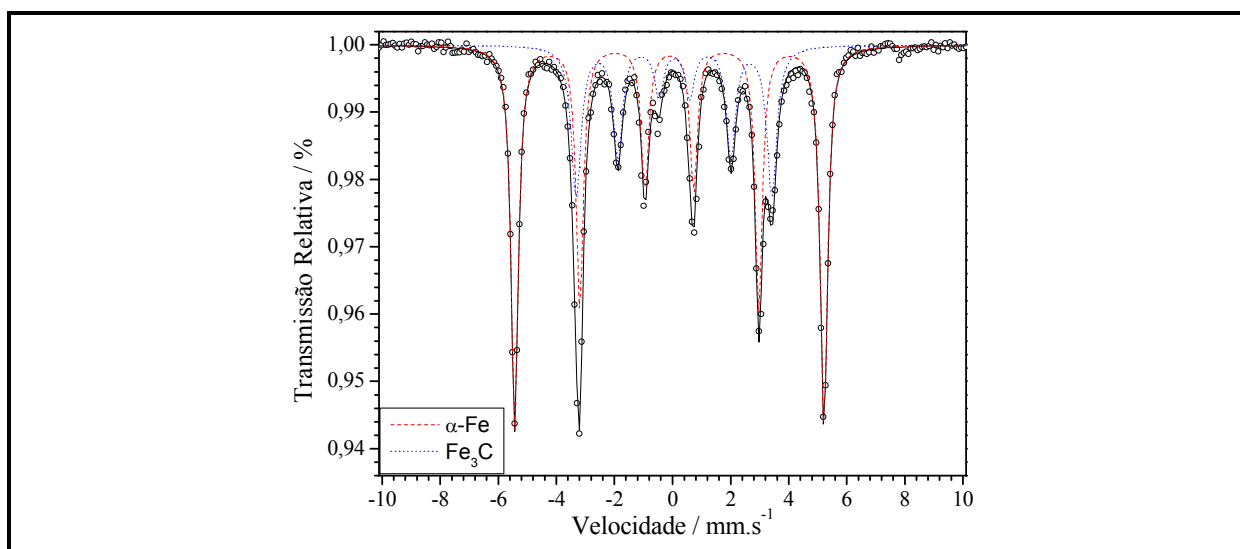


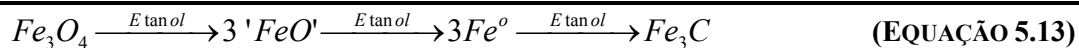
FIGURA 5.13. ESPECTRO MÖSSBAUER OBTIDO PARA A MAGNETITA APÓS RETP À 900°C

TABELA 5.6. PARÂMETROS MÖSSBAUER DETERMINADOS PARA A MAGNETITA APÓS RETP À 900°C

Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf} / T	AR / %
$\alpha\text{-Fe}$	0,11	0,00	33,0	66
Fe_3C	0,06	-0,01	20,9	34

δ – Deslocamento Isomérico; ε – Desdobramento Quadrupolar; Δ – Deslocamento Quadrupolar;
 B_{hf} – Campo Hiperfino; Γ – Largura de Linha; AR – Área Relativa

Os processos que ocorrem durante a ReTP do etanol com a magnetita podem ser escritos de forma simplificada como:



Estes processos podem ser relacionados com o perfil de ReTP da magnetita da seguinte forma:

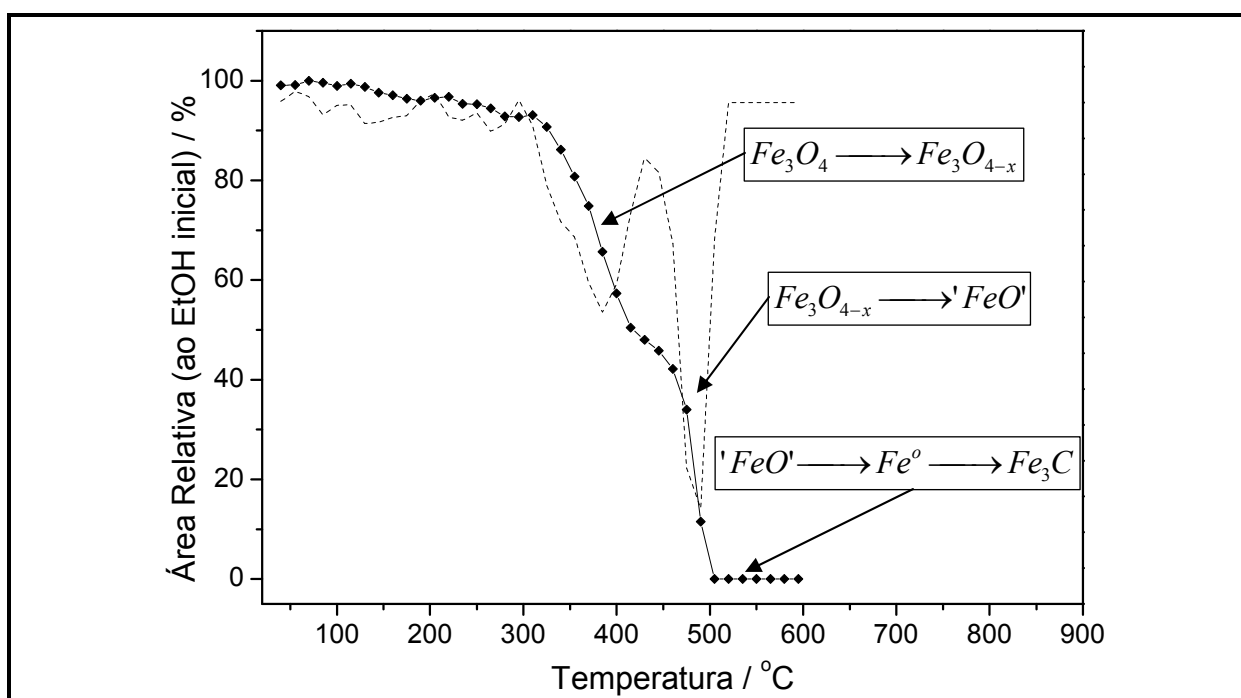


FIGURA 5.14. CONSUMO DE ETANOL EM PRESENÇA DA MAGNETITA DURANTE A ReTP

Maghemita

As curvas ReTP obtidas para a maghemita (**Figura 5.15**) apresentam algumas características similares às da hematita e da magnetita, mas também importantes diferenças. Elas mostram que o consumo do etanol na presença deste óxido também ocorre em duas etapas principais, a partir de 260 °C. Entretanto, estas etapas ocorrem separadamente, e não sobrepostas como ocorreu com a magnetita. Além disso, uma terceira etapa, entre 150 e 250 °C também pode ser observada.

Assim, temos, para a maghemita, uma primeira fase de consumo de etanol, entre 150 e 250 °C, que atinge um consumo máximo de cerca de 9,0% (91% de

deteccção de etanol), a 220 °C. O único produto de reacção observado durante esta fase foi o acetaldeído, na proporção de cerca de 4% do etanol injetado. Esta etapa pode ser associada à reacção do etanol com grupos oxigenados superficiais mais reativos da maghemita, iniciando, assim, o processo de redução deste óxido (Equação 5.14).

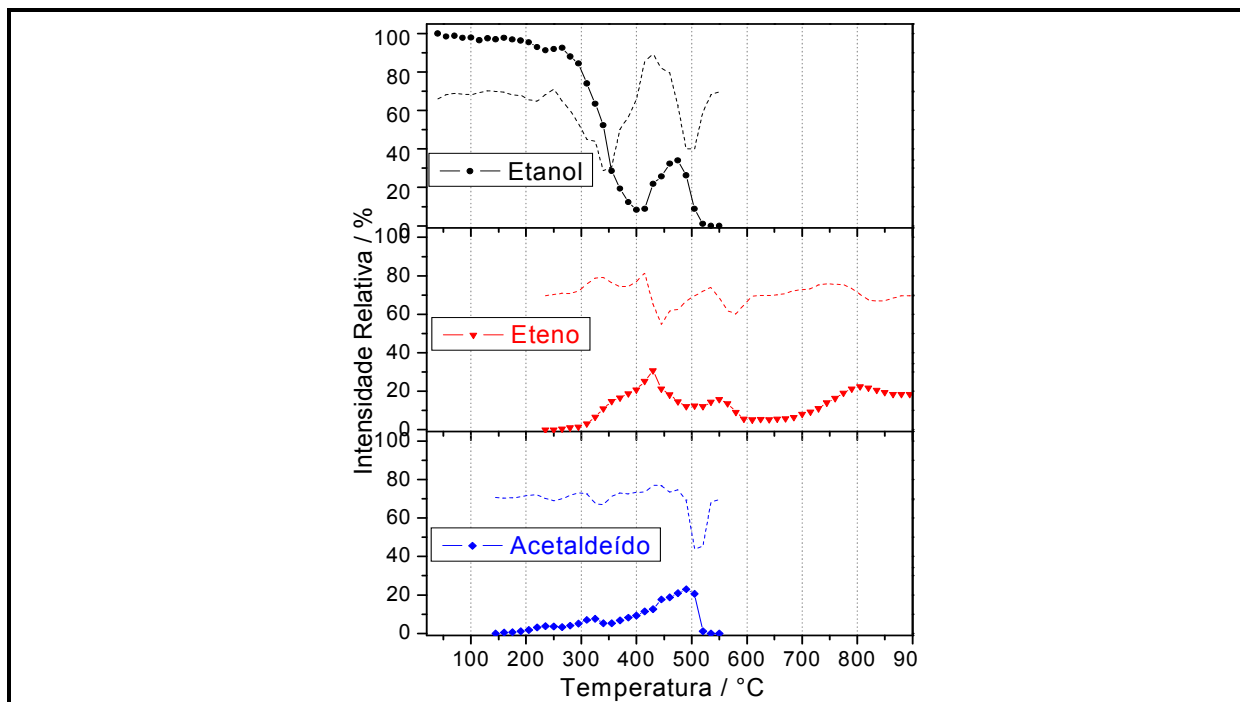
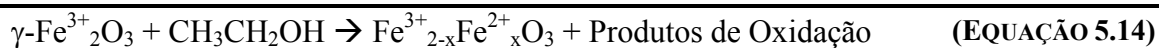
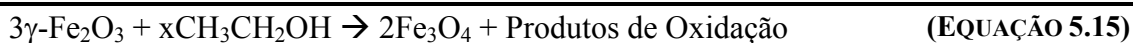


FIGURA 5.15. CURVAS DE RETP COM ETANOL OBTIDAS PARA A MAGHEMITA

A partir de 260 °C inicia-se uma segunda etapa de consumo de etanol, que atinge um máximo de 92% de consumo (8% de deteção) à 400 °C. A partir deste ponto o consumo de etanol começa a diminuir novamente, até atingir um máximo de 68% à 460 °C. Durante esta fase observa-se a formação principalmente de eteno (com um máximo de 31% a 430 °C) e acetaldeído (com um pico de 8% à 325 °C, e chegando a 19% à 460 °C).

A formação do acetaldeído nesta segunda fase pode ser atribuída novamente a oxidação do etanol pelos grupos oxigenados da maghemita, formando magnetita (Equação 5.15), enquanto o eteno foi atribuído à desidratação do etanol (Equação 5.1).



A partir de 460 °C ocorre novamente um novo consumo deste álcool. Este consumo chega a 100% (intensidade de 0% do pico de etanol) a partir de 530 °C, e permanece assim até 900°C. Durante esta etapa, a quantidade de acetaldeído produzido atinge seu máximo, de 23% a 490 °C, a partir de onde decresce rapidamente, deixando de ser observado a partir de 530 °C. Esta etapa foi associada à redução da magnetita formada na etapa anterior à wüstita (Equação 5.6), e posteriormente a ferro metálico e carbeto de ferro.

O eteno também continuou a ser produzido durante esta terceira etapa, atingindo um mínimo de 5% a 600 °C, e um máximo de 23% a 800 °C. Nota-se que o comportamento do eteno após 600 °C é similar àquele observado no experimento branco (**Figura 5.3**).

O total de etanol consumido durante a ReTP foi de cerca de 64% (1,3 mmol), sendo que 10% (0,4 mmol) foi convertido a eteno e 4% (0,1 mmol) a acetaldeído. O restante, 22% (0,8 mmol), foi convertido em outros produtos, possivelmente éter etílico, dióxido e monóxido de carbono, hidrogênio, água e depósito de carbono.

Comparado com o branco, a maghemita, assim como a magnetita e hematita, levou a uma maior produção de eteno e de acetaldeído, sendo este último produzido principalmente durante as etapas de redução do óxido de ferro, e conclui-se que ele seja formado pela oxidação do etanol pelos grupos oxigenados da maghemita. Novamente, o fato do consumo do etanol ser total após 500°C, mesmo após a redução do óxido de ferro, indica que a presença da maghemita também favorece o processo de pirólise do etanol.

Através da DRX e do Mössbauer (**Figura 5.16** e **Figura 5.17**) foi possível observar que, após ReTP com etanol a 900°C, ocorre a formação de ferro metálico, carbeto de ferro (Fe_3C) e de depósito de carbono (confirmado por TG-DTG).

Os tamanhos médios dos cristalitos de ferro metálico, carbeto de ferro e do depósito de carbono formado após a ReTP da maghemita são mostrados na **Tabela 5.7**. Nota-se os valores encontrados são similares àqueles calculados para a magnetita, e também consideravelmente menores do que as partículas da maghemita original (28 nm para a fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e 27 nm para a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

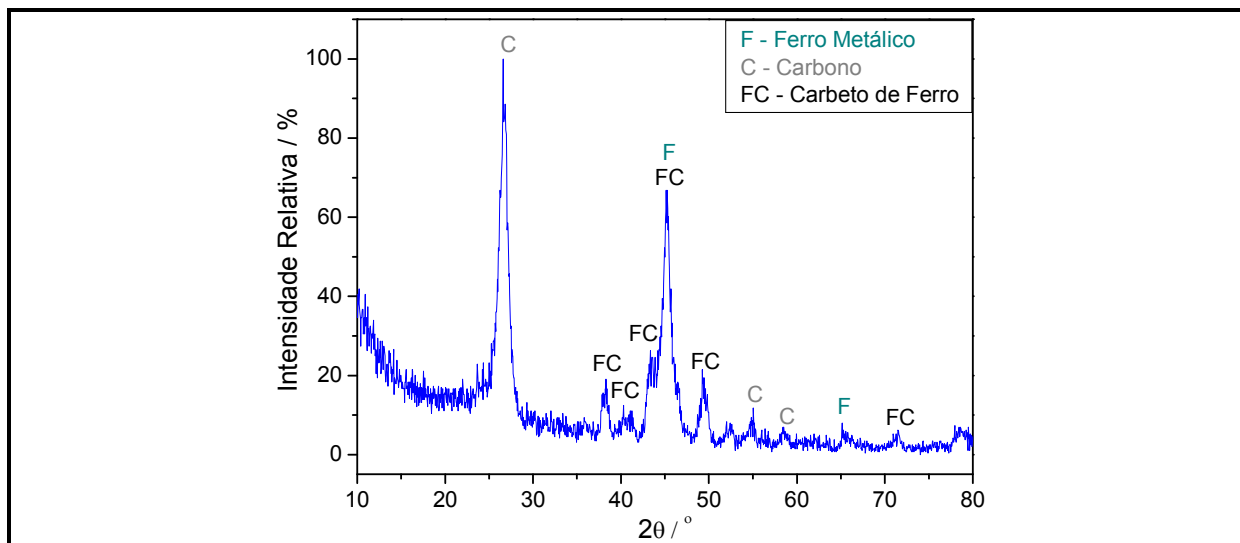


FIGURA 5.16. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA A MAGHEMITA APÓS RETP À 900°C

TABELA 5.7. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR DRX PARA A MAGHEMITA APÓS RETP

Fase	Principais Reflexões Observadas	Tamanho dos Cristalitos / nm	Nº da Ficha PDF
Ferro Metálico	45,3°, 65,2°	13	1-1267
Carbeto de Ferro	38,3°, 40,3°, 41,2°, 43,3°, 45,3°, 49,2°, 71,5°	10	23-1113
Carbono	26,6°, 52,6°, 55,0°, 58,5°	9	25-284

* Fonte de Radiação: Cobre ($K\alpha = 0,154 \text{ nm}$)

A espectroscopia Mössbauer (Figura 5.17 e Tabela 5.8) confirmou a presença das fases α -ferro e cementita, nas proporções de 21% e 79% respectivamente. Assim, observa-se que no caso da maghemita há a formação principalmente de carbeto de ferro após ReTP à 900 °C.

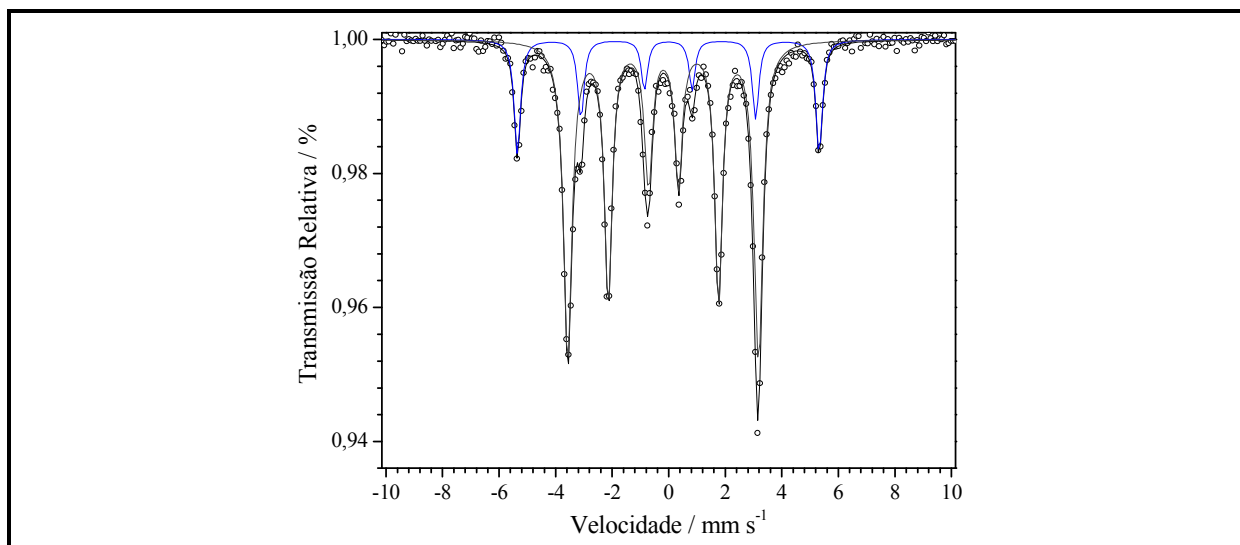


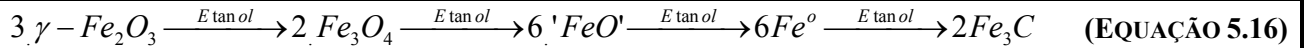
FIGURA 5.17. ESPECTRO MÖSSBAUER OBTIDO PARA A MAGHEMITA APÓS RETP À 900°C

TABELA 5.8. PARÂMETROS MÖSSBAUER DETERMINADOS PARA A MAGHEMITA APÓS RETP À 900°C

Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf} / T	AR / %
$\alpha\text{-Fe}$	0,00	0,00	33,1	21
Fe_3C	0,16	-0,01	21,0	79

δ – Deslocamento Isomérico; ε – Desdobramento Quadrupolar; Δ – Deslocamento Quadrupolar;
 B_{hf} – Campo Hiperfino; Γ – Largura de Linha; AR – Área Relativa

Com base nos resultados acima, a reação do etanol com a maghemita pode ser representada simplificadamente pela equação a seguir:



Estes processos podem ser diretamente relacionados com o perfil da curva ReTP do etanol para a maghemita, como mostrado na **Figura 5.18**.

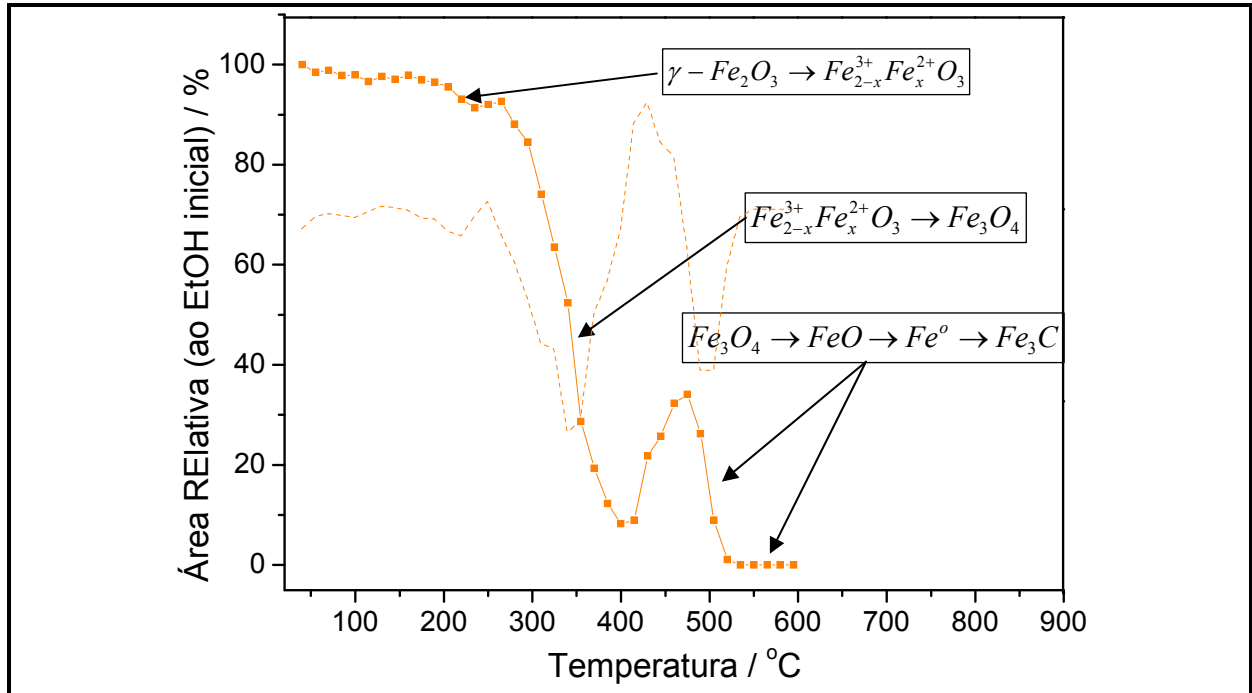


FIGURA 5.18. CONSUMO DE ETANOL EM PRESENÇA DA MAGHEMITA DURANTE A RETP.

Goetita

As curvas ReTP obtidas para a goetita (**Figura 5.19**) foram consideravelmente diferentes daquelas obtidas para os demais óxidos de ferro estudados.

Observa-se pelo ReTP que a temperatura de início do consumo do etanol foi de 250 °C, e que este consumo ocorre em duas etapas principais. A primeira, entre 260 °C

e 430 °C. A segunda fase ocorre a partir de 500 °C, consistindo de diversas sub-etapas, que levam ao total consumo de etanol somente a partir de 710 °C (temperatura mais elevada do que a observada para os demais óxidos).

Os principais produtos de reação observados também foram eteno e acetaldeído. O eteno começou a ser produzido a 260 °C, e sua porcentagem relativa aumentou continuamente até 470 °C, onde atingiu um máximo de 28% ainda na primeira etapa de consumo de etanol. Após esta temperatura houve uma pequena redução nesta porcentagem, para 23% a 535 °C, a partir de onde ela voltou a aumentar até atingir 88% a 900 °C.

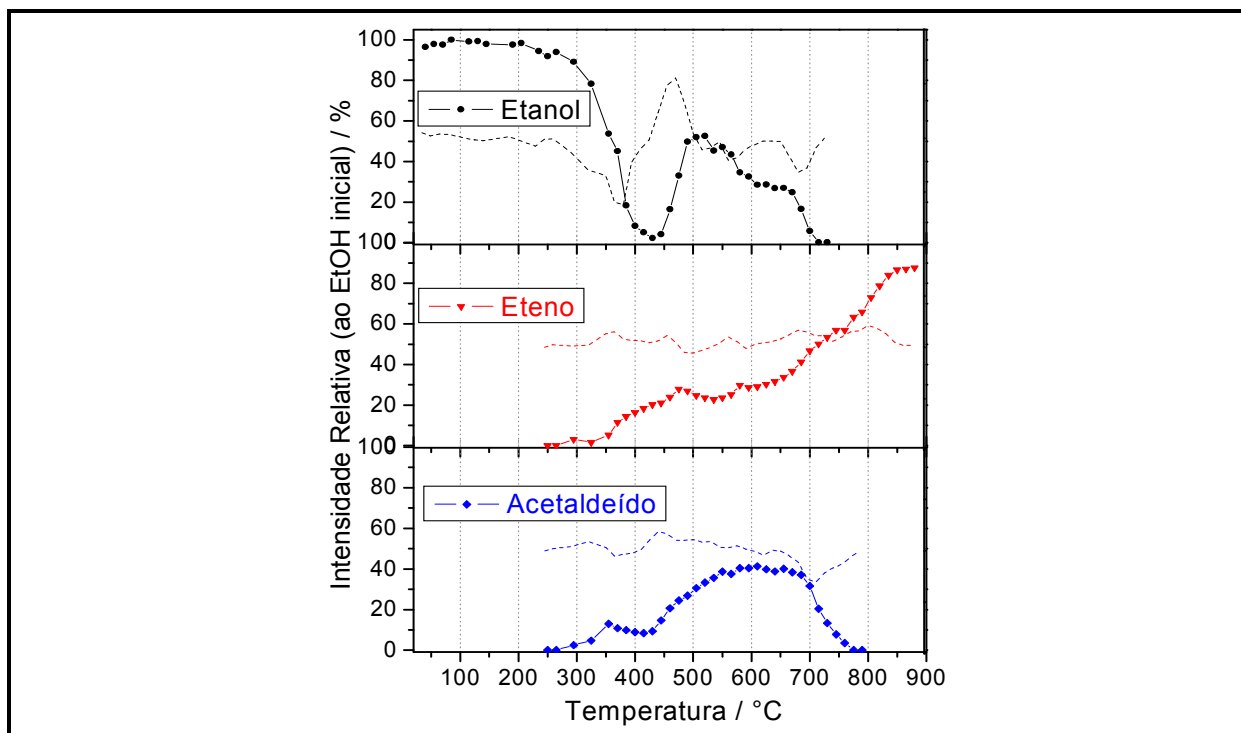


FIGURA 5.19. CURVAS DE RE_{TP} COM ETANOL OBTIDAS PARA A GOETITA

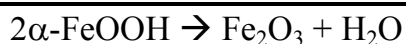
O acetaldeído começou a ser formado também a 260 °C, atingindo 12,9% a 355 °C (durante a primeira etapa de consumo de etanol), e diminuindo para 8,4% à 415 °C. Após 430 °C a porcentagem de acetaldeído formado volta a aumentar, atingindo um patamar de cerca de 40,0% entre 580 e 680 °C, quando cai novamente, até 770 °C, quando não é observada mais a produção de acetaldeído. É importante notar como a concentração de acetaldeído foi maior durante as fases de queda na

concentração do etanol, indicando novamente que a formação deste produto está associada a oxidação do álcool pelos grupos oxigenados do óxido.

Além do eteno e do acetaldeído, também foi observada a formação de traços de outros produtos, tais com metanol, éter etílico e outros. O consumo total de etanol durante a ReTP foi de 54% (2,0 mmol), sendo que 25% foi convertido a eteno, 13% a acetaldeído e 17% a outros produtos de reação.

Com os dados obtidos pelas curvas ReTP e pelas caracterizações por DRX e Mössbauer, pode-se atribuir a seguinte seqüência de reação para a goetita:

- 1- A temperaturas relativamente baixas, entre 150 e 340 °C ocorreria a desidratação do goetita, levando a formação de hematita (Equação 5.17). Esta faixa de temperatura foi determinada com base no TG-DTG em ar da goetita, mostrada na **Figura 5.20**.



(EQUAÇÃO 5.17)

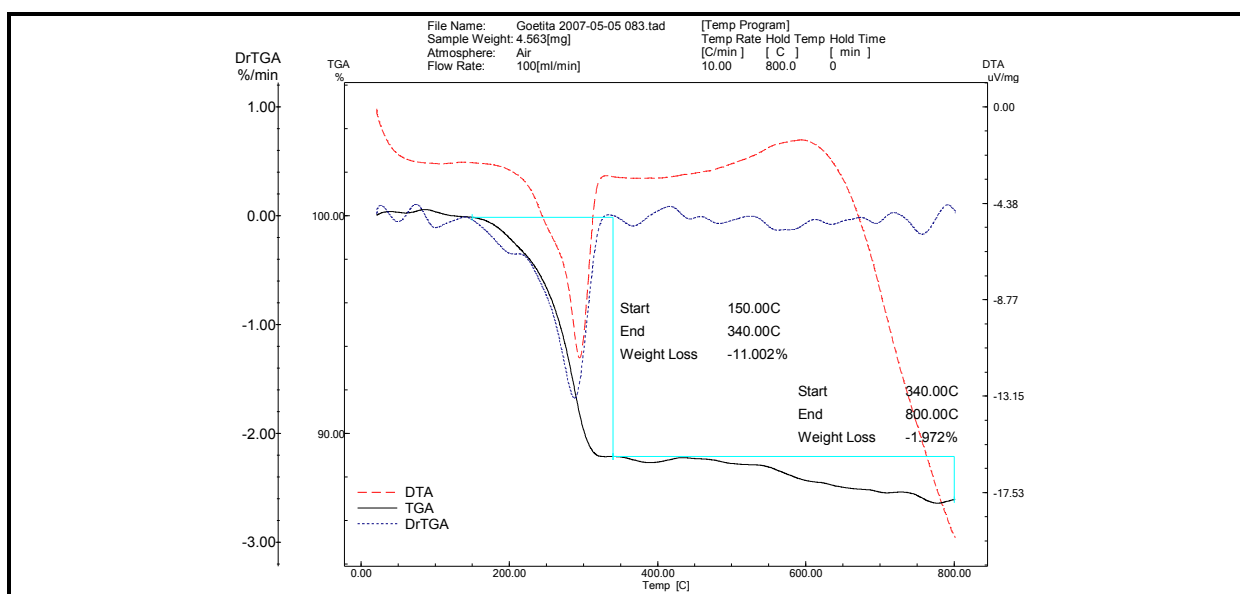


FIGURA 5.20. CURVA TG-DTG E DTA OBTIDA (EM AR) PARA A GOETITA

- 2- Ainda durante o processo de desidratação, a hematita produzida começaria a ser reduzida pelo etanol, formando magnetita e levando a produção de acetaldeído e outros produtos de oxidação (Equação 5.18). Esta fase corresponderia a primeira etapa de consumo de etanol observada, em 260-500 °C.



- 3- Por fim, durante a segunda etapa de consumo de etanol, entre 500 e 710 °C, ocorreria a redução da magnetita à wüstita (Equação 5.6) e, posteriormente, da wüstita à ferro metálico (Equação 5.12). Além disso, nesta fase pode ainda ter ocorrido a formação de carbeto de ferro (Fe_3C) e de depósito de carbono.

Além dos resultados acima, foi possível observar, através da difração de raios-X e da espectroscopia Mössbauer (Figura 5.21 e Figura 5.22, respectivamente), que após a ReTP à 900 °C há a goetita a presença de ferro metálico, carbeto de ferro e depósito de carbono.

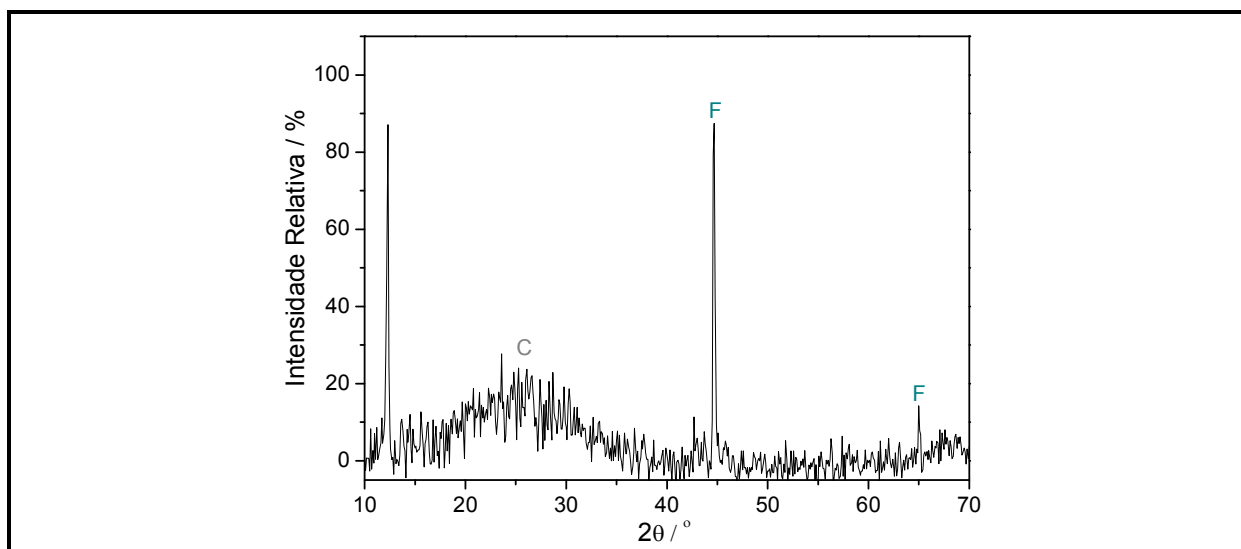


FIGURA 5.21. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA A GOETITA APÓS RE TP À 900°C

Através da DRX (Figura 5.21 e Tabela 5.9) observou-se a formação de ferro metálico, mas não foi possível identificar reflexões referentes ao carbeto de ferro. Além disso, observa-se pelo alargamento do pico referente a fase carbono que este mostra-se muito mais amorfo do que no caso dos óxidos de ferro anteriores.

O tamanho médio das partículas de ferro metálico observado foi de 32 nm, consideravelmente maior do que nos demais casos. Isto indica que, no caso da goetita houve uma considerável sinterização do ferro metálico formado. Como não foram

observadas reflexões referentes ao carbeto de ferro, e devido a amorfitização do carbono, não foi possível calcular o tamanho médio dos cristalitos destas duas fases.

TABELA 5.9. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR DRX PARA A GOETITA APÓS RETP

Fase	Principais Reflexões Observadas	Tamanho dos Cristalitos / nm	Nº da Ficha PDF
Ferro Metálico	43,7°, 65,0°	48	6-696
Carbono	Banda Larga (amorfo) entre 18° e 40°	---	26-1080

* Fonte de Radiação: Cobre ($K\alpha = 0,154 \text{ nm}$)

Apesar de não ter sido observado através da difração de raios-X, a espectroscopia Mössbauer (Figura 5.22 e Tabela 5.10) indica a presença de carbeto de ferro, com proporção de cerca de 44% desta fase. Além disso, também foi observada a fase α -ferro, como teor de aproximadamente 56%.

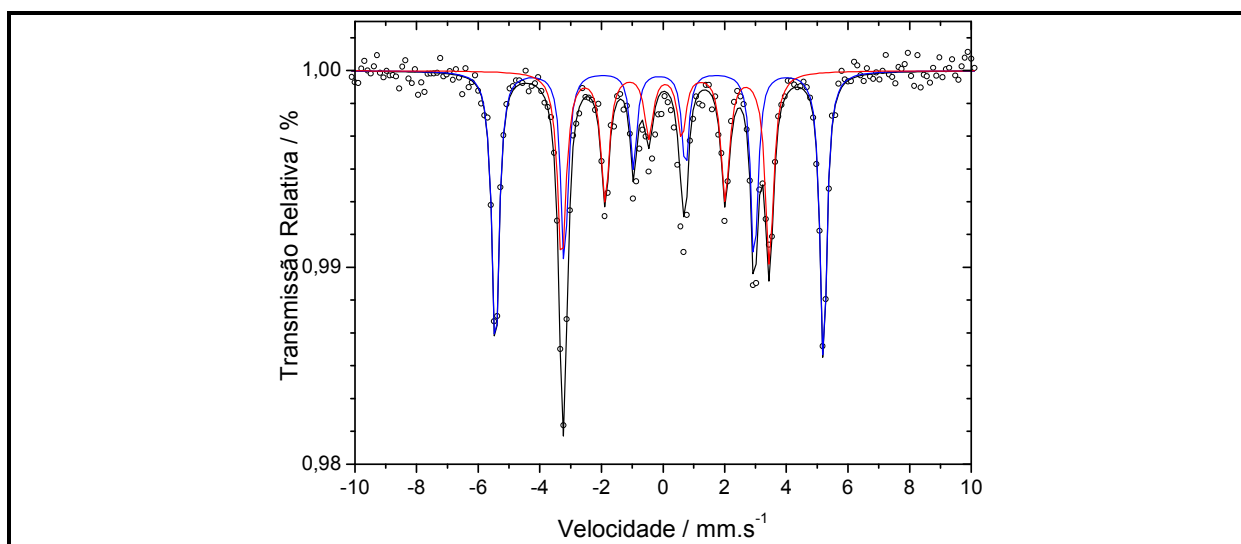


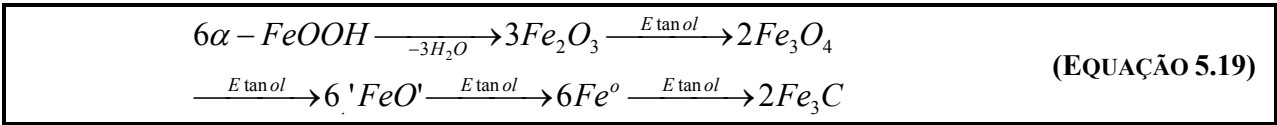
FIGURA 5.22. ESPECTRO MÖSSBAUER OBTIDO PARA A GOETITA APÓS RETP À 900°C

TABELA 5.10. PARÂMETROS MÖSSBAUER DETERMINADOS PARA A GOETITA APÓS RETP A 900°C

Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\epsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf} / T	$AR / \%$
α -Fe	0,00	0,00	33,0	56
Fe ₃ C	0,17	0,01	20,9	44

δ – Deslocamento Isomérico; ϵ – Desdobramento Quadrupolar; Δ – Deslocamento Quadrupolar;
 B_{hf} – Campo Hiperfino; Γ – Largura de Linha; AR – Área Relativa

De forma resumida, a reação do etanol com a goetita (α -FeOOH) pode ser escrita conforme as equações abaixo:



Os processos indicados na equação acima podem ser relacionados com o perfil da curva ReTP do etanol obtido para a goetita, como mostrado na **Figura 5.23** a seguir:

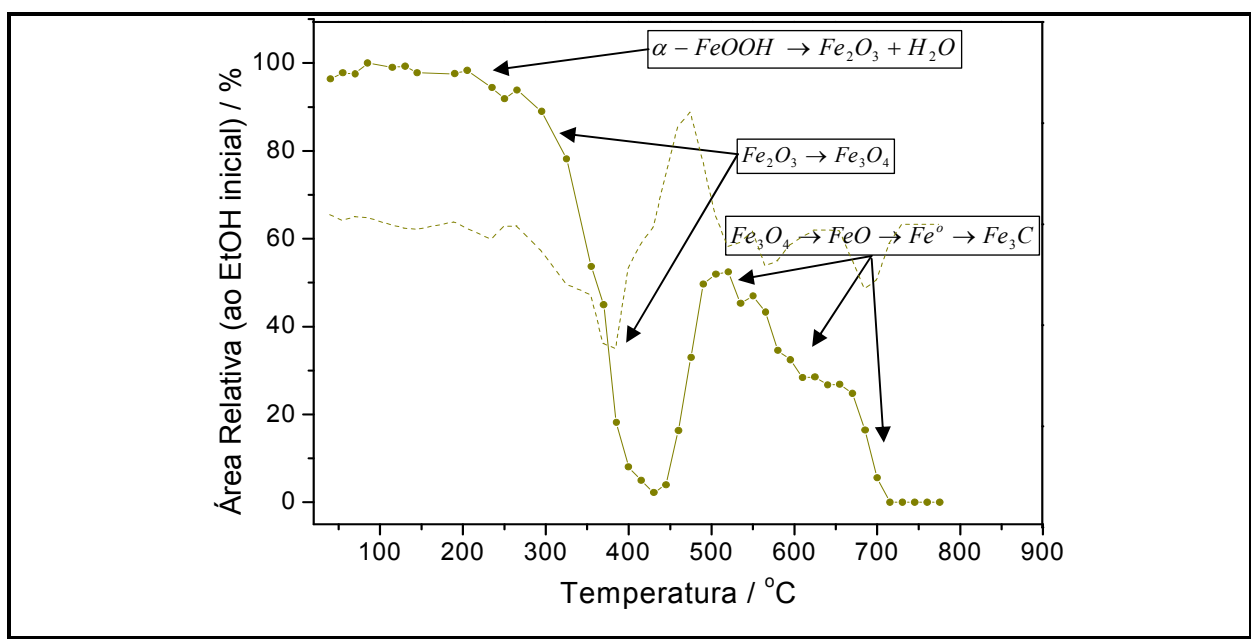


FIGURA 5.23. CONSUMO DE ETANOL EM PRESENÇA DA GOETITA DURANTE A RETP

5.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

A **Figura 5.24** mostra as curvas de ReTP do etanol obtidas para os diferentes óxidos, comparadas com as curvas do branco e do ferro metálico.

Observa-se claramente pelas curvas que, sob as condições de ReTP utilizadas, o etanol é pirolisado, na ausência de óxido (branco) a temperaturas acima de 600 °C, mas a presença de ferro metálico ou de qualquer um dos óxidos de ferro reduzem a temperatura de início do consumo do etanol consideravelmente, até temperaturas de aproximadamente 150 °C no caso da maghemita.

É possível observar também que, diferentemente do branco e do ferro metálico, o consumo de etanol na presença dos óxidos de ferro utilizados (magnetita, maghemita, hematita e goetita) ocorre em mais de uma etapa. Nota-se que, com exceção da goetita, após 550 °C há um total consumo de etanol na presença de todos os óxidos estudados.

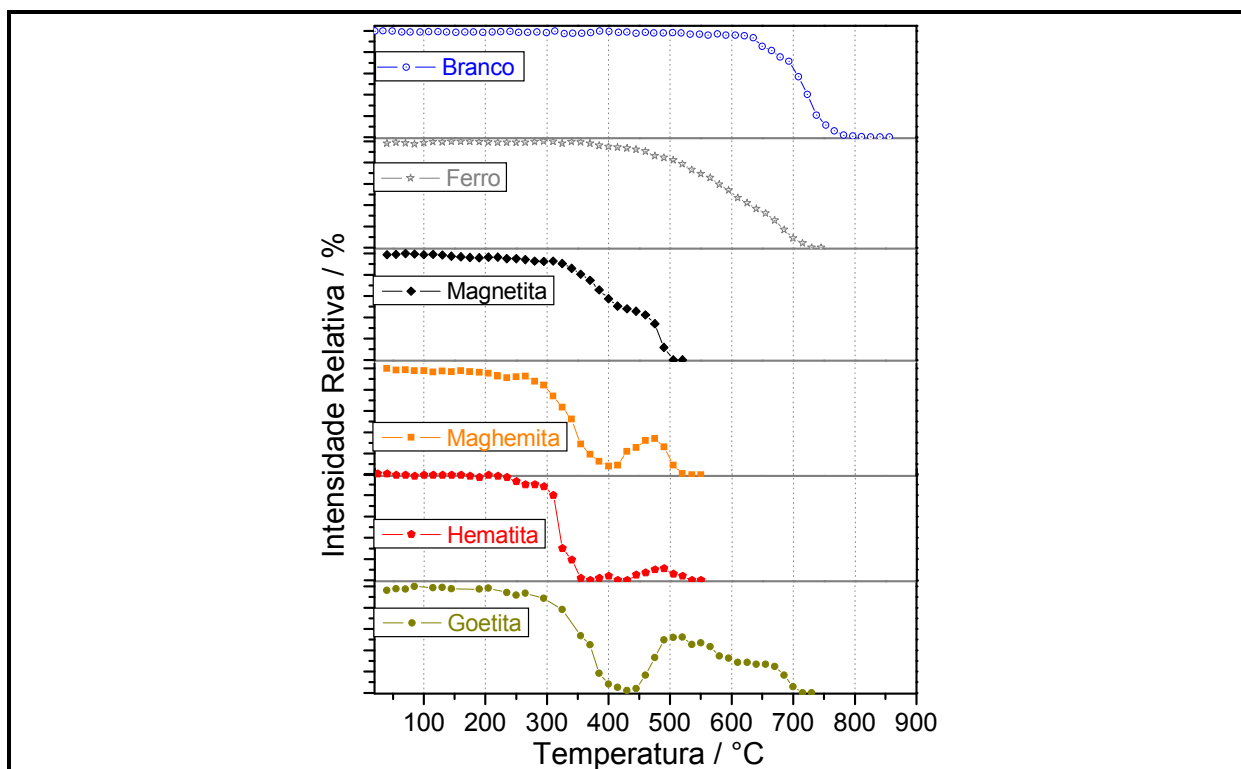


FIGURA 5.24. CURVAS DE RETP COM ETANOL OBTIDAS PARA OS DIFERENTES ÓXIDOS DE FERRO

Com base nos resultados de ReTP pode-se chegar as seguintes conclusões:

- 1- os principais produtos de reação observados nas ReTP foram o eteno, produto de desidratação do etanol e o acetaldeído, resultado da oxidação do álcool;
- 2- os produtos de oxidação do etanol, como o acetaldeído, são formados a partir da redução dos óxidos de ferro, e ocorrem a temperaturas inferiores a 600 °C na maioria dos óxidos (com exceção apenas da goetita);
- 3- as quantidades relativas de cada um destes produtos, bem como o consumo do etanol injetado, varia de acordo com o óxido de ferro (**Tabela 5.11**). A hematita foi o óxido que apresentou o maior consumo do etanol, com menor formação de eteno e baixa formação de acetaldeído;

TABELA 5.11. PRODUTOS DO RETP COM ETANOL PARA OS DIFERENTES ÓXIDOS DE FERRO.

Óxido de Ferro	Etanol Consumido (%) ^{a,b}	Eteno (%) ^{a,b}	Acetaldeído (%) ^{a,b}	Outros* (%) ^{a,b,c}
Branco	24	3	<1	20
Ferro Metálico	37	16	6	15
Magnetita	43	7	3	33
Maghemita	64	10	4	23
Goetita	54	25	13	17
Hematita	67	13	3	52

a- considerando todo etanol introduzido no reator desde o início do experimento;

b- considerando o mesmo fator de resposta do FID para todos os produtos;

c- Incluindo metanol, formaldeído, ácido acético, CO, CO₂, H₂O, H₂, Fe₃C, depósito de carbono, etc..

4- após a ReTP a 900 °C observou-se que houve a formação da ferro metálico nas amostras, confirmando a redução dos óxidos de ferro. Além do ferro, também foram observadas quantidades variadas de carbeto de ferro e depósito de carbono. Na maioria dos casos o carbono apareceu sob a forma grafítica (cristalina), mas isto não ocorreu no caso da goetita, onde ele apresentou uma grande caracter amorfo;

5- a **Figura 5.25** mostra os teores relativos das fases de ferro observadas por espectroscopia Mössbauer. Observa-se que a hematita foi o óxido levou a uma maior formação de ferro metálico;

6- os tamanhos médios dos cristalitos (*l*) das diferentes fases observadas foram estimados através da equação de Scherrer (**Figura 5.26**). Observou-se que a goetita apresentou o maior valor de *l* para o ferro metálico (48 nm), indicando que houve sinterização do ferro formado a partir deste óxido. Para os demais os valores de *l* do ferro metálico ficaram abaixo de 15 nm, sendo o mínimo de 7 nm para a hematita.

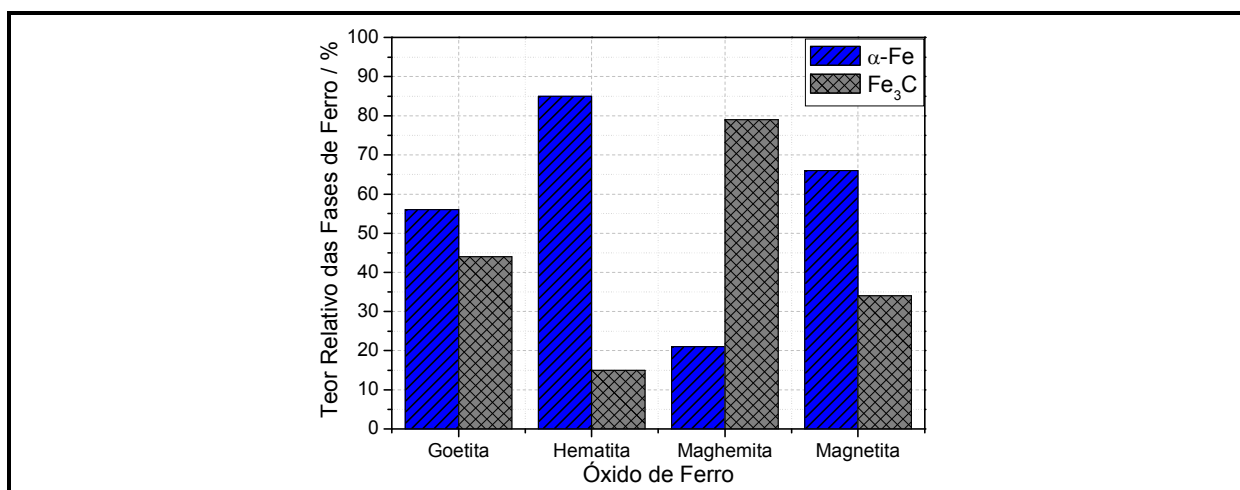


FIGURA 5.25. TEORES RELATIVOS DAS FASES DE FERRO OBSERVADAS PARA OS DIFERENTES ÓXIDOS APÓS RETP À 900°C

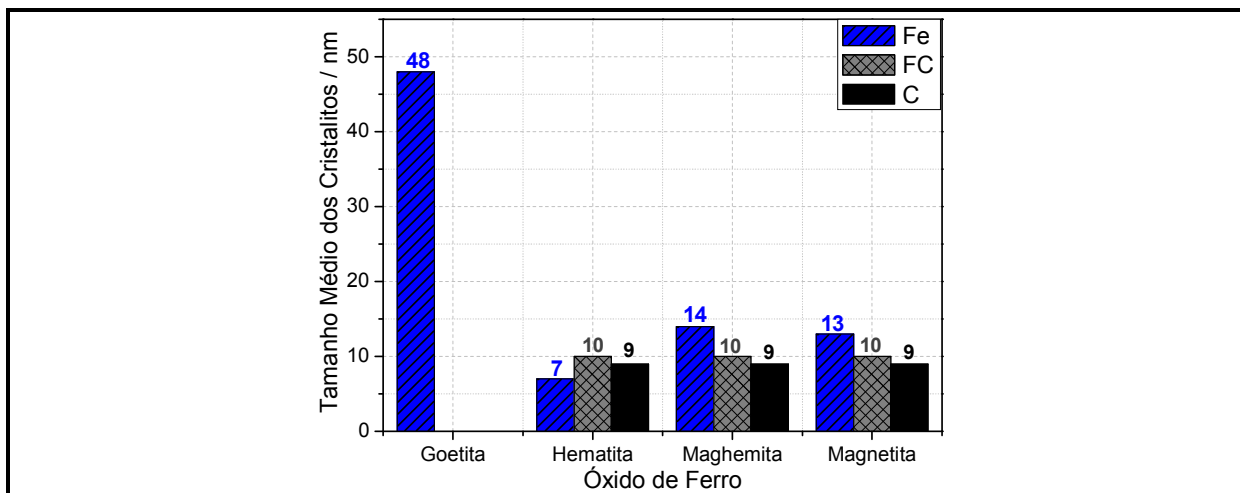


FIGURA 5.26. TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS DAS DIFERENTES FASES OBSERVADAS PARA OS ÓXIDOS DE FERRO APÓS RETP À 900°C

De forma resumida, o processo de ReTP para os óxidos de ferro pode ser descrito conforme mostrado na **Figura 5.27**:

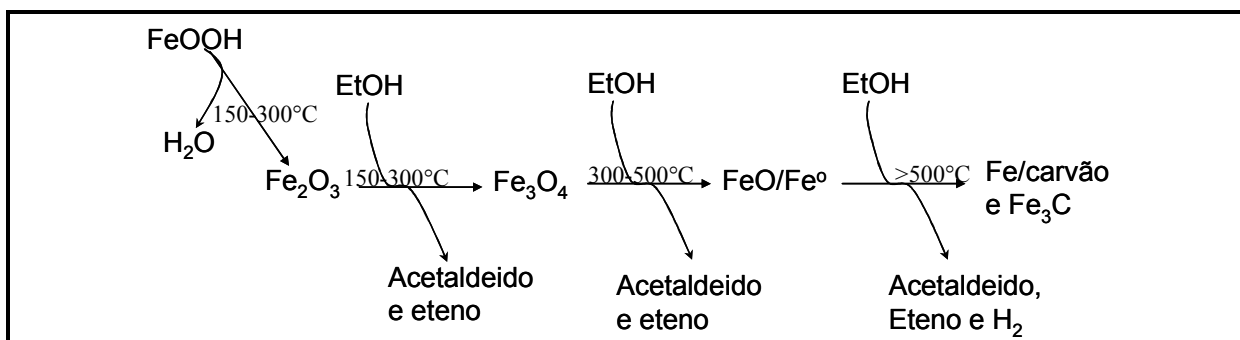


FIGURA 5.27. ESQUEMA DAS REAÇÕES A TEMPERATURA PROGRAMADA COM ETANOL DOS DIVERSOS ÓXIDOS DE FERRO ESTUDADOS.

A partir destas conclusões, optou-se por utilizar a hematita como óxido de ferro a ser depositado em diferentes suportes (alumina, sílica, etc.), como será mostrado no capítulo seguinte. Ela foi escolhida por diversos motivos, tais como:

- ⇒ maior consumo de etanol;
- ⇒ menor formação de produtos de reação secundários (como eteno e acetaldeído);
- ⇒ formação de partículas de ferro com menores dimensões;
- ⇒ menor formação de carbono e carbeto de ferro (que desativariam o óxido);
- ⇒ sua síntese é a mais simples dentre os óxidos de ferro estudados;
- ⇒ ela possui um menor custo.

CAPÍTULO 6

REDUÇÃO COM ETANOL DE ÓXIDOS DE FERRO SUPORTADOS

Com base nos resultados apresentados no capítulo anterior, a hematita foi escolhida como óxido a ser suportado. Foram preparadas hematitas suportadas, com diferentes proporções, em alumina, sílica e titânia. Os compósitos produzidos foram caracterizados e posteriormente submetidos à ReTP com etanol. As amostras obtidas após as reações foram caracterizadas por DRX, Mössbauer, MEV e análise térmica. Os resultados mostram que os óxidos suportados em alumina são reduzidos por etanol mais facilmente do que os suportados em sílica e titânia, e que no caso destes últimos ocorre ainda a formação de fases mistas de silicato e titanato de ferro (faialita e ilmenita, respectivamente). Entretanto, os compósitos com alumina apresentaram maior formação de fases contendo carbono. As amostras com melhores resultados foram submetidas a ciclos de redução e oxidação, descritos no próximo capítulo.

If I have seen further it is by standing
on the shoulders of Giants.
(Sir Isaac Newton)



6. ÓXIDOS DE FERRO SUPORTADOS

6.1. SÍNTESE DAS HEMATITAS SUPORTADAS

Com o intuito de estudar o efeito do tamanho e da dispersão das partículas dos óxidos de ferro nas ReTP com o etanol, para subsequente produção de hidrogênio, optou-se pela síntese da hematita suportada em diversos óxidos diferentes, como Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 . A hematita foi escolhida por ter sido o óxido de ferro que apresentou melhores resultados nas ReTP quando pura.

Nestes compósitos, óxidos inertes e termicamente estáveis (p.ex. de alumínio, silício ou titânio) servem como substrato, sobre o qual a hematita será formada. Desta maneira, a hematita é produzida na forma de partículas altamente dispersas sobre o suporte (**Figura 6.1**). Dependendo das quantidades de hematita e de suporte, estas partículas podem variar de tamanho. O suporte contribui também com um aumento na área superficial e na superfície de contato da hematita com os reagentes (etanol ou metano) durante as ReTP, bem como no tamanho das partículas de ferro formadas após este tratamento com a água, favorecendo a produção de hidrogênio.

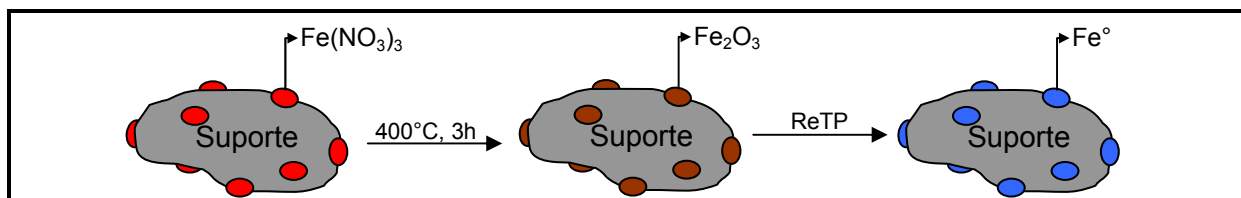


FIGURA 6.1. FORMAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE HEMATITA E FERRO SUPORTADOS

Foram preparados compósitos com 7, 14, 21 e 35 % em massa de ferro, utilizando como suportes a alumina (Al_2O_3), a sílica (SiO_2) e a titânia (TiO_2). A **Tabela 6.1** mostra a nomenclatura utilizada para representar cada um dos compósitos.

TABELA 6.1. NOTAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE HEMATITA SUPORTADA DE ACORDO COM O TEOR DE FERRO E COM O SUPORTE UTILIZADO.

Teor de Ferro (%)	Alumina (Al_2O_3)	Sílica (SiO_2)	Titânia (TiO_2)
7	Fe07A	Fe07S	Fe07T
14	Fe14A	Fe14S	Fe14T
21	Fe21A	Fe21S	Fe21T
35	Fe35A	Fe35S	Fe35T

6.2. COMPÓSITO DE HEMATITA SUPORTADA EM ALUMINA

6.2.1. CARACTERIZAÇÃO DAS HEMATITAS SUPORTADAS EM ALUMINA

As amostras de hematita suportada em alumina (Al_2O_3) foram caracterizadas por difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer, medidas de área superficial BET, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados das caracterizações são mostrados a seguir.

Difração de Raios-X

A **Figura 6.2** a seguir mostra os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras suportadas em alumina com diferentes teores calculados de hematita.

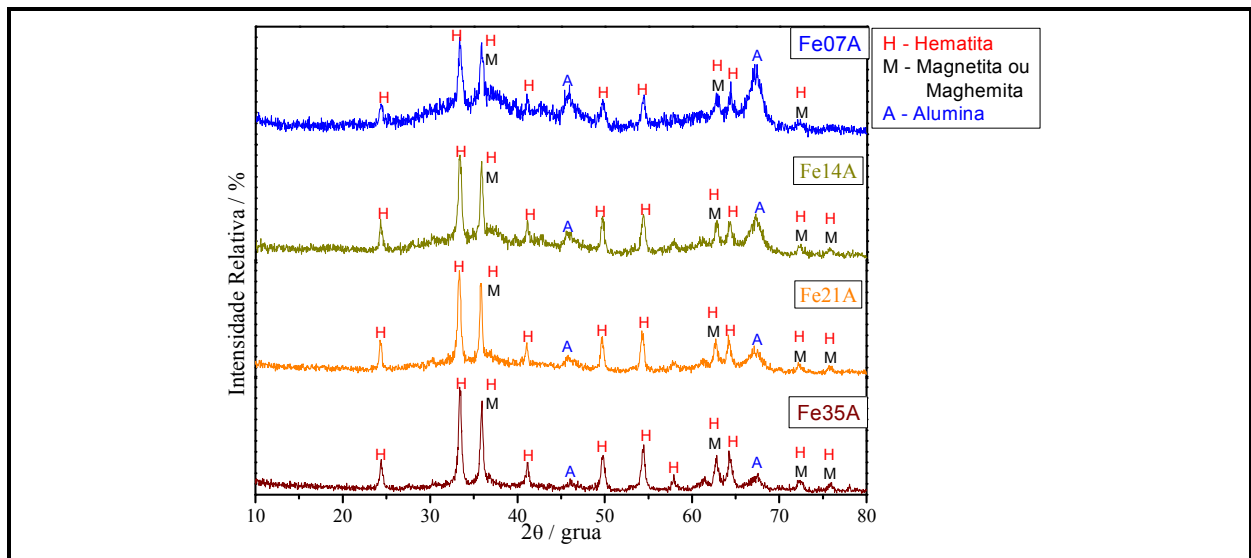


FIGURA 6.2. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS SUPORTADAS EM ALUMINA E COM DIFERENTES TEORES DE HEMATITA

As principais reflexões observadas (resumidas na **Tabela 6.2**) mostram a presença da fase hematita, bem como de uma fase alumina pouco cristalina. Algumas das reflexões observadas, entretanto, podem também ser atribuídas às fases magnetita e/ou maghemita. Como esperado, observa-se uma redução gradual na intensidade relativa das reflexões referentes à alumina à medida que se aumenta o teor de hematita que recobre a alumina no composto.

TABELA 6.2. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR DRX PARA AS AMOSTRAS DE HEMATITA SUPORTADAS E NÃO SUPORTADA

Amostra	Fases Observadas	Tamanho dos Cristalitos / nm	Nº da Ficha PDF
Fe07A	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	20	1-1053
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$	---	4-755 / 1-1111
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	---	1-1308
Fe14A	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	22	1-1053
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$	---	4-755 / 1-1111
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	---	1-1308
Fe21A	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	23	1-1053
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$	---	4-755 / 1-1111
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	---	1-1308
Fe35A	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	24	1-1053
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$	---	4-755 / 1-1111
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	---	1-1308
Hematita Pura	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	23	1-1053

* Fonte de Radiação: Cobre ($K\alpha = 0,154 \text{ nm}$), exceto para a hematita pura, para qual foi utilizada uma fonte de Cobalto ($K\alpha = 0,179 \text{ nm}$)

A partir da reflexão em $2\theta = 33,4^\circ$ (atribuída apenas à hematita), e utilizando a equação de Scherrer, foram estimados os tamanhos médios dos cristalitos de hematita presentes no compósito sintetizado. Observa-se que o tamanho dos cristalitos cresce ligeiramente com o aumento do teor de hematita suportado, de aproximadamente 20 nm para Fe07A até cerca de 24 nm para Fe35A (valor este próximo daquele observado para a hematita pura, 23 nm).

Estes resultados indicam que a dispersão das partículas de óxido de ferro é maior para as amostras com menor teor deste óxido. Comparando com a hematita não suportada ($l = 23 \text{ nm}$), observa-se que houve uma ligeira redução no tamanho médio dos cristalitos para as amostras suportadas.

Espectroscopia Mössbauer

Além da difração de raios-X, a espectroscopia Mössbauer também foi utilizada para a caracterização das amostras de óxido de ferro suportado em alumina. Estas análises foram realizadas conforme descrito no item 4.7.

A **Figura 6.3** mostra os espectros Mössbauer obtidos para as amostras com diferentes teores de óxido de ferro suportado em alumina, e a **Tabela 6.3** mostra os parâmetros hiperfinos calculados para estas amostras.

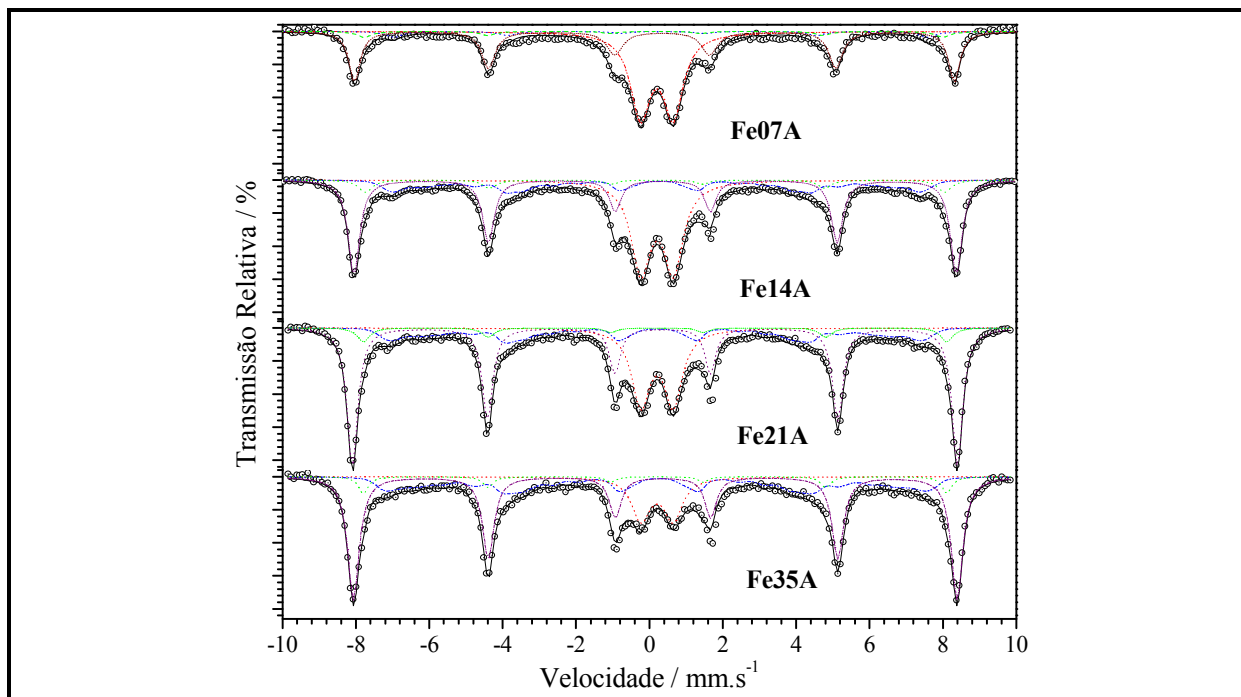


FIGURA 6.3. ESPECTROS MÖSSBAUER OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS SUPOSTAS EM ALUMINA

TABELA 6.3. PARÂMETROS MÖSSBAUER DETERMINADOS PARA AS AMOSTRAS COM DIFERENTES TEORES DE ÓXIDO DE FERRO SUPOSTAS EM ALUMINA

Óxido de Ferro	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf} / T	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	AR / %
Fe07A	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,33	0,89		0,65	47
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	50,7	0,52	42
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,46	-0,04	45,1	0,55	6
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,27	-0,05	48,9	0,50	5
Fe14A	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,31	0,89		0,64	33
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,21	50,9	0,38	42
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,33	-0,06	45,6	0,35	19
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,28	-0,05	48,9	0,45	6
Fe21A	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,32	0,88		0,60	23
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,21	51,1	0,35	51
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,31	-0,05	45,9	0,31	20
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,29	-0,05	49,3	0,40	6
Fe35A	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,32	0,88		0,60	14
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	51,0	0,38	53
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,33	-0,05	45,9	0,35	27
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,29	-0,05	49,3	0,32	6
Hematita Pura	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	51,1	0,31	100

δ – Deslocamento Isomérico; ε – Desdobramento Quadrupolar; Δ – Deslocamento Quadrupola;
 B_{hf} – Campo Hiperfino; Γ – Largura de Linha; AR – Área Relativa; [] – Sítio Tetraédrico da Magnetita;
 { } – Sítio Octaédrico da Magnetita; $\langle \rangle$ – Superparamagnético

Os espectros Mössbauer das amostras suportadas indicam a presença não somente da fase hematita esperada, mas também de uma fase magnetita e uma fase Fe(III) superparamagnético situado em sítio octaédrico ($\langle^{VI}\text{Fe}^{3+}\rangle$). A fase superparamagnética pode ser atribuída à presença de partículas nanométricas de hematita altamente dispersas na superfície do suporte de alumina. De fato, observa-se que a porcentagem de fase superparamagnética diminui com o aumento do teor de ferro da amostra e, conseqüentemente, com o tamanho médio das partículas formadas.

A **Figura 6.4** a seguir mostra a variação nas porcentagens das fases de ferro presentes com a variação no teor total de ferro da amostra (incluindo a hematita pura sintetizada na etapa anterior deste trabalho). Observa-se que, ao mesmo tempo em que ocorre a redução na porcentagem da fase Fe(III) superparamagnética, há um aumento nas fases hematita e magnetita presentes. Isto ocorre porque com o aumento do teor total de ferro há um aumento no tamanho médio dos cristalitos, reduzindo assim a quantidade de partículas de hematita pequenas o suficiente para criar o efeito de superparamagnetismo observado.

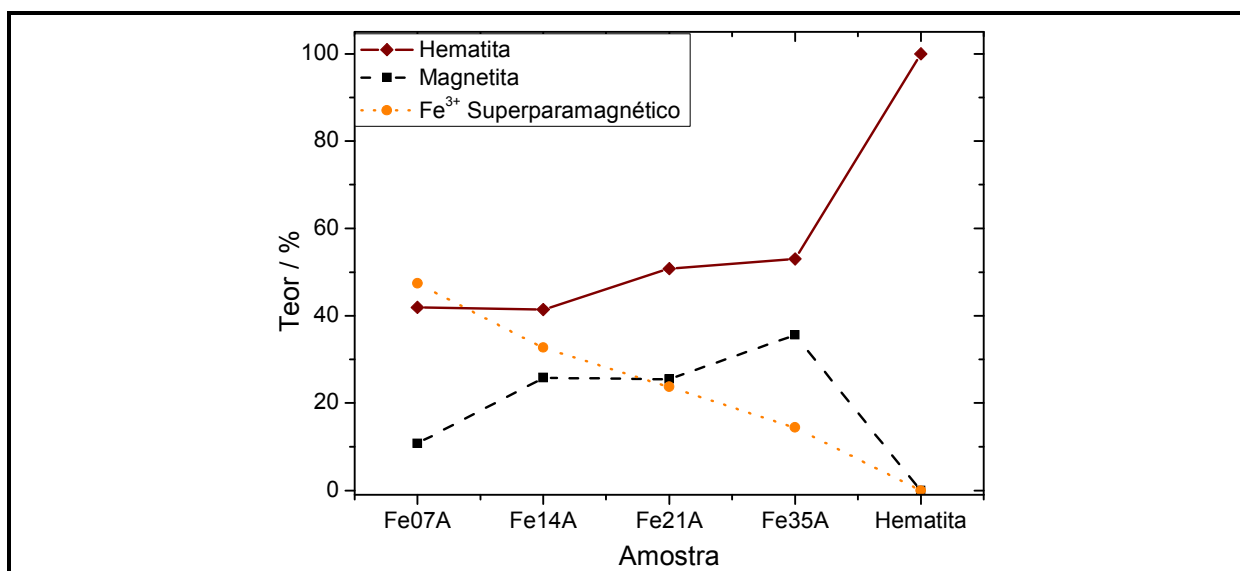


FIGURA 6.4. TEORES DAS FASES DE FERRO OBSERVADAS PARA AS AMOSTRAS SUPORTADAS E PARA A HEMATITA PURA

No caso da fase magnetita, observa-se que se trata de uma magnetita não estequiométrica (a razão entre os sítios octaédricos e tetraédricos é diferente de 2:1), havendo uma predominância dos sítios octaédricos (chegando a uma razão de 9:2 no

caso da Fe35A). A formação desta fase pode ser atribuída à redução de parte do nitrato de ferro pelo NO_x gerado durante a formação da hematita (Equação 4.1).



Apesar da presença de outras fases, a hematita foi a principal fase observada em todas as amostras, com exceção da Fe07A (na qual a fase superparamagnética é majoritária), chegando a 53% no caso da Fe35A.

Medida de Área Superficial BET

Além da difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer e análise térmica, as amostras suportadas em alumina também foram caracterizadas através da medida de área superficial, utilizando o método BET. Observou-se através das isotermas de adsorção de N_2 que a alumina pura utilizada possui uma área superficial de aproximadamente $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e que esta área é consideravelmente reduzida após a impregnação com óxido de ferro, caindo para $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a Fe07A e chegando a um mínimo de cerca de $42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ no caso da Fe35A.

Observa-se a partir da distribuição de poros destas amostras (**Figura 6.5**) que a redução da área superficial se deve principalmente à redução no volume total de microporos. Esta redução na porosidade pode ser explicada considerando que a hematita suportada recobre parte dos poros, tornando-os inacessíveis.

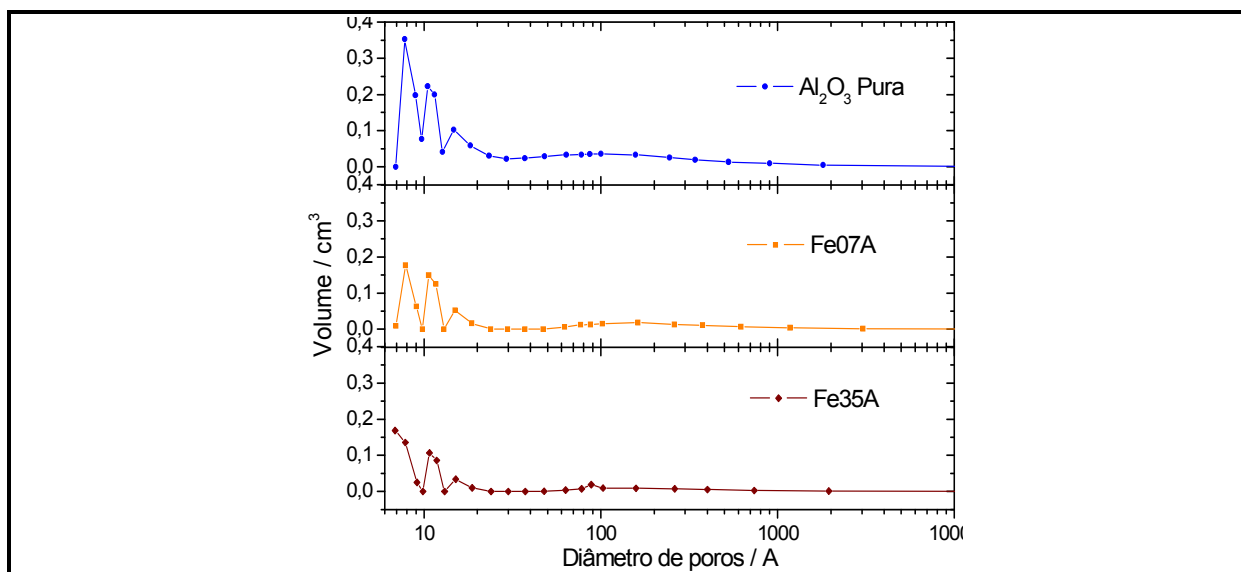


FIGURA 6.5. DISTRIBUIÇÃO DE POROS PARA A ALUMINA PURA, FE07A E FE35A

A **Figura 6.6** mostra graficamente a variação da área superficial e do volume total de poros presentes na alumina pura e nos compósitos Fe07A e Fe35A.

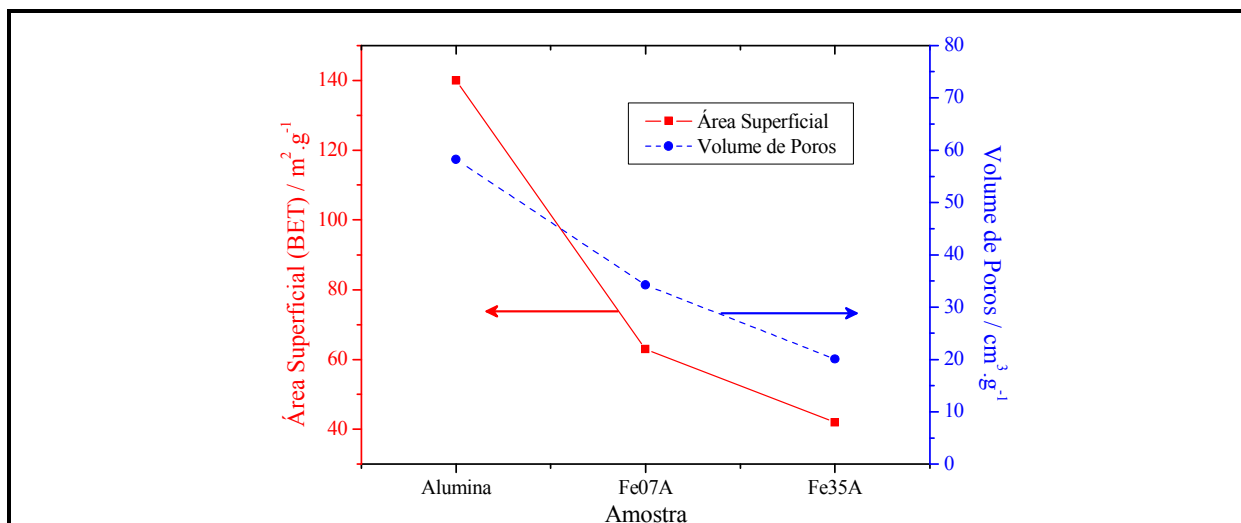


FIGURA 6.6. ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DE POROS PARA A ALUMINA, FE07A E FE35A

Microscopia Eletrônica de Varredura

Os compósitos de hematita suportada em alumina também foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura, e algumas das imagens obtidas são mostradas na Figura 6.7.

Observa-se pelas micrografias a ocorrência da deposição de partículas de hematita (pequenas e de forma irregular) sobre as partículas da alumina usada como suporte (grandes e de forma mais regular). Observa-se também que a quantidade e o tamanho das partículas de óxido de ferro aumentam com o teor de ferro presente no compósito.

Após a caracterização dos compósitos de óxidos de ferro/alumina sintetizados, estes foram utilizados em reações a temperatura programada (ReTP) com etanol.

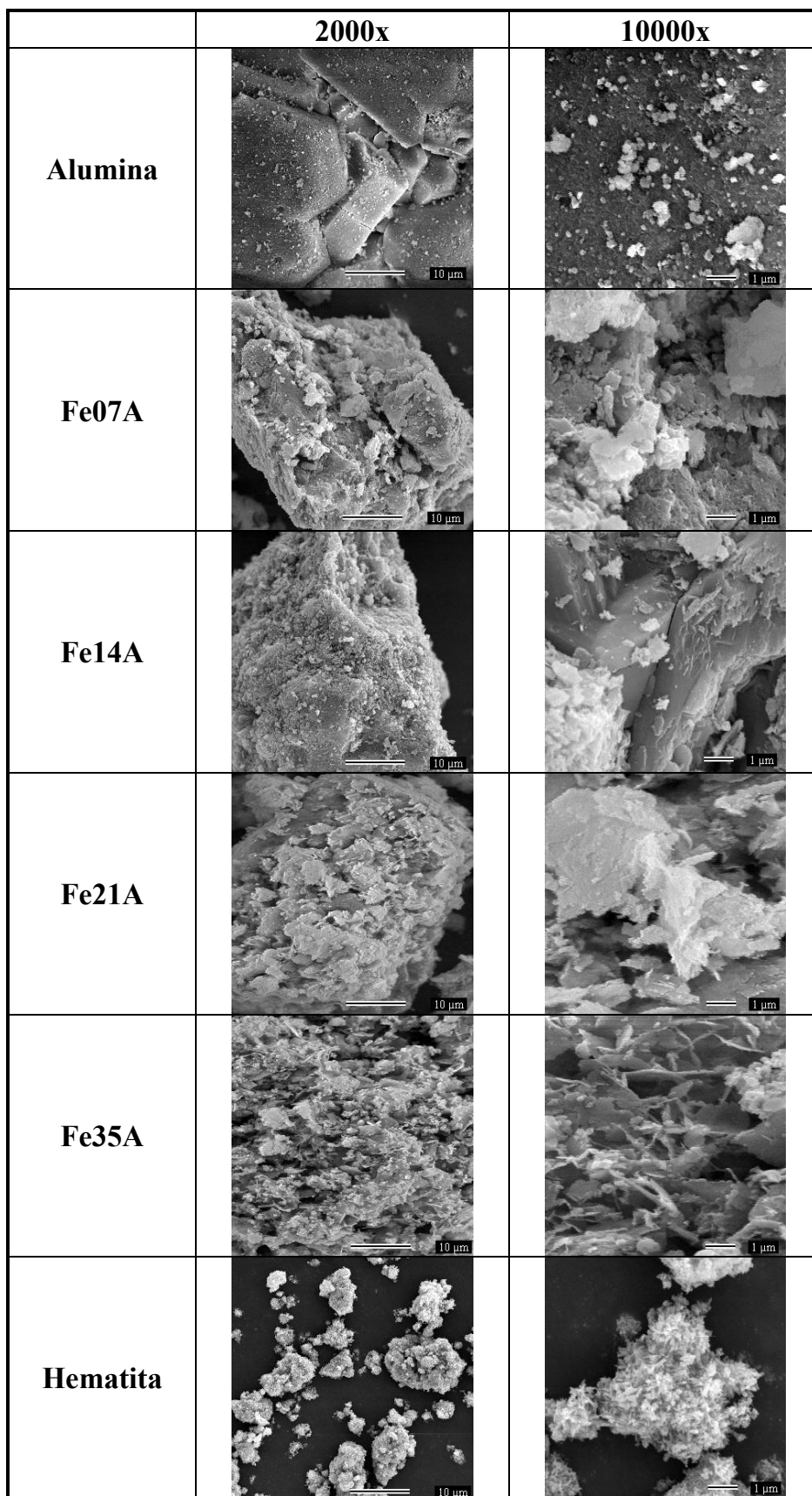


FIGURA 6.7. MICROGRAFIAS DA HEMATITA, DA ALUMINA E DOS COMPÓSITOS SINTETIZADOS.

6.2.2. REAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RETP) COM ETANOL DAS HEMATITAS SUPORTADOS EM ALUMINA

Assim como foi feito com os óxidos de ferro puros sintetizados na etapa anterior, os óxidos de ferro suportados em alumina foram utilizados nos estudos de Reação à Temperatura Programada (ReTP) com etanol, utilizando as mesmas condições reacionais.

Os resultados obtidos são representados através de curvas das ReTP, onde considerou-se como 100% de área relativa aquela referente ao pico cromatográfico do etanol antes do início do aquecimento, e as demais áreas foram calculadas relativamente a esta.

Reação sem a presença do compósito (Branco)

Para diferenciar os efeitos dos compósitos de óxido de ferro/alumina nas reações à temperatura programada daqueles devido à reação térmica simples do etanol, foram utilizados os resultados do Branco obtidos mostrados no capítulo anterior.

Reações em presença da alumina pura

De forma similar ao branco, também foram realizados estudos de ReTP do etanol utilizando apenas a alumina pura, para diferenciar os efeitos do suporte daqueles do compósito sobre as reações do etanol. A **Figura 6.8** a seguir mostra as curvas de ReTP obtidas para a reação utilizando a alumina pura.

Observa-se que a presença de alumina reduziu consideravelmente a temperatura de início das reações do etanol, de temperaturas acima de 630 °C (no Branco) para valores próximos de 150 °C para a alumina, sendo que o etanol que entra no forno somente passa a ser totalmente consumido a partir de cerca de 450 °C. Entre estas temperaturas observa-se, pela derivada da curva ReTP, que a reação do etanol ocorre em duas etapas consecutivas: a primeira, entre 150 e 350 °C, onde ocorre a formação principalmente de éter etílico, e a segunda, a partir de 350 °C, onde a produção de éter decai até desaparecer totalmente, ao mesmo tempo em que há um aumento na formação de eteno.

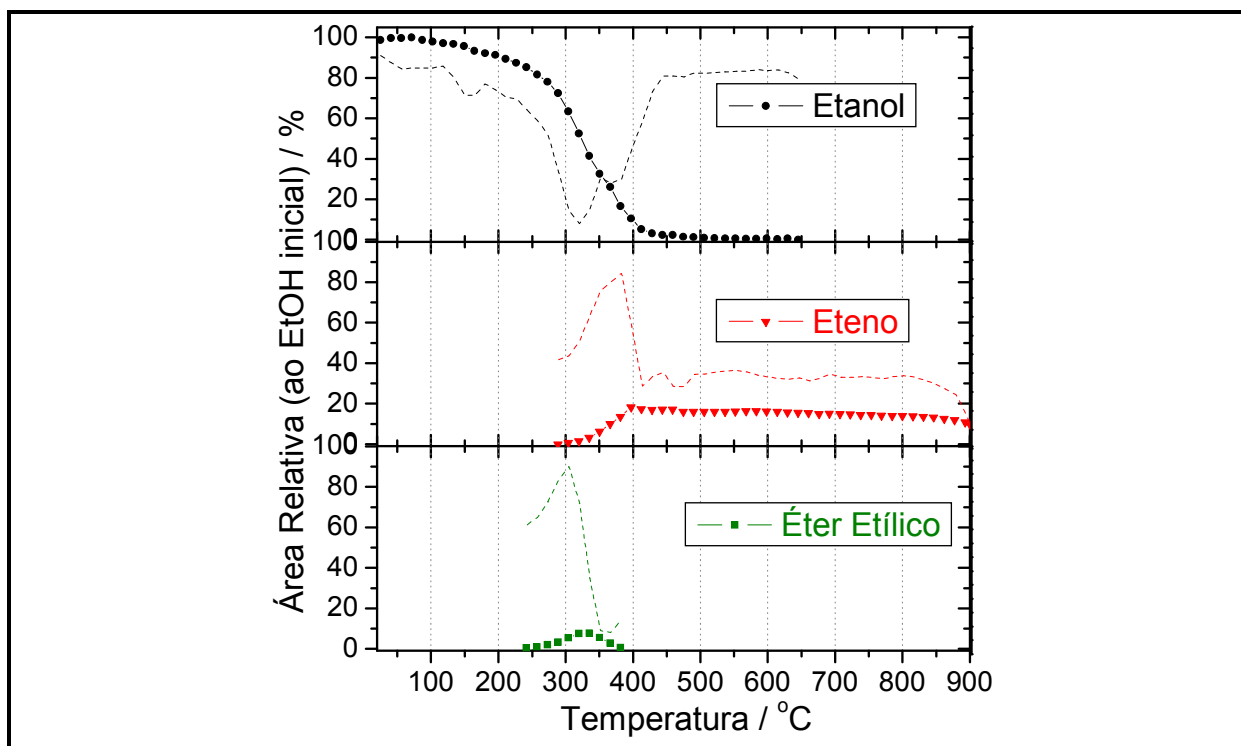
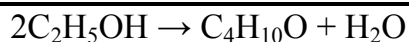


FIGURA 6.8. CURVAS ReTP COM ETANOL OBTIDAS PARA A ALUMINA PURA

A reação do etanol na presença de alumina levou à formação principalmente de eteno, produto da desidratação intramolecular do etanol (Equação 5.1). Este produto começou a ser formado a partir de aproximadamente 300 °C, atingindo um máximo de produção de pouco mais de 18% a 400 °C. A partir deste ponto sua formação vai reduzindo lentamente, até chegar a 10% a 900 °C.

Entretanto, diferentemente do que ocorreu em todos os casos anteriores, o segundo produto de reação observado durante a ReTP com etanol utilizando a hematita pura não foi o acetaldeído, mas sim o éter etílico. Este produto começou a ser formado em aproximadamente 250 °C, atingindo um máximo de formação de cerca de 8% a 330 °C, e deixando de ser observado a partir de aproximadamente 390°C. O éter etílico é um produto de desidratação intermolecular do etanol (Equação 6.1), e pode ter sido favorecida pela grande área superficial e porosidade da alumina (que seria capaz de adsorver o etanol, permitindo que moléculas deste álcool se aproximassem umas das outras, favorecendo, assim, reações intermoleculares).



(EQUAÇÃO 6.1)

Além do eteno e do éter etílico, traços de outros produtos de reação também foram observados, tais como acetaldeído, formaldeído e metanol. Além disso, outros produtos não detectáveis pelo FID também podem ter sido formados, tais como CO₂, H₂, H₂O e CO, bem como depósito de carbono sobre a alumina. Esta deposição de carbono foi confirmada por análise térmica (**Figura 6.9**).

Observa-se na curva TG da alumina após ReTP a 900 °C que há diversas perdas de massa. A primeira delas, entre 30 e 150 °C foi associada a perda de água mais fracamente adsorvida, enquanto a segunda, entre 168 e 220 °C, aproximadamente, pode ser associada a perda de água mais fortemente adsorvida, no interior de microporos, por exemplo. As três perdas de massa seguintes, em aproximadamente 270-367 °C, 422-576 °C e 277-800 °C foram associadas à queima de depósitos de carbonos com diferentes graus de estabilidade térmica, sendo aqueles mais grafíticos (com estrutura mais próximas daquela do grafite) sofrendo combustão a temperaturas mais altas.

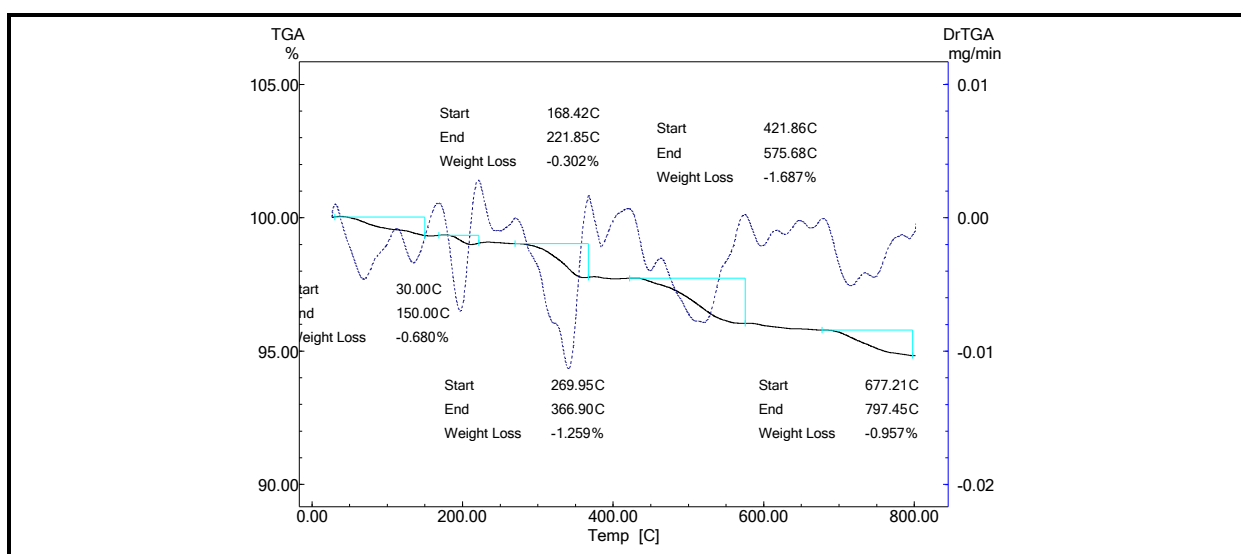


FIGURA 6.9. CURVA TG DA ALUMINA PURA APÓS RETP ATÉ 900°C

Reações em presença dos compósitos hematita/alumina

A **Figura 6.10** mostra as curvas ReTP com etanol obtidas para os compósitos com diferentes teores de hematita suportados em alumina. Observa-se que o etanol é consumido em apenas uma etapa, e não duas etapas como no caso da hematita pura

(Figura 5.5). Observa-se ainda que o consumo de etanol levou à formação principalmente de eteno e de pequenas quantidades de éter etílico (ambos produtos de desidratação do etanol), mas não produziu quantidades consideráveis de acetaldeído e outros produtos de oxidação do álcool.

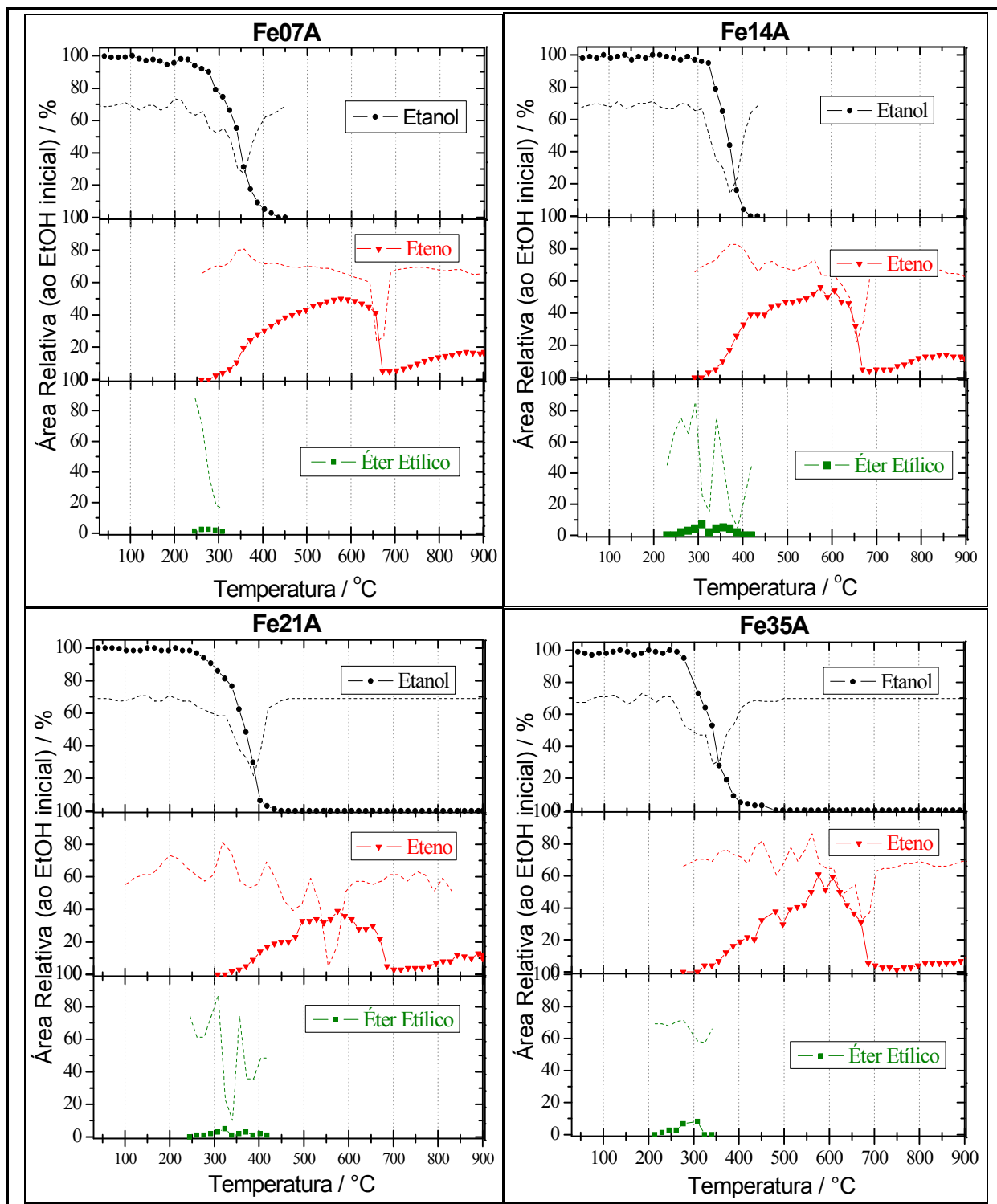


FIGURA 6.10. CURVAS RETP OBTIDAS PARA OS ÓXIDOS DE FERRO SUPORTADOS EM ALUMINA

Observa-se que o etanol começa a reagir na presença do compósito a temperaturas entre 200 e 300 °C, independente do teor de óxido de ferro presente. Da mesma forma, o etanol injetado no forno somente passa a ser totalmente consumido a partir de 450 °C para a maioria dos compósitos, com exceção do Fe35A, para o qual o consumo total do etanol ocorreu somente acima de 480 °C.

Pode-se também observar que a formação de eteno, que começa entre 250 e 300 °C, ocorre de forma consideravelmente diferente do que o observado para a hematita pura. Sua produção cresce até atingir um máximo entre 40 e 60% a temperatura de aproximadamente 475 °C. A partir deste ponto esta formação diminui rapidamente, atingindo valores inferiores a 5% a partir de temperaturas de 680-700 °C, quando volta a aumentar, mas de forma mais suave, atingindo, a 900°C, 16% no caso do Fe07A, 12% nos casos dos Fe14A e Fe21A, e apenas 8% para o Fe35A.

Além do eteno, foi observada a formação de pequenas quantidades de éter etílico, entre temperaturas de 200 a 400 °C, mas esta produção atingiu um máximo de apenas 8% (para o Fe35A, a 310 °C).

A **Tabela 6.4** mostra as as quantidades dos produtos de reação observados para o branco, a alumina pura e os compósitos hematita/alumina.

TABELA 6.4. PRODUTOS DO RETP COM ETANOL PARA OS COMPÓSITOS COM DIFERENTES TEORES DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADOS EM ALUMINA

Material	Etanol Consumido (%) ^{a,b}	Eteno (%) ^{a,b}	Éter (%) ^{a,b}	Acetaldeído (%) ^{a,b}	Outros (%) ^{a,b,c}
Branco	24	3	Traços	<1	20
Alumina	66	10	<1	Traços	55
Fe07A	66	18	<1	Traços	47
Fe14A	63	18	<1	Traços	44
Fe21A	63	11	<1	Traços	51
Fe35A	66	15	<1	Traços	50
Hematita Pura	67	13	Traços	3	52

a- considerando todo etanol introduzido no reator desde o início do experimento;

b- considerando o mesmo fator de resposta do FID para todos os produtos;

c- Incluindo metanol, formaldeído, ácido acético, CO, CO₂, H₂O, H₂, Fe₃C, depósito de carbono, etc..

De acordo com o já observado para a hematita pura, pode-se associar o consumo de etanol a três fatores principais: (i) sua desidratação catalisada por grupos ácidos superficiais dos óxidos de ferro ou do próprio suporte, levando à formação de

eteno e éter etílico; (ii) decomposição térmica (pirólise) do etanol, levando a formação de depósito de carbono, hidrogênio e água; (iii) a oxidação do álcool pelo óxido de ferro, levando a formação, em última instância, de ferro metálico. O fato de não ter sido observada uma grande formação de acetaldeído sugere que, durante a redução do ferro metálico, o etanol é oxidado mais rapidamente a CO_2 e H_2O (não detectáveis pelo FID) pelos óxidos suportados do que pela hematita pura. Isto pode ser explicado pela maior dispersão das partículas deste óxido sobre o suporte de alumina, sugerido pelo maior teor de ferro superparamagnético. A alumina pura, embora promova uma conversão de etanol similar ao dos compósitos, leva a produção de menor quantidade de eteno e maior quantidade de outros produtos, dentre os quais foi observado maior formação de depósito de carbono.

A **Figura 6.11A** mostra os difratogramas de raio-X obtidos para as amostras Fe07A, Fe21A e Fe35A após ReTP até 900 °C (Fe07A-900, Fe21A-900 e Fe35A-900). Através destes difratogramas foi possível confirmar a formação da fase reduzida ferro metálico após ReTP à 900 °C, bem como a deposição de carbono e a presença de carbeto de ferro.

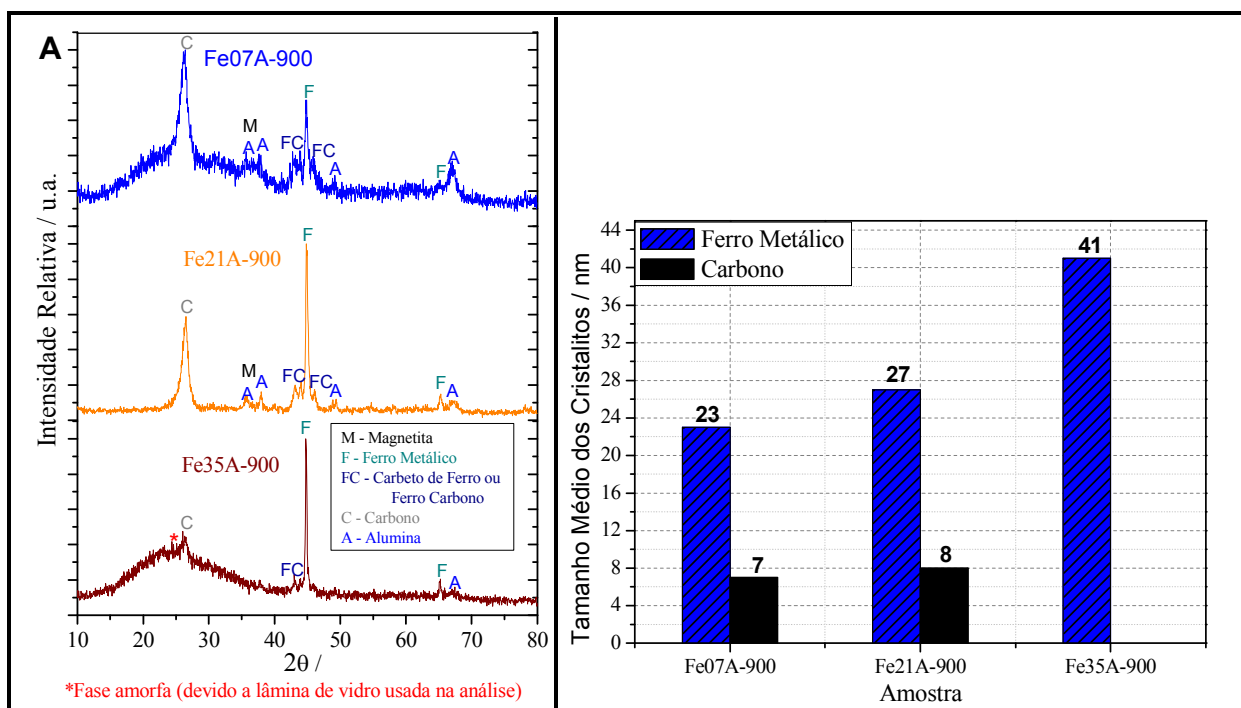


FIGURA 6.11. DIFRATOGAMAS DE RAIOS-X (A) E TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS (B) OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS SUPORTADAS APÓS RE TP A 900°C

Os tamanhos médios dos cristalitos das fases ferro e carbono, calculados com base na Equação de Scherrer, são mostrados na **Figura 6.11B**. Observa-se que há um aumento no tamanho dos cristalitos do ferro metálico com o aumento do teor de óxido de ferro (e tamanho dos cristalitos destes óxidos) presentes na amostra antes da ReTP, chegando a aproximadamente 41 nm no caso da Fe35A-900. A grande diferença entre os tamanhos dos cristalitos de óxido de ferro antes da ReTP com etanol (**Tabela 6.5**) e de ferro após a reação a 900 °C sugerem a ocorrência de sinterização.

A **Tabela 6.5** a seguir resume os resultados de DRX obtidos para os compósitos com diferentes teores de óxido de ferro após ReTP a 900 °C, bem como aqueles obtidos para a reação com hematita não suportada.

TABELA 6.5. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR DRX PARA AS AMOSTRAS DE HEMATITA SUPORTADAS E NÃO SUPORTADA APÓS RETP A 900°C

Amostra	Fases Observadas	Principais Reflexões Observadas	Tamanho dos Cristalitos / nm	Nº da Ficha PDF
Fe07A	<i>Ferro Metálico</i>	44,9°, 65,2°	23	1-1267
	<i>Fe₃C</i>	43,9°, 45,9°	---	23-1113
	<i>Carbono</i>	26,4°	7	25-284
Fe21A	<i>Ferro Metálico</i>	44,8°, 65,3°	27	1-1267
	<i>Fe₃C</i>	43,1°, 44,0°, 46,1°	---	23-1113
	<i>Carbono</i>	26,5°	8	25-284
Fe35A	<i>Ferro Metálico</i>	44,8°, 65,2°	41	1-1267
	<i>Fe₃C</i>	43,0°, 43,9°	---	23-1113
	<i>Carbono</i>	26,3°	---	25-284
Hematita Pura	<i>Ferro Metálico</i>	45,3°, 65,5°	7	1-1267
	<i>Fe₃C</i>	38,2°, 40,8°, 40,3°, 43,6°, 49,4°, 71,5°	10	23-1113
	<i>Carbono</i>	26,6°, 55,1°, 58,6°	9	25-284

* Fonte de Radiação: Cobre ($K\alpha = 0,154$ nm), exceto para a hematita pura, para qual foi utilizada uma fonte de Cobalto ($K\alpha = 0,179$ nm)

A **Figura 6.12** mostra os espectros Mössbauer obtidos para as amostras com diferentes teores de óxido de ferro suportado em alumina após ReTP a 900 °C. A **Tabela 6.6** mostra os parâmetros hiperfinos calculados para estas amostras e a **Figura 6.13** apresenta graficamente os teores relativos das fases de ferro observadas pela espectroscopia Mössbauer. Para comparação, os dados referentes à hematita pura produzida na etapa anterior deste trabalho também são mostrados.

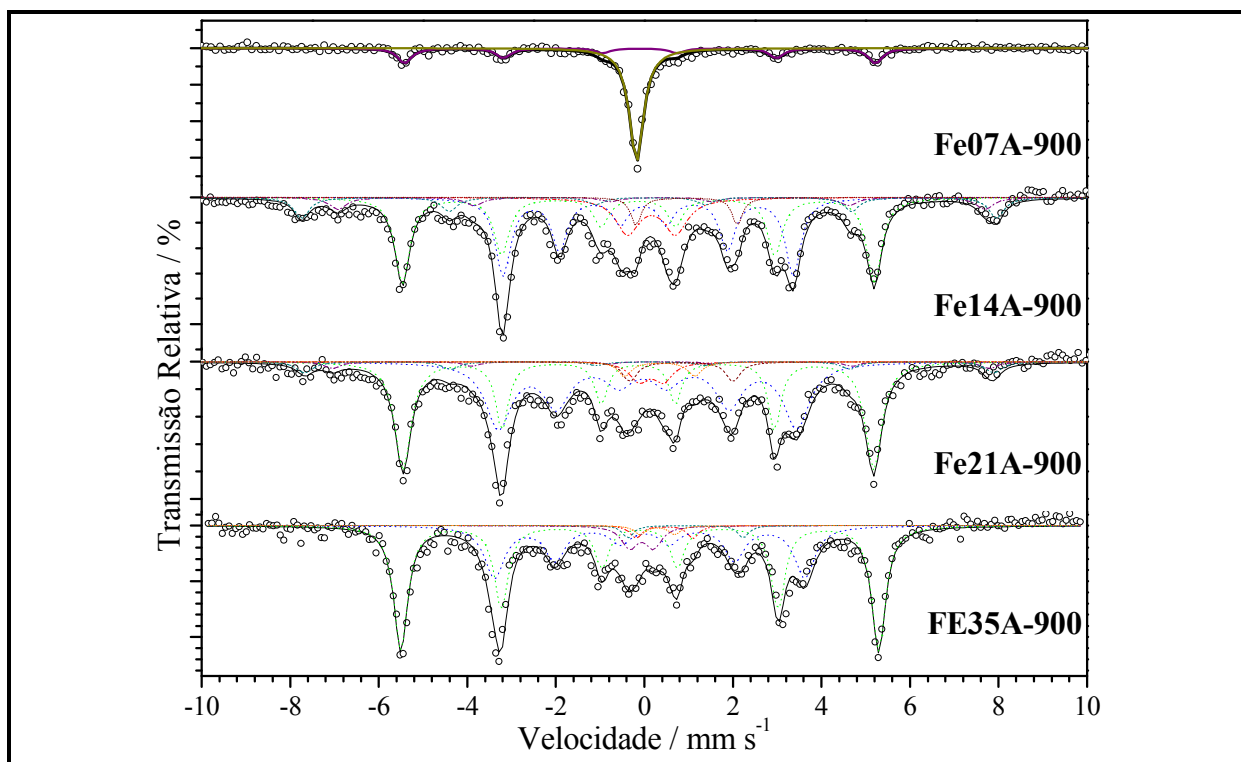
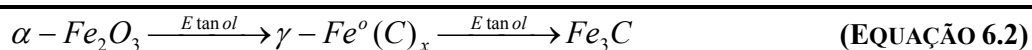


FIGURA 6.12. ESPETROS MÖSSBAUER OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS SUPORTADAS EM ALUMINA APÓS RETP A 900°C COM ETANOL

Observa-se que para a amostra Fe07A há a formação de duas fases. A primeira foi a fase $\alpha\text{-Fe}^\circ$ também observada na DRX, e a segunda uma fase $\gamma\text{-Fe}^\circ$. Esta última fase normalmente não é estável a temperatura ambiente, mas pode ser estabilizada pela adição de carbono ao ferro aquecido acompanhado de um resfriamento suficientemente rápido (formando a chamada fase martensítica).⁷³⁻⁷⁶ A formação desta fase, portanto, confirma a formação de carbono no ferro presente no compósito.

Para as demais amostras, entretanto, não se observa a fase $\gamma\text{-Fe}^\circ$, mas sim uma fase carbeto (cementita, Fe_3C). Isto pode indicar que, com uma maior deposição de carbono, a fase martensita se converte em carbeto de ferro (Equação 6.2).



O teor da fase cementita aumenta de 33% na Fe14A-900 para 42% na Fe21A-900, voltando a cair para 33% na Fe35A-900. Outras fases observadas foram: magnetita nas Fe14A-900 (15%) e Fe21A-900 (8%), e fases de ferro (III), tanto

octaédricos quanto tetraédrico, e ferro (II) superparamagnéticos. Estas fases oxidadas observadas após a ReTP a 900 °C são originárias, possivelmente, da reoxidação do ferro produzido devido ao contato da amostra com o ar ambiente.

TABELA 6.6. PARÂMETROS MÖSSBAUER DETERMINADOS PARA AS AMOSTRAS COM DIFERENTES TEORES DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADOS EM ALUMINA APÓS RETP A 900°C

Óxido de Ferro	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\epsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf} / T	AR / %
Fe07A-900	α -Fe	0,00	0,00	33,0	35
	γ -Fe	-0,06			65
Fe14A-900	$\langle \text{VI} \text{Fe}^{3+} \rangle$	0,31	1,09		12
	$\langle \text{VI} \text{Fe}^{2+} \rangle$	0,96	2,29		4
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,52	0,00	45,3	6
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,26	-0,03	48,7	9
	Fe_3C	0,17	0,10	20,3	33
	α -Fe	0,00	0,00	33,1	36
Fe21A-900	$\langle \text{IV} \text{Fe}^{3+} \rangle$	0,48	1,58		3
	$\langle \text{VI} \text{Fe}^{3+} \rangle$	0,29	0,54		4
	$\langle \text{VI} \text{Fe}^{2+} \rangle$	0,98	2,33		4
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,52	-0,02	46,0	3
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,26	-0,02	48,3	5
	Fe_3C	0,16	0,11	20,9	42
	α -Fe	0,00	0,00	33,0	39
Fe35A-900	$\langle \text{IV} \text{Fe}^{3+} \rangle$	0,56	1,30		2
	$\langle \text{VI} \text{Fe}^{3+} \rangle$	0,04	0,50		6
	$\langle \text{VI} \text{Fe}^{3+} \rangle$	0,40	0,80		2
	$\langle \text{VI} \text{Fe}^{2+} \rangle$	1,04	2,60		2
	Fe_3C	0,17	0,11	21,7	33
	α -Fe	0,00	0,00	33,5	55
Hematita-900	α -Fe	0,01	0,00	33,0	85
	Fe_3C	0,17	-0,03	20,8	15

δ – Deslocamento Isomérico; ϵ – Desdobramento Quadrupolar; Δ – Deslocamento Quadrupola;
 B_{hf} – Campo Hiperfino; Γ – Largura de Linha; AR – Área Relativa; [] – Sítio Tetraédrico da Magnetita;
 {} – Sítio Octaédrico da Magnetita; < > - Superparamagnético

Observa-se pelo gráfico que menores teores de ferro favorecem a formação da fase ferro gama e, ao contrário, o aumento do teor de ferro favorece a formação da fase ferro alfa. A formação de carbeto aumenta com o teor de ferro até o Fe21A, mas a partir daí decresce com o aumento da porcentagem total de ferro.

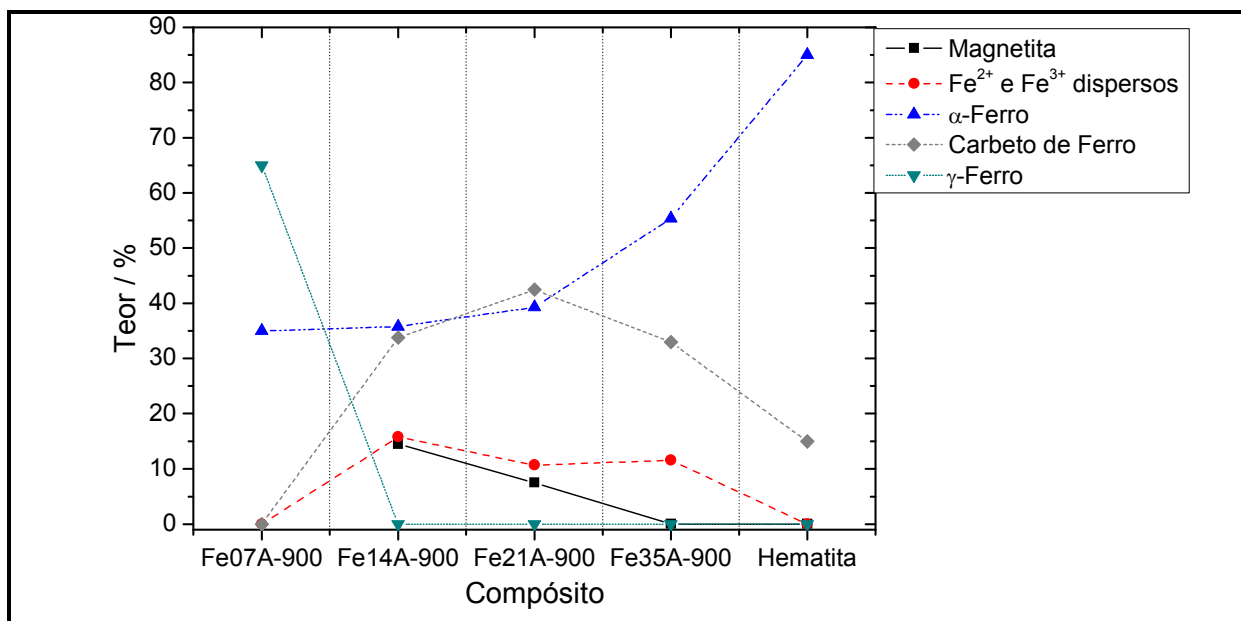


FIGURA 6.13. TEORES RELATIVOS DAS FASES DE FERRO DOS COMPOSTOS E DA HEMATITA PURA APÓS RETP A 900°C DETERMINADOS POR ESPECTROCOPIA MÖSSBAUER.

A **Figura 6.14** mostra as micrografias obtidas para os compostos após ReTP a 900 °C, comparadas com as amostras antes da ReTP.

Observa-se pelas imagens obtidas a formação de depósitos irregulares que foram associados aos depósitos de carbono. Em alguns casos, como na Fe07A-900 com aumento de 30.000 vezes, observa-se a presença de fios interpretados como sendo feixes ou fibras de carbono. A formação destas fibras de carbono a partir de reagentes precursores orgânicos em materiais a base de ferro suportado em alumina já foi observado anteriormente em outros trabalhos.⁸³⁻⁸⁷ Observa-se também a formação de partículas esféricas, que podem ser indicativas da sinterização das partículas de ferro.

Mais adiante serão discutidas as micrografias obtidas para o composto Fe35A submetido à ReTP a diferentes temperaturas.

Para estudar as modificações ocorridas nas fases presentes nos compostos durante o processo de ReTP foram realizadas reações a temperatura programada interrompidas em diferentes temperaturas (300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C), e os produtos obtidos em cada caso foram analisados por DRX, Mössbauer e MEV. Para este estudo foi escolhido o composto Fe35A.

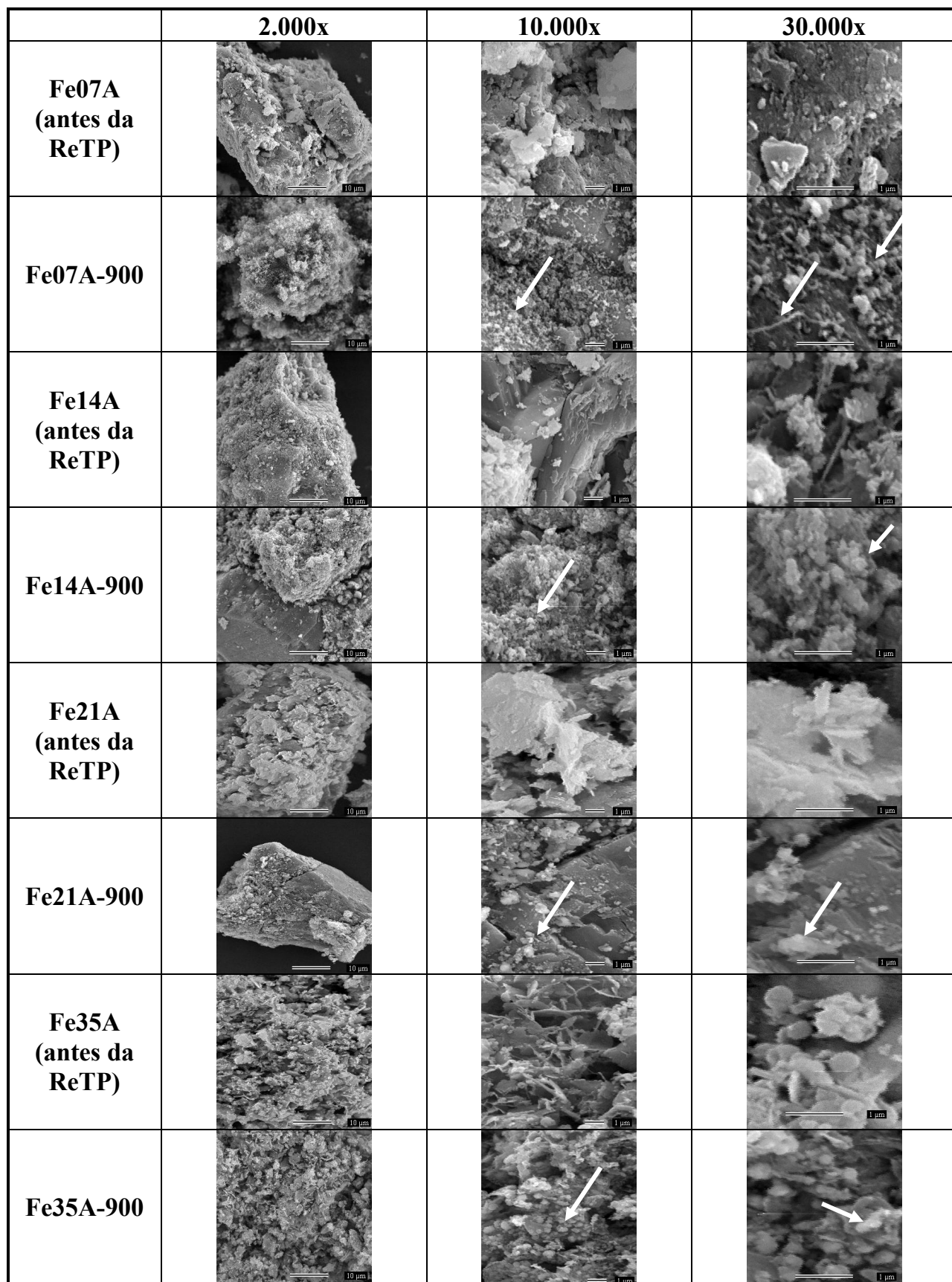


FIGURA 6.14. MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS SUPORTADAS EM ALUMINA, ANTES E APÓS RETP ATÉ 900 °C.

A **Figura 6.15** mostra os difratogramas de raio-X obtidos para a Fe35A original e submetidas à ReTP até diferentes temperaturas. Observa-se nos difratogramas que a hematita presente na Fe35A original permanece praticamente inalterada até 300 °C. Entretanto, a 400 °C ela já foi totalmente reduzida à magnetita (**Equação 5.5**).

Entre 500 e 600 °C a magnetita não sofre alteração visível, mas, por outro lado, a 700 °C toda a magnetita foi completamente reduzida a ferro metálico. Por fim, a 900 °C observa-se a presença de uma fase Fe₃C e de depósito de carbono.

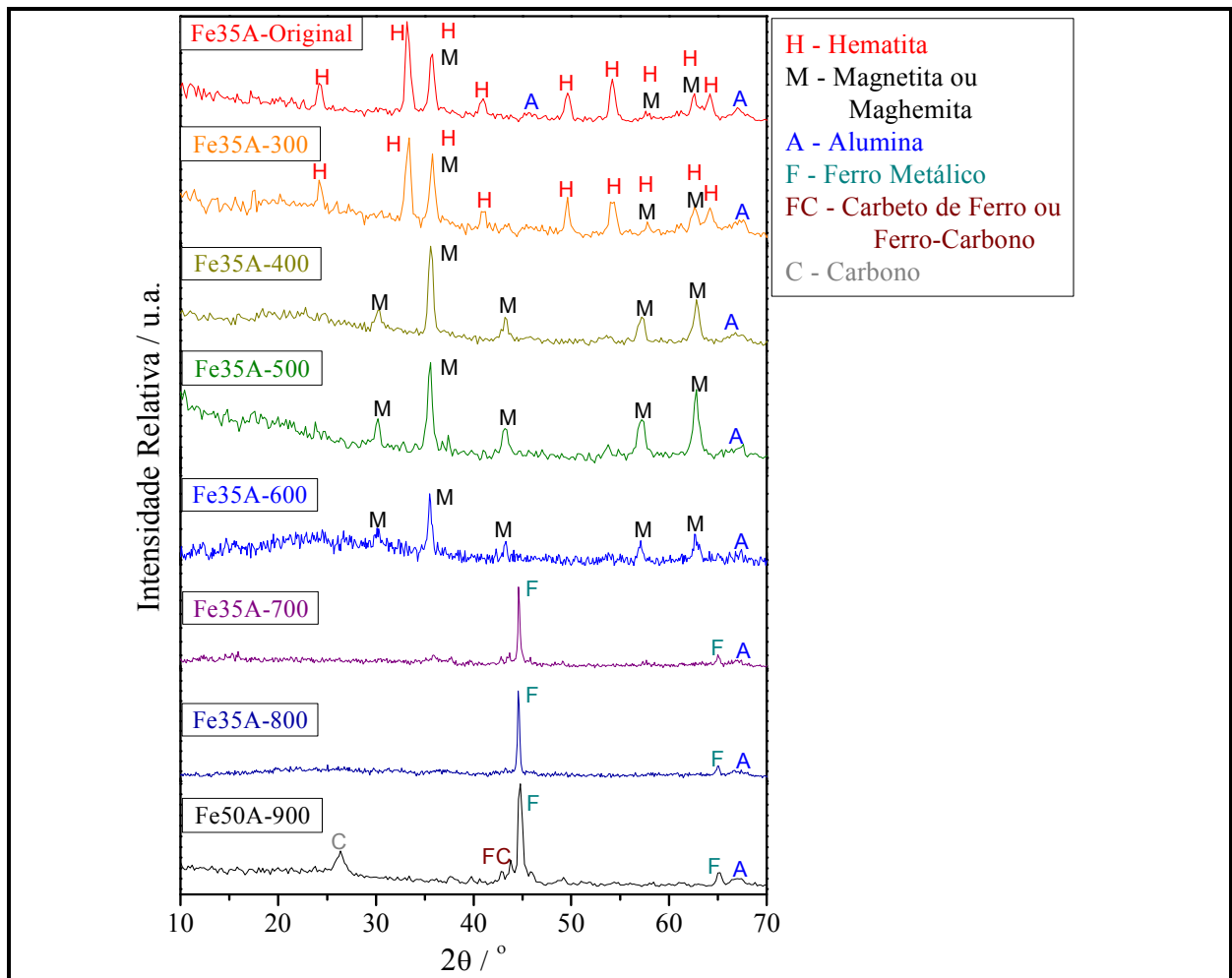


FIGURA 6.15. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA A FE35A SUBMETIDAS À RETP A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Utilizando-se a Equação de Scherrer foi possível estimar os tamanhos médios dos cristalitos das diversas fases observadas por DRX, e os resultados destes cálculos são mostrados na **Figura 6.16**.

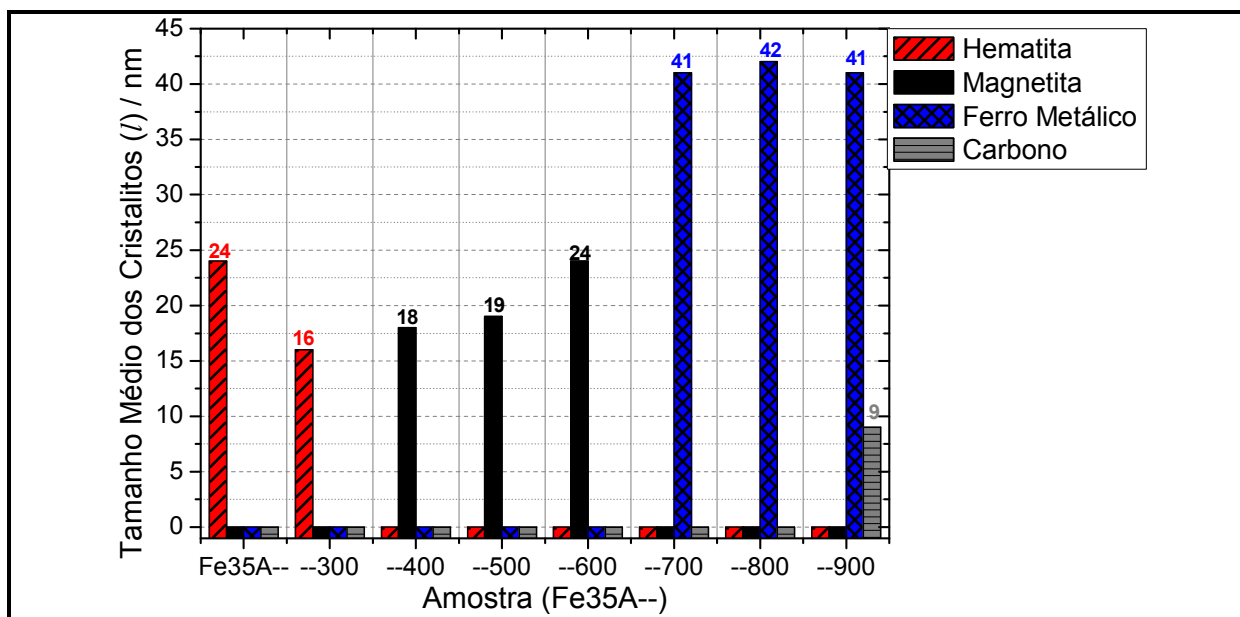


FIGURA 6.16. TAMANHOS MÉDIOS DOS CRISTALITOS DAS DIVERSAS FASES PRESENTES NO COMPÓSITO Fe35A APÓS ReTP ATÉ DIFERENTES TEMPERATURAS.

Observa-se que as partículas de hematita, originalmente com tamanho médio de 24 nm, encolhem com o aquecimento até 16 nm no Fe35A-300. A partir de Fe35A-400 não se observa mais a presença de hematita, mas sim de uma fase magnetita, com tamanho de partículas inicialmente de 18 nm, que cresce com o aumento da temperatura até 24 nm no Fe35A-600. No Fe35A-700 já não se observa mais a fase magnetita, que dá lugar a uma fase ferro com tamanho médio dos cristalitos de 41 nm.

O considerável aumento no tamanho médio das fases de ferro ao passar de magnetita para ferro metálico, à medida que ocorre um aumento da temperatura, sugere fortemente a ocorrência de sinterização destas partículas. Entre 700 e 900 °C o tamanho médio das partículas de ferro metálico permanece praticamente constante, entre 41 e 42 nm.

Por fim, a 900 °C observa-se a presença de uma fase carbono, com tamanho médio dos cristalitos de apenas 9 nm.

As amostras de Fe35A submetidas a ReTP a diferentes temperaturas também foram analisadas através de espectroscopia Mössbauer. A **Figura 6.17** mostra os espectros obtidos para estas amostras e a **Tabela 6.7** mostra os parâmetros hiperfinos calculados para tais espectros.

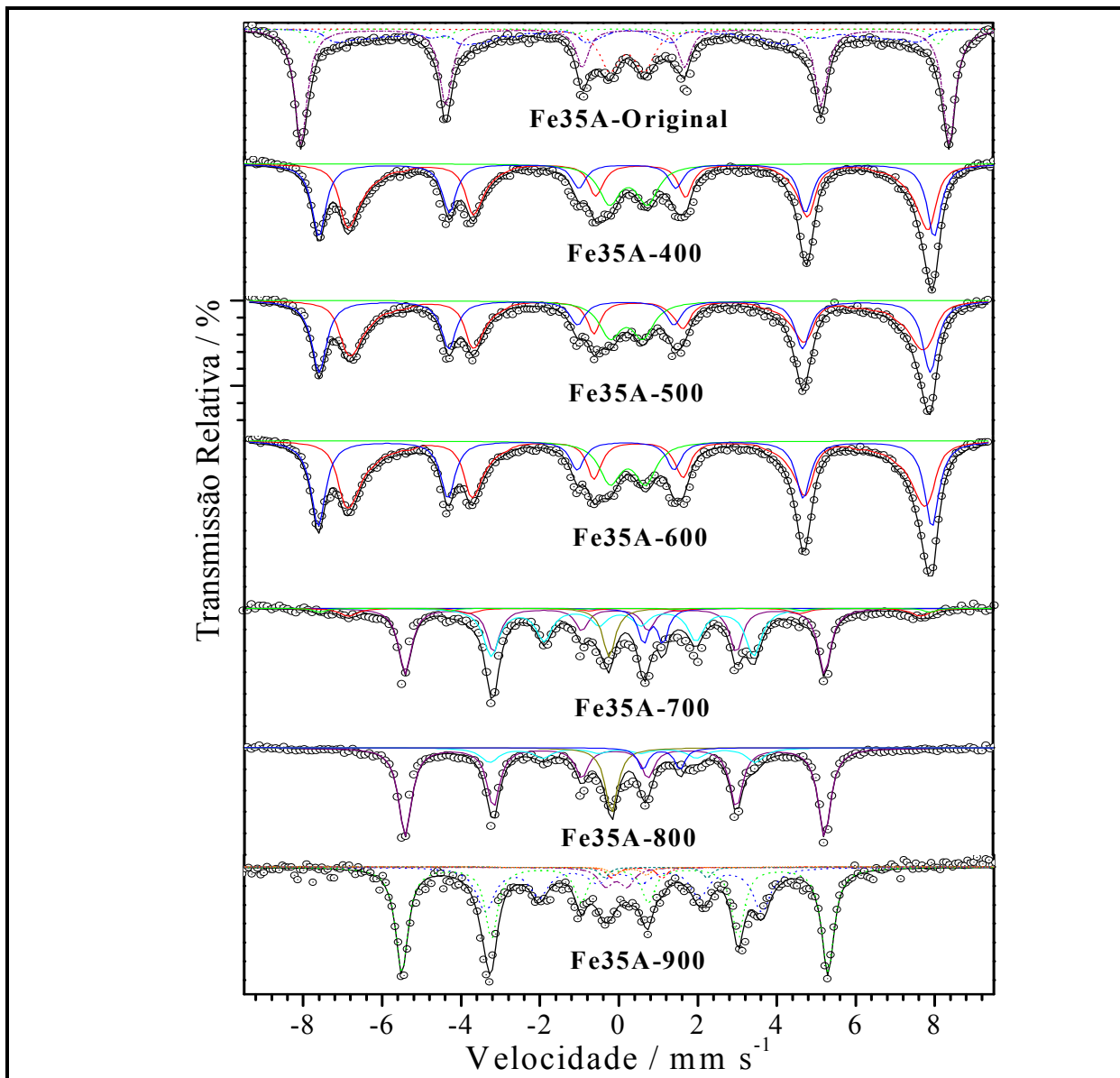


FIGURA 6.17. ESPECTROS MÖSSBAUER OBTIDOS PARA O COMPÓSITO FE35A APÓS RETP A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Observa-se pelos teores das fases de ferro (**Figura 6.18**) que a redução da hematita à magnetita ocorre em 300-400 °C, e que esta magnetita é reduzida à ferro metálico em 600-700 °C. Estes resultados confirmam o que foi observado através da difração de raios-X.

Observa-se ainda a presença das fases Fe(III) e Fe(II) superparamagnéticos, que podem ser associadas a partículas nanométricas de hematita e/ou magnetita presentes no compósito. A presença destas fases oxidadas após ReTP a temperaturas mais elevadas (acima de 400 °C) pode ser devido a re-oxidação do compósito pelo contato com o ar atmosférico após o término da reação.

TABELA 6.7. PARÂMETROS MÖSSBAUER DETERMINADOS PARA A AMOSTRA FE35A APÓS SUBMETIDA A RE TP A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Óxido de Ferro	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf} / T	AR / %
Fe35A-Original	$\langle \text{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,32	0,88		14
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	51,0	53
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,33	-0,05	45,9	27
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,29	-0,05	49,3	6
Fe35A-400	$\langle \text{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,34	0,96		15
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,68	-0,06	45,9	48
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,30	-0,02	48,4	37
Fe35A-500	$\langle \text{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,34	0,8		14
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,44	-0,05	46,1	47
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,30	-0,03	48,1	39
Fe35A-600	$\langle \text{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,37	0,90		13
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,57	-0,06	46,0	49
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,31	-0,01	48,3	38
Fe35A-700	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,60	0,04	45,1	7
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,28	-0,05	48,1	3
	Fe_{1-x}O	0,90	0,50		8
	$\alpha\text{-Fe}^{\circ}$	0,00	0,00	33,0	40
	$\gamma\text{-Fe}^{\circ}$	-0,09			7
	Fe_3C	0,17	0,06	20,4	35
Fe35A-800	Fe_{1-x}O	1,01	0,94		8
	$\alpha\text{-Fe}^{\circ}$	0,00	0,00	33,0	66
	$\gamma\text{-Fe}^{\circ}$	-0,09			12
	Fe_3C	0,17	0,06	20,2	14
Fe35A-900	$\langle \text{}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,56	1,30		2
	$\langle \text{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,04	0,50		6
	$\langle \text{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,40	0,80		2
	$\langle \text{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+} \rangle$	1,04	2,60		2
	$\alpha\text{-Fe}^0$	0,00	0,00	33,5	55
	Fe_3C	0,17	0,11	21,7	33

δ – Deslocamento Isomérico; ε – Desdobramento Quadrupolar; Δ – Deslocamento Quadrupola;
 B_{hf} – Campo Hiperfino; Γ – Largura de Linha; AR – Área Relativa; [] – Sítio Tetraédrico da Magnetita;
 { } – Sítio Octaédrico da Magnetita; < > - Superparamagnético.

Também foi observada uma fase γ -ferro a partir do Fe35A-700. Esta fase, instável a temperatura ambiente, pode ser observada se ela for estabilizada pela presença de carbono em sua estrutura, formando uma fase martensita.⁷³⁻⁷⁷ Com o aumento do teor de carbono, esta fase se converteria em cementita (Fe_3C) e outros carbeto. De fato, para o Fe35A-900 não mais se observa a fase martensita, mas apenas a fase cementita (a qual já aparece desde Fe35A-700).

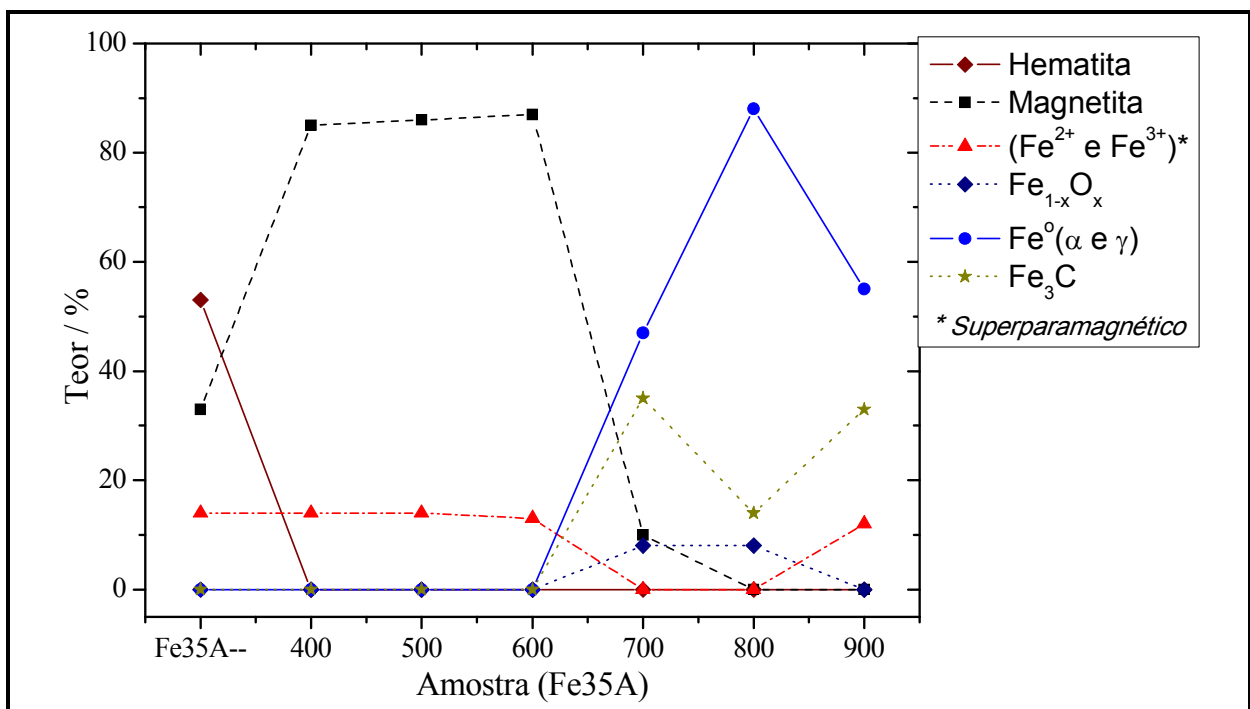


FIGURA 6.18. TEORES DAS FASES DE FERRO OBSERVADAS PARA O COMPÓSITO FE35A APÓS RETP A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Apesar da formação de depósitos de carbono somente ter sido observada pela DRX para a amostra Fe35A-900, através da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a formação de tais depósitos também para as amostra Fe35A-700 e Fe35A-800, na forma de filamentos de carbono (**Figura 6.19**).

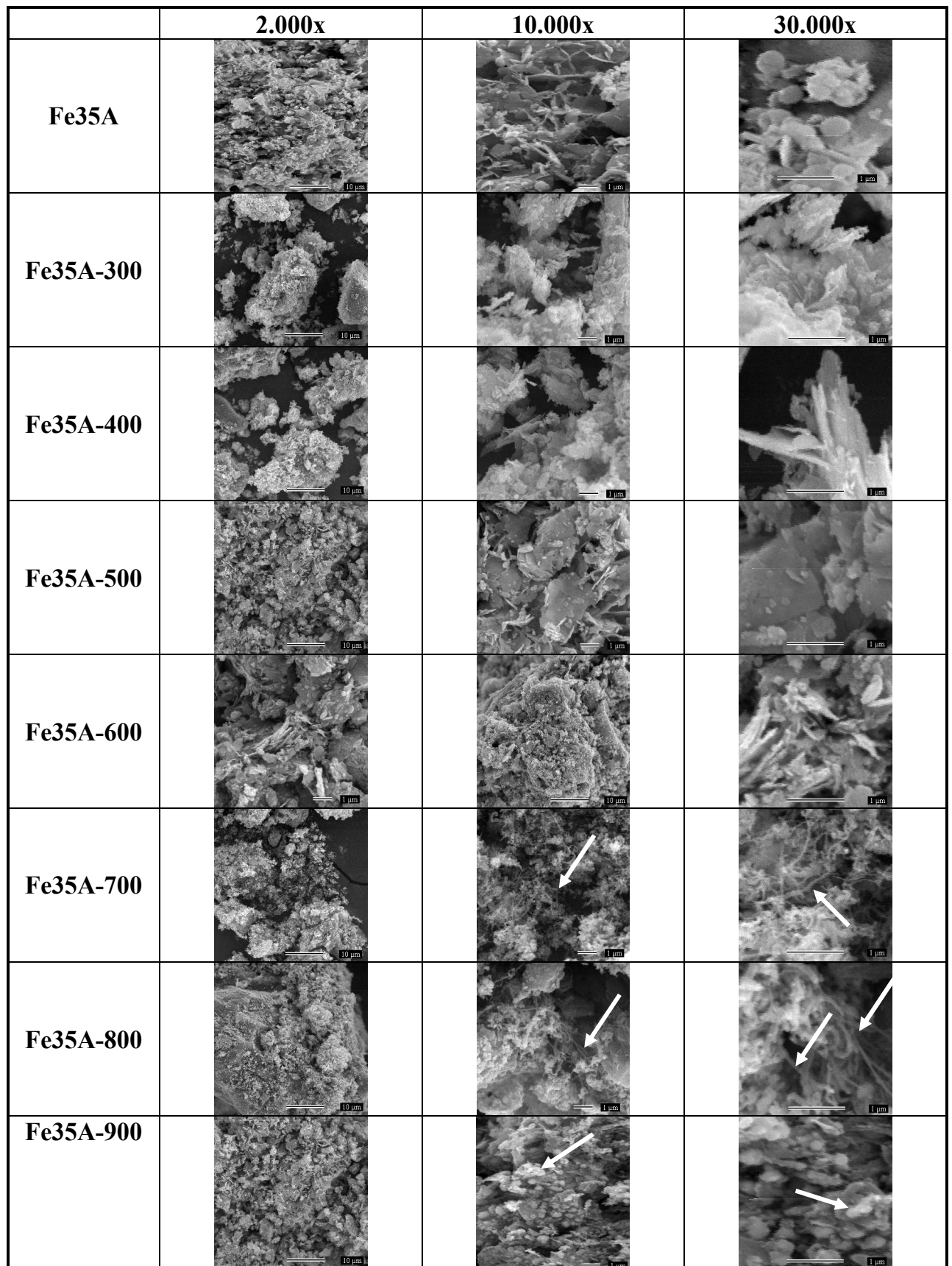


FIGURA 6.19. MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA A AMOSTRAS FE35A APÓS SUBMETIDA A RETP A DIFERENTES TEMPERATURAS

6.2.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

A **Figura 6.20** mostra as curvas de ReTP do etanol obtidas para os compósitos com diferentes teores de hematita suportada sobre alumina, comparadas com as curvas do Branco e da hematita pura.

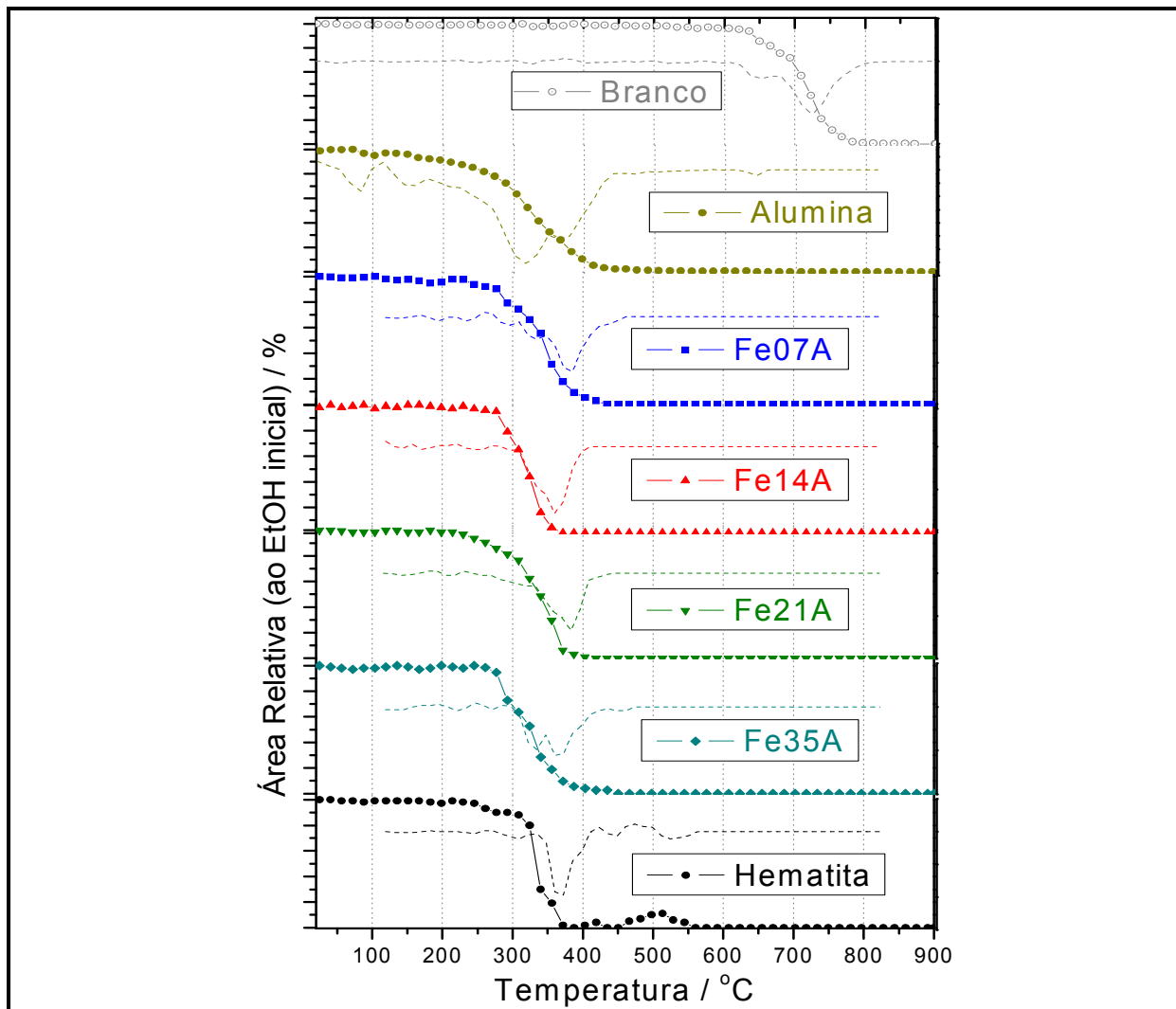


FIGURA 6.20. CURVAS DE ReTP COM ETANOL OBTIDAS PARA OS COMPÓSITOS COM DIFERENTES TEORES DE FERRO SUPORTADOS EM ALUMINA.

Observa-se que a simples presença do suporte puro já reduz consideravelmente a temperatura de início da reação do etanol (comparado com o Branco). O mesmo ocorre com as reações na presença dos compósitos. Observa-se também que o consumo do etanol ocorre em apenas uma etapa principal no caso das hematitas suportadas, diferentemente do que acontece na presença de hematita pura, para a qual

este consumo ocorre em duas etapas. Este fato sugere que as reações ocorridas nas amostras suportadas ocorrem de forma mais rápida, possivelmente devido ao menor tamanho das partículas de óxido de ferro dispersas no suporte.

Além disso, como visto, as reações na presença dos compósitos leva à formação de eteno (produto de desidratação intramolecular do etanol) e éter etílico (resultado da desidratação intermolecular do etanol), mas não forma quantidades consideráveis de acetaldeído como um dos produtos de oxidação do etanol. Este fato pode estar relacionado ao menor tamanho médio das partículas de óxido de ferro presentes nos compósitos, que facilitariam a oxidação total do etanol, reduzindo a presença de intermediários deste processo (como seria o caso do acetaldeído, por exemplo). Além disso, a presença da alumina promove a desidratação do álcool, que é uma reação competitiva com a oxidação.

A **Figura 6.21** mostra de forma resumida os processos de oxidação e desidratação do etanol em um compósito de óxido de ferro suportado em alumina.

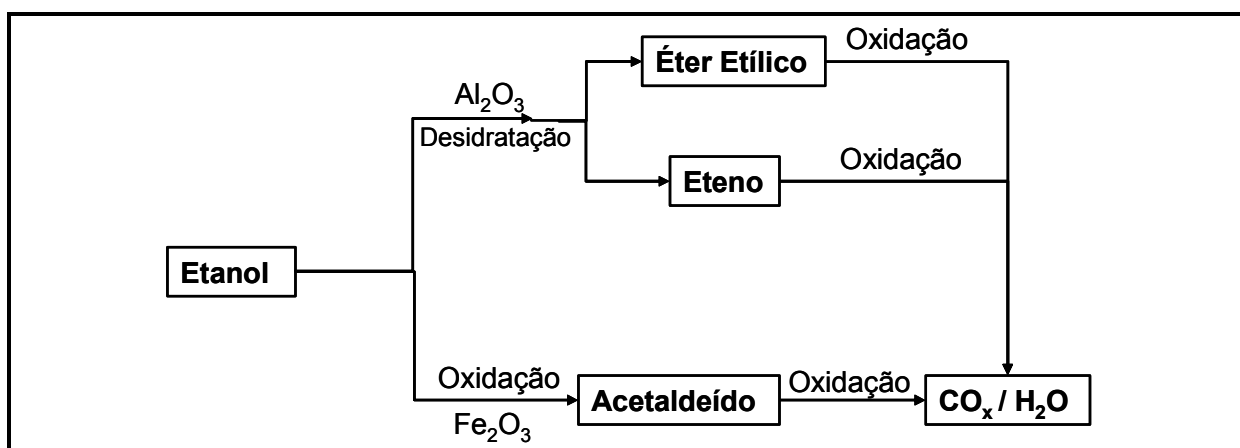


FIGURA 6.21. PROCESSOS DE DESIDRATAÇÃO E OXIDAÇÃO DO ETANOL NOS COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADO EM ALUMINA

O consumo total de etanol pelas amostras suportadas ficou entre 63 e 66%, próximo do observado para a alumina (66%) e para hematita pura (67%), sendo a Fe35A aquela que levou ao maior consumo de etanol (66%) com menor produção de eteno (15%) dentre os compósitos suportados em alumina.

A difração de raios-X e a espectroscopia Mössbauer mostraram que os compósitos sintetizados possuem fases hematita, magnetita e Fe(III)

superparamagnético, sendo este último associado a nanopartículas de hematita altamente dispersas na superfície da alumina. Após a ReTP até 900 °C com os compósitos observa-se, entretanto, houve a formação de ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}^\circ$), carvão de ferro ou martensita, e depósito de carbono em todos os compósitos, com o tamanho médio dos cristalitos da fase ferro variando entre 23 nm (Fe07A) e 41 nm (Fe35A). Pelo Mössbauer observou-se também a presença de fases Fe(III) e Fe(II) superparamagnéticos após a ReTP, possivelmente resultados da re-oxidação da amostra pelo ar atmosférico.

Por fim, através de DRX, Mössbauer e MEV foi estudada a evolução das fases presentes no compósito Fe35A durante a ReTP, observando-se que a fase hematita é gradualmente transformada. Inicialmente esta fase é reduzida a magnetita (entre 300 e 400 °C) e depois a ferro metálico (entre 600 e 800 °C). Entre 700 e 900 °C se observa também a presença de depósitos de carbono e de carvão de ferro. As reações do etanol com os óxidos de ferro suportados são as mesmas mostradas no capítulo anterior para a hematita pura.

A **Figura 6.22** associa a curva ReTP do compósito Fe35A com as diferentes fases de redução do óxido de ferro, e as reações envolvidas no processo podem ser escritas conforme mostrado na equação abaixo:

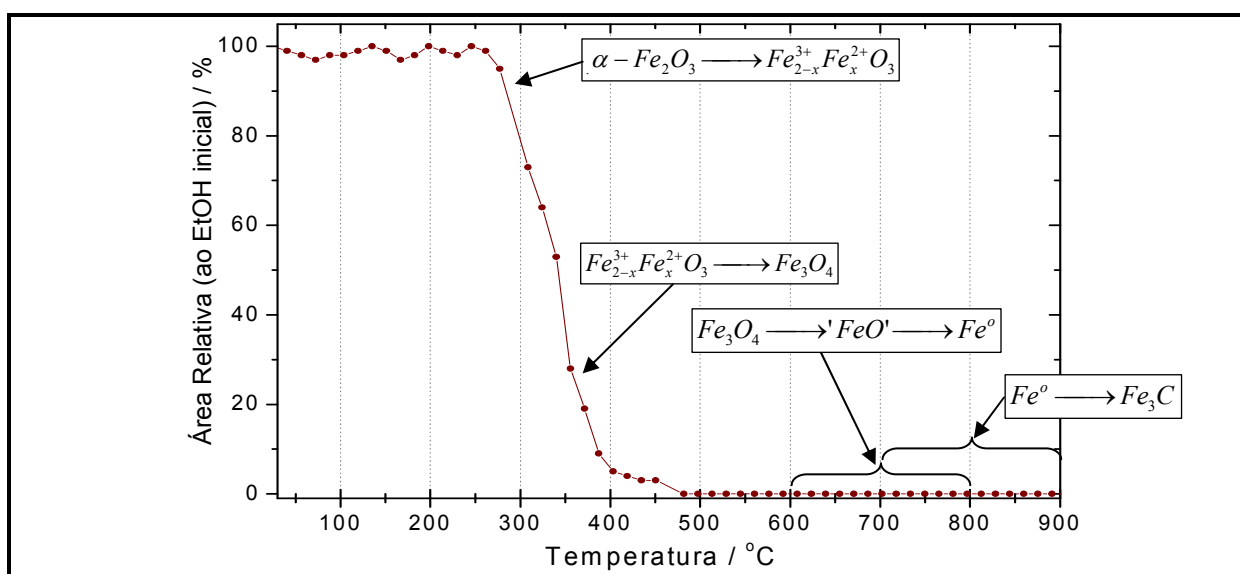
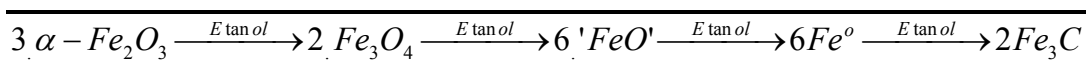


FIGURA 6.22. CONSUMO DE ETANOL EM PRESENÇA DA MAGHEMITA DURANTE A ReTP, MOSTRANDO AS REAÇÕES ENVOLVIDAS EM CADA ETAPA.

6.3. COMPÓSITO DE HEMATITA SUPORTADA EM SÍLICA

6.3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS HEMATITAS SUPORTADAS EM SÍLICA

As amostras de hematita suportada em sílica (SiO_2) foram caracterizadas por difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer, medida de área superficial BET, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura.

Difração de Raios-X

A **Figura 6.23** a seguir mostra os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras suportadas em sílica com diferentes teores calculados de hematita.

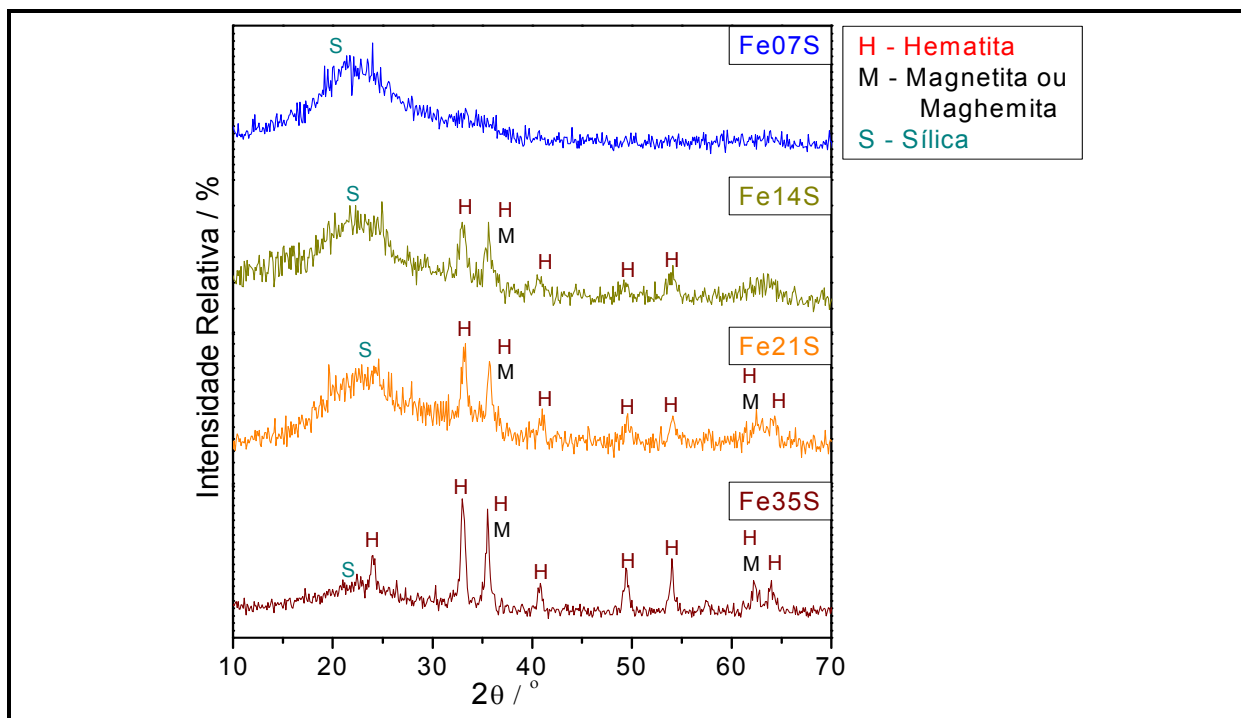


FIGURA 6.23. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS SUPORTADAS EM SÍLICA E COM DIFERENTES TEORES DE HEMATITA

Com base nas principais reflexões observadas no difratograma observou-se a presença da fase hematita para as amostras Fe14S a Fe35S. Observou-se também um pico largo, centrado em 22-24°, que pode ser atribuído a uma fase sílica pouco cristalina. As reflexões referentes ao óxido de ferro ficam mais intensas à medida que se aumenta o teor deste óxido na amostra. Além da fase hematita, algumas das

reflexões observadas também poderiam ser atribuídas a uma fase magnetita, que foi posteriormente comprovada pela espectroscopia Mössbauer.

A partir da reflexão em $2\theta = 33,1^\circ$ (atribuída apenas à hematita), e utilizando a equação de Scherrer, foram estimados semi-quantitativamente os tamanhos médios dos cristalitos de hematita presentes no compósito sintetizado, conforme mostrado na **Figura 6.24**. Observa-se que o tamanho dos cristalitos cresce com o aumento do teor de hematita suportado, indo de aproximadamente 11 nm para Fe14S até cerca de 20 nm para Fe35S, mostrando que a dispersão das partículas de hematita aumenta com a redução no teor deste óxido no compósito. Note que estes valores são também inferiores ao da hematita pura (23 nm), também indicando a dispersão das partículas de hematita.

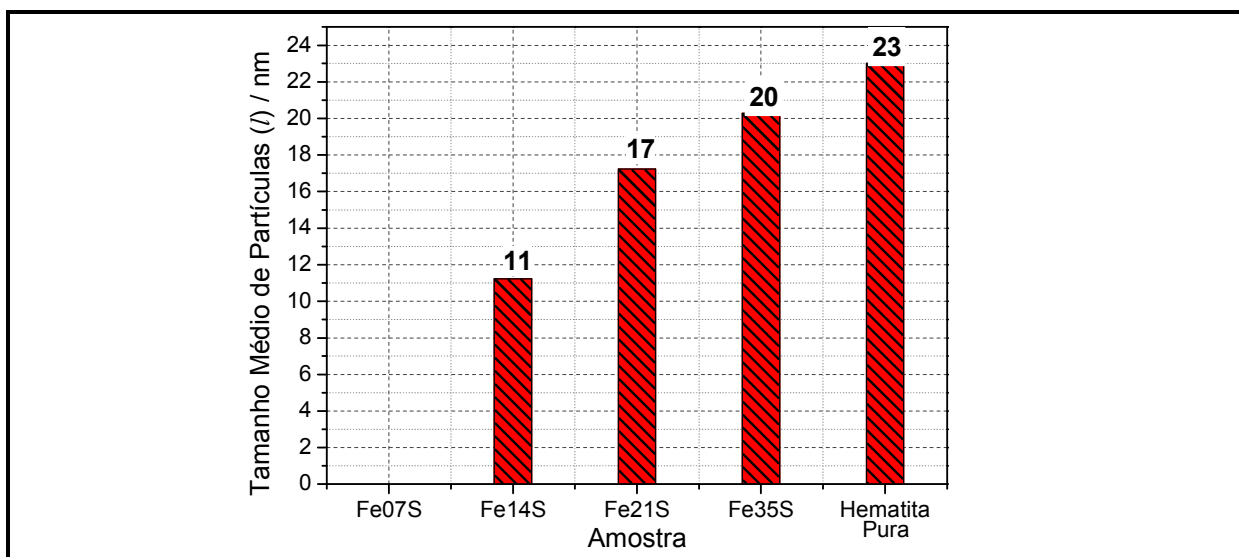


FIGURA 6.24. TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS DE HEMATITA PRESENTE NOS COMPÓSITOS SUPORTADOS EM SÍLICA

Espectroscopia Mössbauer

Além da difração de raios-X, a espectroscopia Mössbauer também foi utilizada para a caracterização das amostras de óxido de ferro suportado em sílica.

A **Figura 6.25** mostra os espectros Mössbauer obtidos para as amostras com diferentes teores de hematita suportada em sílica, e a **Tabela 6.8** mostra os parâmetros hiperfinos calculados para tais amostras.

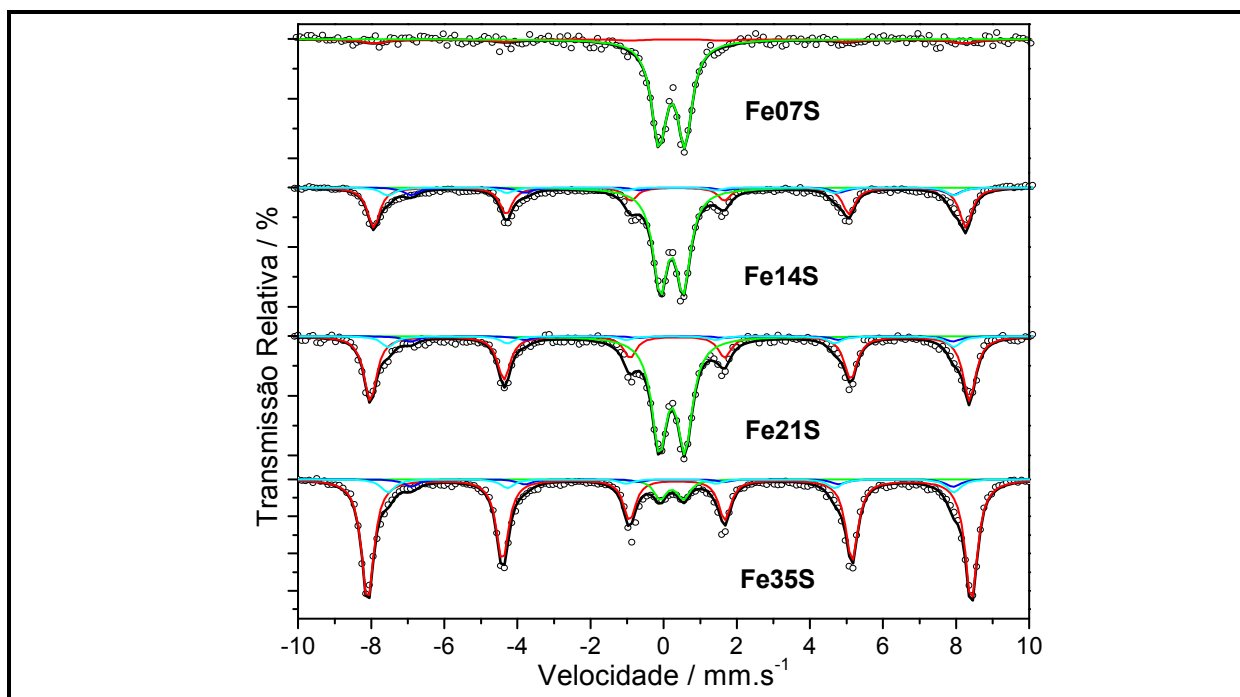


FIGURA 6.25. ESPECTROS MÖSSBAUER OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS SUPORTADAS EM SÍLICA

Os espectros Mössbauer da hematita suportada em sílica indicam, como ocorreu para as suportadas em alumina, a presença não somente da fase hematita, mas também de uma fase magnetita e uma fase Fe(III) superparamagnético situado em sítio octaédrico. A presença da fase superparamagnética pode ser atribuída às partículas de hematita altamente dispersas na superfície do suporte de sílica, como ocorreu no caso da alumina. De fato, observa-se que a porcentagem de fase superparamagnética diminui com o aumento do teor de ferro da amostra e, conseqüentemente, com o tamanho médio das partículas formadas.

Observa-se que as porcentagens da fase superparamagnética nas amostras suportadas em sílica são consideravelmente maiores do que aquelas observadas para as amostras suportadas em alumina (com exceção do Fe35S, cujo teor de ferro (III) superparamagnético é inferior àquele observado para a Fe35A). As porcentagens da fase magnetita foram menores que as observadas para a alumina, sendo que o teor máximo observado foi de 16% (para a Fe35S).

TABELA 6.8. PARÂMETROS MÖSSBAUER DETERMINADOS PARA AS AMOSTRAS COM DIFERENTES TEORES DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADOS EM SÍLICA

Óxido de Ferro	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\epsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf} / T	AR / %
Fe07S	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,33	0,70		87
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,35	-0,19	50,0	13
Fe14S	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,33	0,70		49
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,35	-0,19	50,0	35
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,60	-0,04	45,1	8
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,28	-0,05	48,1	8
Fe21S	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,33	0,69		44
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,20	50,0	44
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,60	-0,04	45,1	4
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,28	-0,05	48,1	8
Fe35S	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,33	0,65		6
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,33	-0,12	50,7	78
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,60	-0,04	46,0	6
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,30	-0,05	48,7	10
Hematita Pura	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	51,1	100

δ – Deslocamento Isomérico; ϵ – Desdobramento Quadrupolar; Δ – Deslocamento Quadrupola;
 B_{hf} – Campo Hiperfino; AR – Área Relativa; [] – Sítio Tetraédrico da Magnetita;
{ } – Sítio Octaédrico da Magnetita; < > - Superparamagnético

A **Figura 6.26** a seguir mostra a variação nas porcentagens das fases de ferro presentes com a variação no teor total de ferro da amostra (incluindo a hematita pura sintetizada na etapa anterior deste trabalho). Observa-se que, ao mesmo tempo em que ocorre a redução na porcentagem da fase Fe(III) superparamagnética, há um aumento da fase hematita presente. Isto ocorre porque com o aumento do teor total de ferro há um aumento no tamanho médio dos cristalitos, reduzindo assim a quantidade de partículas de hematita pequenas o suficiente para criar o efeito de superparamagnetismo observado.

Observa-se que não há a presença da fase magnetita na amostra Fe07S, mas ela passa a ser observada nos demais compósitos com teores entre 12 e 16%. Novamente observa-se que se trata de uma magnetita não estequiométrica (a razão entre os sítios octaédricos e tetraédricos é diferente de 2:1), havendo neste caso uma maior contribuição do sítio tetraédrico (sendo a razão de 1:1 para a Fe14S e chegando a valores próximos de 1:2 nas amostras Fe21S e Fe35S). A formação desta fase pode ser atribuída à redução de parte do ferro pelo NOx gerado durante a formação da hematita (**Equação 4.1**).

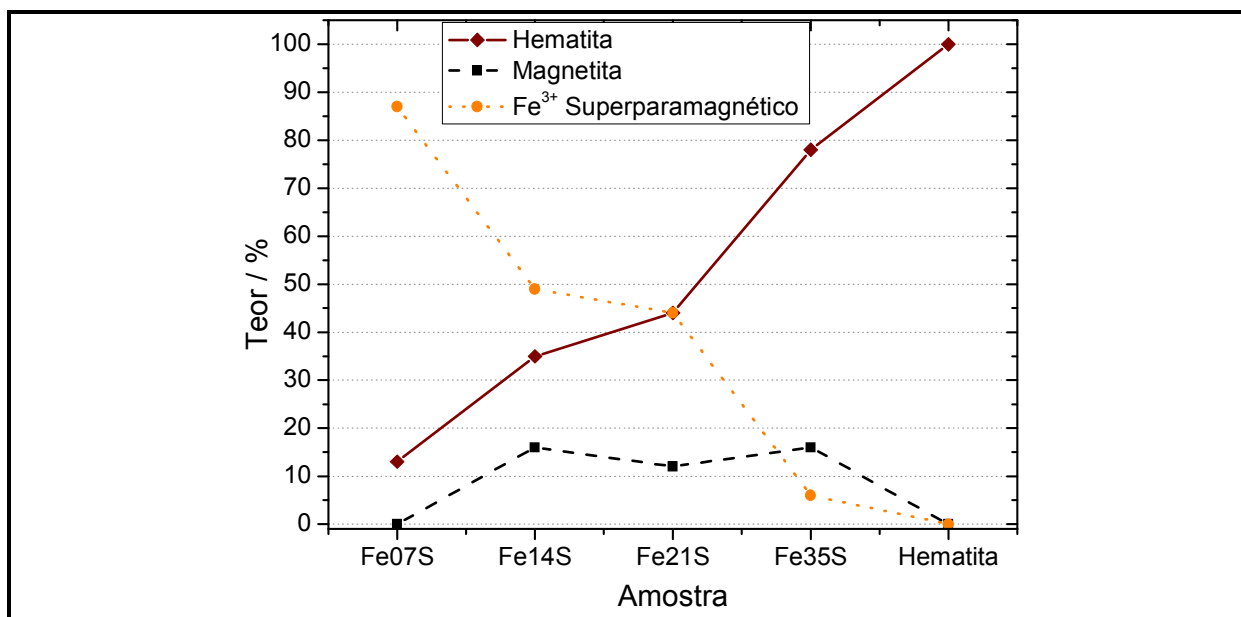


FIGURA 6.26. TEORES DAS FASES DE FERRO OBSERVADAS PARA AS AMOSTRAS SUPORTADAS EM SÍLICA E PARA A HEMATITA PURA

Área Superficial B.E.T.

As áreas superficiais das amostras de hematita suportadas em sílica são consideravelmente maiores do que aquelas observadas para as suportadas em alumina ou titânia, sendo de $301 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a Fe07S e $171 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ no caso da Fe35S. Este fato se deve a maior área superficial da própria sílica utilizada ($500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Este fato, entretanto, não reflete em um menor tamanho médio dos cristalitos no caso das amostras com maior teor de ferro (Fe35), embora o faça no caso das amostras com teores menores (Fe07 e Fe14).

6.3.2. REAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RETP) COM ETANOL DAS HEMATITAS SUPORTADAS EM SÍLICA

Os óxidos de ferro suportados em sílica também foram utilizados nos estudos de Reação à Temperatura Programada (ReTP) com etanol, utilizando as mesmas condições reacionais descritas anteriormente. Como antes, os resultados obtidos são representados através de curvas das ReTP, onde considerou-se como 100% de área relativa aquela referente ao pico cromatográfico do etanol antes do início do aquecimento, e as demais áreas foram calculadas em relação a esta área inicial.

Reações sem a presença do composto (Branco) e em presença da sílica pura

Para comparação, as curvas obtidas para o experimento branco (sem a presença de óxidos) anteriormente são rerepresentadas a seguir. Além disso, foram realizados estudos de ReTP do etanol utilizando apenas a sílica pura, para diferenciar os efeitos do suporte daqueles do óxido de ferro sobre as reações do etanol. A **Figura 6.27** mostra as curvas de ReTP obtidas para a reação utilizando o tubo de quartzo vazio e o óxido de silício puro.

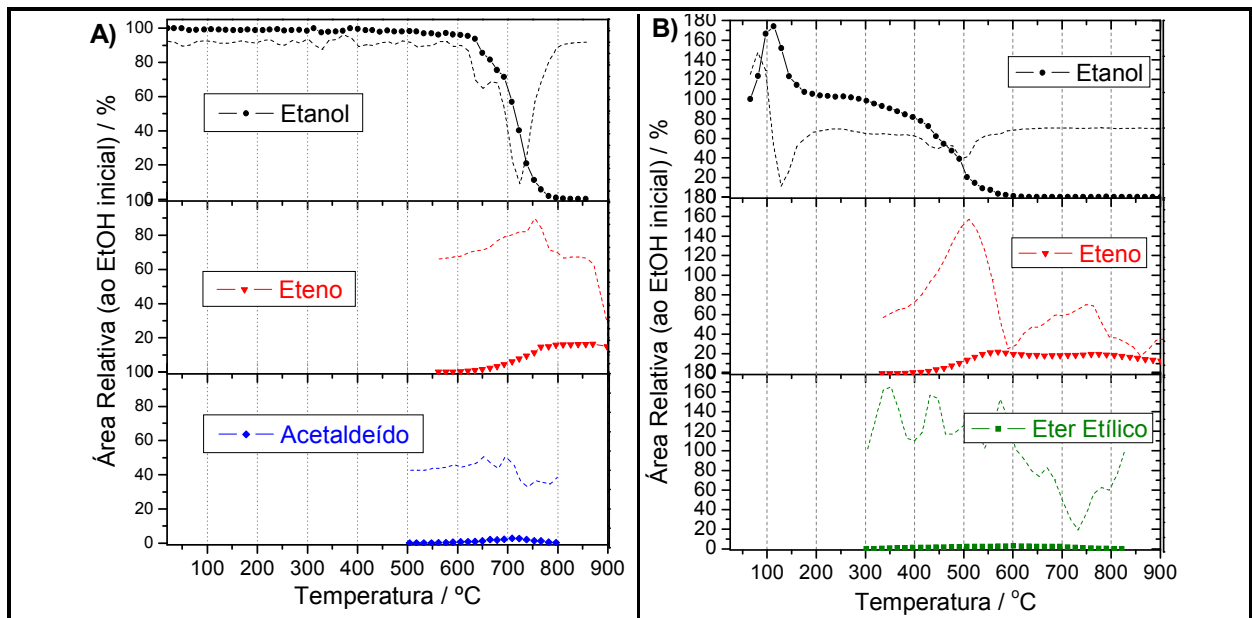


FIGURA 6.27. CURVAS RETP COM ETANOL OBTIDAS PARA O TUBO VAZIO ('BRANCO') (A) E PARA A SÍLICA PURA (B)

Observa-se uma clara diferença entre todas as curvas ReTP obtidas até o momento e aquela referente à sílica. Após o início do aquecimento há um aumento na área relativa do etanol, que chega a atingir cerca de 174% à 115 °C, voltando depois a cair, retornando à área inicial somente a partir de aproximadamente 200 °C. Considerando que a quantidade injetada de etanol permaneceu constante, este aumento pode ser atribuído a adsorção do etanol pela sílica antes do início do aquecimento, que então foi liberado a medida que a amostra era aquecida. A partir de 200 °C todo o etanol adsorvido teria sido liberado, e a temperatura elevada impediria a adsorção de mais álcool.

Entre 300 e 400 °C houve o início da reação do etanol em presença do suporte, a uma temperatura inferior àquela observada para o branco (630 °C). A taxa de consumo do álcool aumenta a partir deste ponto, até que todo o etanol injetado é consumido a partir de 650 °C. Observa-se que, ao mesmo tempo em que o etanol começa a ser consumido, há a formação de eteno e de éter etílico, ambos os produtos de desidratação do etanol. A formação do eteno, pela desidratação intramolecular do etanol (Equação 5.1) inicia-se a partir de cerca de 360 °C, atingindo um máximo de 22% a 570 °C e caindo lentamente a partir deste ponto, para 13% a 900 °C. O éter etílico, produzido pela desidratação intermolecular do etanol (Equação 6.1), começou a ser observado a partir de 300 °C, atingindo um máximo de 3% a 600°C, caindo novamente até deixar de ser observado a partir de 800 °C.

A formação de ambos os produtos de desidratação do etanol na presença da sílica pode ser atribuída à maior área superficial fornecida pelo suporte (o que aumentaria a possibilidade de interação entre moléculas de etanol) e à presença de grupos silanóis (Si–OH) ácidos na superfície da sílica (uma vez que estas reações são catalisadas por ácido). Além disso, assim como ocorreu com a alumina, a maior porosidade e área superficial da sílica poderiam ser responsáveis pela maior presença do produto de desidratação intermolecular.

Reações em presença dos compósitos hematita/silica

A **Figura 6.28** mostra as curvas ReTP obtidas para os compósitos com diferentes teores hematita suportada em sílica. Observa-se nestas curvas que há um aumento inicial na área relativa do etanol, de forma similar ao que ocorreu para a sílica pura. Este aumento atingiu um máximo de 135-140% em todas as amostras (abaixo dos 175% observados para a sílica pura), mas a temperatura onde o máximo ocorreu variou entre 75 °C (Fe14S) e 130 °C (Fe35S). Este aumento na área do etanol foi atribuído, como no caso da sílica pura, à adsorção deste álcool pelo suporte antes do início do aquecimento, e que foi liberado com o início do aquecimento.

Observa-se também que ocorre um pequeno decréscimo na área do etanol entre 150 e 250 °C, momento em que se inicia a formação de éter etílico, e que entre 260 e 300 °C o etanol começa a ser consumido mais rapidamente, atingindo uma velocidade máxima de consumo (determinada pela derivada da curva) entre 350 e 390 °C. A temperatura a partir da qual todo etanol injetado passa a ser consumido foi maior quanto menor o teor de hematita no compósito, indo de 430 °C (Fe35S) até 610 °C (Fe07), ainda abaixo da temperatura observada para a sílica pura (650 °C) e para o branco (800 °C).

Os principais produtos de reação observados na ReTP foram novamente o eteno e o éter etílico, ambos produtos de desidratação do etanol. Outros produtos também foram observados em menor quantidade. A formação destes produtos de desidratação pode ser atribuída principalmente ao efeito dos grupos ácidos superficiais do suporte, como explicado anteriormente.

Observa-se que a formação de éter etílico teve início entre 200 e 230 °C para todos os compósitos. O máximo de produção de éter etílico ficou entre 3 e 5 %, ocorrendo a temperatura entre 575 e 585 °C. Por ser um produto de desidratação intermolecular do etanol, a formação do éter (**Equação 6.1**) é catalisada pela presença de grupos ácidos, tanto do suporte quanto do próprio óxido de ferro.

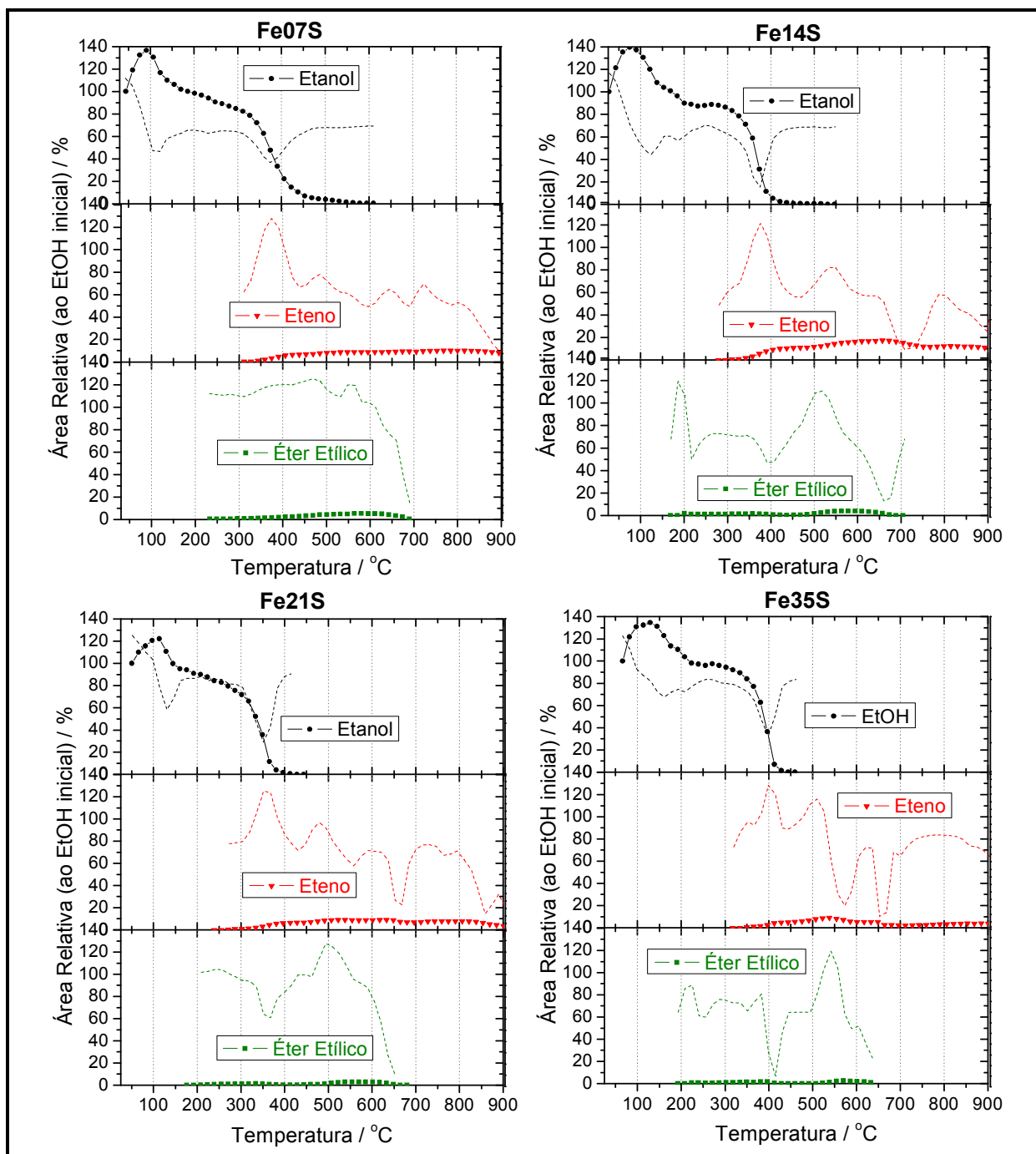


FIGURA 6.28. CURVAS RETP OBTIDAS PARA OS ÓXIDOS DE FERRO SUPORTADOS EM SÍLICA

A formação do eteno, possivelmente pela desidratação intramolecular do etanol (Equação 5.1, p.41) começou a ser observada a temperaturas ligeiramente mais elevadas do que a da produção de éter etílico, ficando entre 280 e 320 °C. O máximo de produção deste alceno foi de 4 a 10%, ocorrendo a temperaturas variadas (550-800 °C).

Os resultados obtidos para cada compósito, bem como aqueles observados para o branco, a sílica e a hematita pura são resumidos na **Tabela 6.9** a seguir.

TABELA 6.9. PRODUTOS DO ReTP COM ETANOL PARA OS COMPÓSITOS COM DIFERENTES TEORES DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADOS EM SÍLICA

Material	Consumo de Etanol (%) ^a	Eteno (%) ^{a,b}	Éter (%) ^{a,b}	Acetaldeído (%) ^{a,b}	Outros (%) ^{a,b,c}
Branco	24	3	Traços	<1	20
Sílica	49	9	1	Traços	39
Fe07S	60	6	2	Traços	52
Fe14S	62	8	1	Traços	53
Fe21S	68	5	<1	Traços	62
Fe35S	60	3	<1	Traços	56
Hematita	67	13	Traços	3	52

a- considerando todo etanol introduzido no reator desde o início do experimento;

b- considerando o mesmo fator de resposta do FID para todos os produtos;

c- Incluindo metanol, formaldeído, ácido acético, CO, CO₂, H₂O, H₂, Fe₃C, depósito de carbono, etc..

De acordo com o já observado para a hematita pura e para os compósitos de hematita suportada em alumina, pode-se associar o consumo de etanol a três fatores principais: (i) sua desidratação catalisada por grupos ácidos superficiais dos óxidos de ferro ou do próprio suporte, levando à formação de eteno e éter etílico; (ii) a oxidação do álcool pelo óxido de ferro, levando a formação, em última instância, de ferro metálico; (iii) decomposição térmica (pirólise) do etanol, levando à formação de depósito de carbono, hidrogênio e água. Como no caso do suporte de alumina, o fato de não ter sido observada uma grande formação de acetaldeído sugere que, durante a redução do ferro metálico, o etanol é oxidado mais rapidamente à CO₂ e H₂O (não detectáveis pelo FID) pelos óxidos suportados do que pela hematita pura. Isto pode ser explicado pela maior dispersão das partículas deste óxido sobre o suporte de sílica.

A caracterização das hematitas suportadas em sílica, com diferentes proporções, após a ReTP a 900 °C ainda está em andamento. Entretanto, resultados iniciais obtidos através da espectroscopia Mössbauer (**Figura 6.29** e **Tabela 6.10**) indicam que embora haja a redução da fase hematita presente nos compósitos antes da ReTP, apenas para as amostras Fe21S e Fe35S houve a formação de ferro metálico (α -Fe).

Observou-se pela espectroscopia Mössbauer que as amostras Fe07S e Fe14S apresentam apenas duas fases de ferro. A primeira delas foi atribuída a Fe(III) superparamagnético, possivelmente formado pela re-oxidação do ferro pelo contato da

amostra com o ar atmosférico. Observa-se que o teor desta fase decai com o aumento do teor de ferro no compósito, de 28% na Fe07S para 10% na Fe35S.

Uma segunda fase observada pode ser atribuída a presença de faiárita (Fe_2SiO_4).¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ A porcentagem relativa desta fase de ferro foi maior nos compósitos com menor teor total de ferro (Fe07S e Fe14S), decaindo consideravelmente no caso dos compósitos com maior teor de ferro (Fe21S e Fe35S). A presença de uma fase Fe-Si indica que ocorreu uma reação entre as fases de ferro e o suporte, levando à estabilização do ferro (II), e impedindo, assim, a formação de ferro metálico.

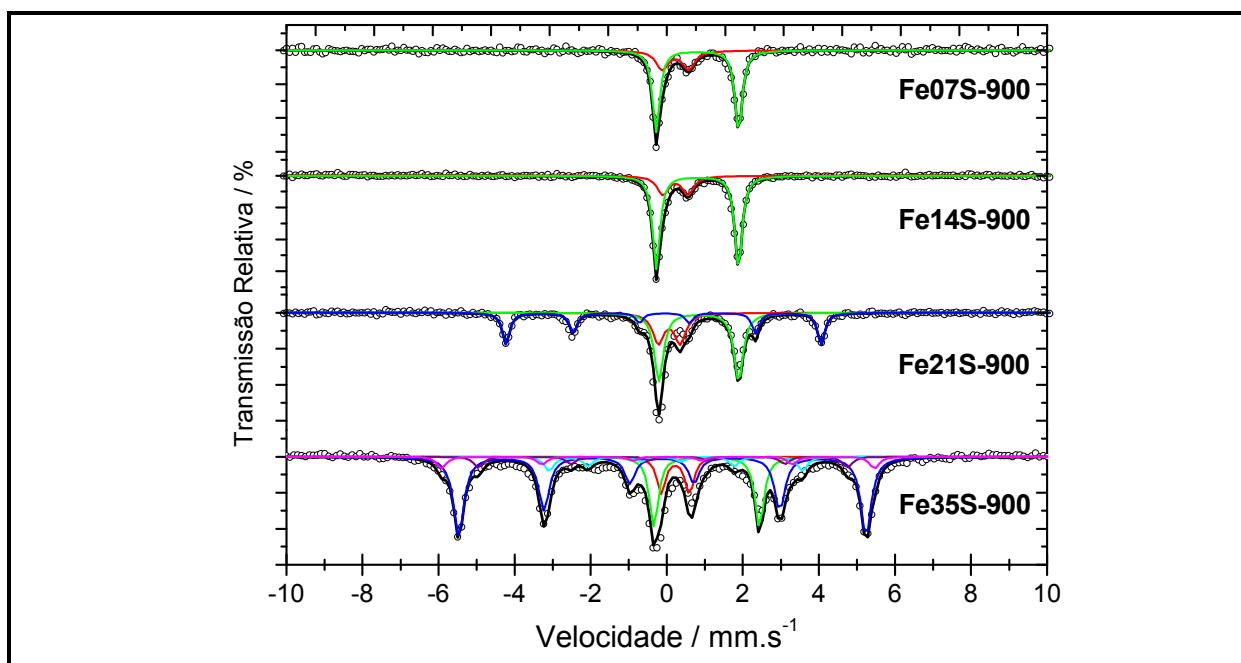


FIGURA 6.29. ESPECTROS MÖSSBAUER OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS SUPORTADAS EM SÍLICA APÓS RETP A 900°C

Para as amostras Fe21S e Fe35S observou-se, além das fases acima, a presença da fase ferro metálico, cujo teor foi de 32% para a Fe21S-900, chegando a 50% na Fe35S-900. Por fim, o compósito Fe35S-900 apresentou também fases de ferro ricas em carbono, como Fe_3C (cementita), com um teor de aproximadamente de 21% do total das fases de ferro presentes.

A Tabela 6.10 mostra os parâmetros hiperfinos calculados para as amostras suportadas em sílica, enquanto a Figura 6.30 mostra graficamente os teores relativos

das fases de ferro observadas pela espectroscopia Mössbauer. Os dados referentes à hematita pura também são mostrados para comparação.

TABELA 6.10. PARÂMETROS MÖSSBAUER DETERMINADOS PARA AS AMOSTRAS COM DIFERENTES TEORES DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADOS EM SÍLICA APÓS RETP A 900°C

Óxido de Ferro	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf} / T	AR / %
Fe07S-900	$\langle \text{VI} \text{Fe}^{3+} \rangle$	0,45	0,92		28
	Fe_2SiO_4	1,16	2,77		72
Fe14S-900	$\langle \text{VI} \text{Fe}^{3+} \rangle$	0,46	0,92		24
	Fe_2SiO_4	1,16	2,77		76
Fe21S-900	$\langle \text{VI} \text{Fe}^{3+} \rangle$	0,24	0,72		23
	Fe_2SiO_4	1,22	2,67		44
	$\alpha\text{-Fe}$	0,03	0,00	33,4	32
Fe35S-900	$\langle \text{VI} \text{Fe}^{3+} \rangle$	0,34	0,72		10
	Fe_2SiO_4	1,16	2,77		19
	$\alpha\text{-Fe}$	0,01	0,05	33,4	50
	Fe_3C	0,16	0,36	20,7	8
	'Fe-C' (1)	0,24	-0,41	30,2	6
	'Fe-C' (2)	0,06	-0,26	35,3	7
Hematita-900	$\alpha\text{-Fe}$	0,01	0,00	33,0	85
	Fe_3C	0,17	-0,03	20,8	15

δ – Deslocamento Isomérico; ε – Desdobramento Quadrupolar; Δ – Deslocamento Quadrupola;
 B_{hf} – Campo Hiperfino; AR – Área Relativa; [] – Sítio Tetraédrico da Magnetita;
 {} – Sítio Octaédrico da Magnetita; < > - Superparamagnético

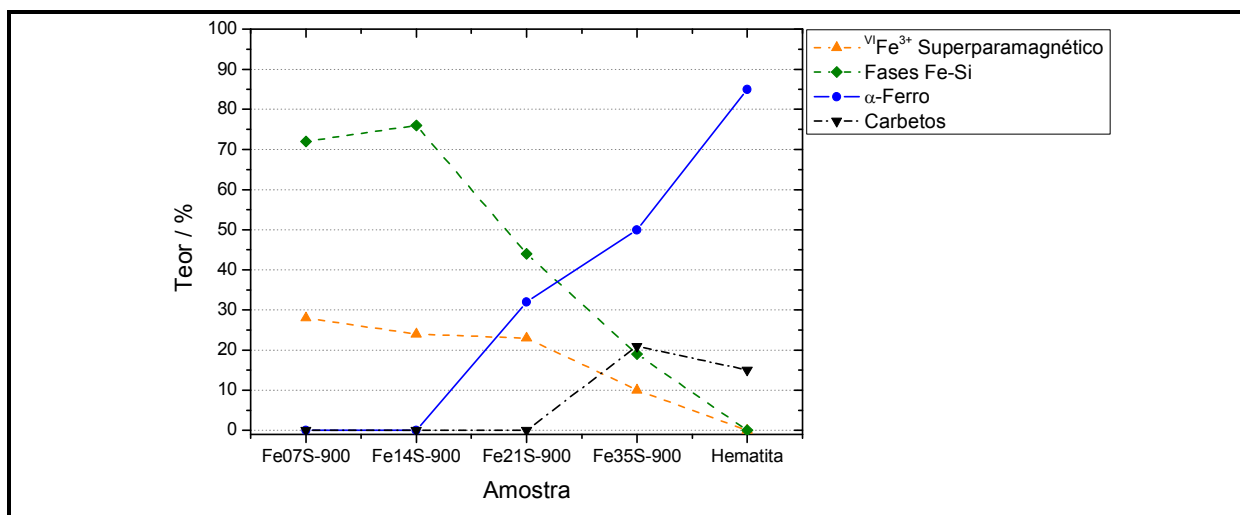


FIGURA 6.30. TEORES DAS FASES DE FERRO OBSERVADAS PARA AS AMOSTRAS SUPOSTADAS EM SÍLICA E PARA A HEMATITA PURA APÓS RETP A 900°C

Observa-se pela **Figura 6.30** que o aumento do teor de ferro metálico cresce com o aumento do teor total de ferro no composto, ao mesmo tempo em que ocorre uma redução das fases Fe(III) superparamagnético e Fe_2SiO_4 , bem como o surgimento de fases ricas em carbono.

6.3.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

A **Figura 6.31** mostra as curvas de ReTP do etanol obtidas para os compósitos com diferentes teores de hematita suportada sobre sílica, comparadas com as curvas do Branco e da hematita pura.

Observa-se que, assim como ocorreu com os compósitos com alumina, a simples presença do suporte puro já reduz consideravelmente a temperatura de início da reação térmica do etanol (comparado com o branco), o mesmo ocorrendo com as reações na presença dos compósitos. Entretanto, diferentemente dos casos anteriores, observa-se que ocorre um aumento na área relativa do etanol após o início do aquecimento. Este fato foi atribuído à adsorção de etanol pelo suporte antes do início da reação, e que este seria desorvido após iniciado o aquecimento. Uma vez que todo etanol tenha sido liberado, sua área relativa volta ao valor inicial.

As reações na presença dos compósitos levam à formação principalmente de eteno (produto de desidratação intramolecular do etanol) e éter etílico (resultado da desidratação intermolecular do etanol), mas não forma quantidades consideráveis de acetaldeído como um dos produtos de oxidação do etanol (o que ocorre no caso da hematita pura). Este fato, como no caso da alumina, sugere que as reações ocorridas na amostras suportadas em sílica ocorrem de forma mais rápida, possivelmente devido à maior dispersão das partículas de óxido de ferro no suporte ou a uma competição entre a oxidação do etanol e sua desidratação. Além disso, como visto pelo Mössbauer, parte do ferro presente nas amostras é estabilizada, como ferro (II), na forma de compostos de ferro e silício, o que também reduziria a quantidade de produtos de oxidação produzidos durante a ReTP.

O consumo total de etanol pelas amostras suportadas ficou entre 60 e 68%, próximo dos valores observados no caso dos compósitos com alumina (63-66%) e para hematita pura (67%), sendo a Fe21S aquela que levou ao maior consumo de etanol. A formação de eteno pelos compósitos com sílica (3-8%) também foi menor do que aquele observado para os compósitos com alumina ou para a hematita pura (10-18%),

mas a produção de éter foi um pouco maior (1-2%). A formação de outros produtos de reação (como metanol, formaldeído, etc.) também foi maior no caso dos compósitos com sílica (52-62%).

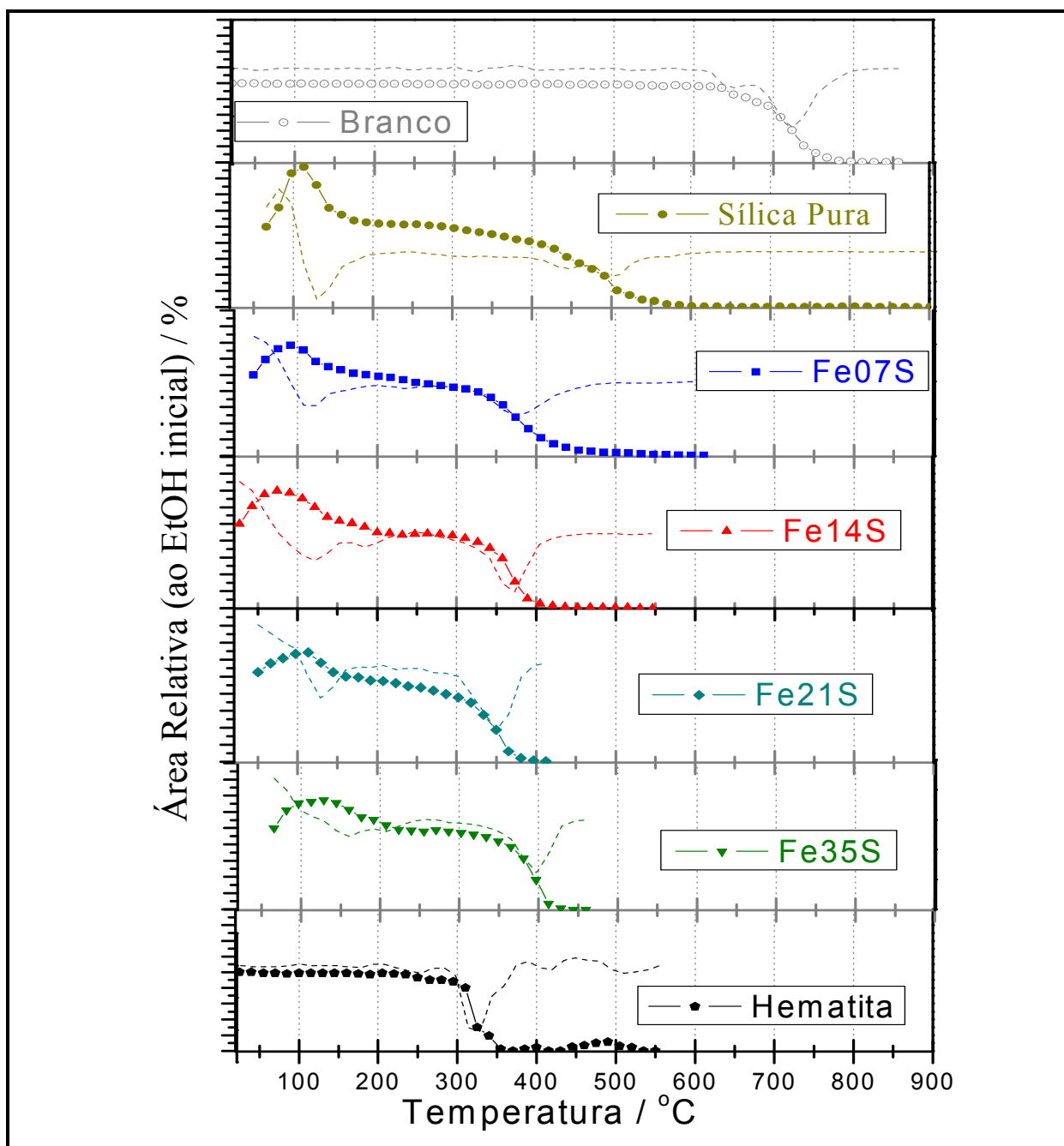


FIGURA 6.31. CURVAS DE RETP COM ETANOL OBTIDAS PARA OS COMPÓSITOS COM DIFERENTES TEORES DE FERRO SUPORTADOS EM SÍLICA

A difração de raios-X e a espectroscopia Mössbauer mostraram que os compósitos sintetizados possuem apenas fases hematita, Fe(III) superparamagnético e sílica amorfa. No caso da amostra Fe07S, não foi possível observar a fase hematita pela DRX, mas a espectroscopia Mössbauer indicou sua presença. A fase superparamagnética pode ser associada à hematita altamente dispersa na superfície da sílica. O tamanho das partículas da fase hematita, calculado com base na equação de Scherrer, ficou entre 11 e 20 nm, menores do que aqueles obtidos para os compósitos com alumina.

Após a ReTP até 900°C, a espectroscopia Mössbauer mostrou que houve formação de ferro metálico apenas para os compósitos Fe21S e Fe35S, sendo que neste último também foi observada a formação de fases de ferro com carbono (como carbetos de ferro). Para todas as amostras, entretanto, observou-se a formação da fase faialita (Fe_2SiO_4), indicando que o suporte de sílica não é totalmente estável na presença de óxido de ferro nas condições da ReTP. Pelo Mössbauer observou-se também a presença de fases Fe(III) superparamagnéticos após a ReTP, possivelmente resultados da re-oxidação da amostra pelo ar atmosférico. Também foi observado que houve a formação de depósito de carbono sobre os compósitos após ReTP.

6.4. COMPÓSITOS DE HEMATITA SUPORTADA EM DIÓXIDO DE TITÂNIO

Os compósitos de hematita suportada em dióxido de titânio foram sintetizados de maneira similar àqueles suportados em alumina e sílica. As amostras foram caracterizadas por DRX, Mössbauer e B.E.T..

Difração de Raios-X

A **Figura 6.32** a seguir mostra os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras suportadas em titânia com diferentes teores de ferro.

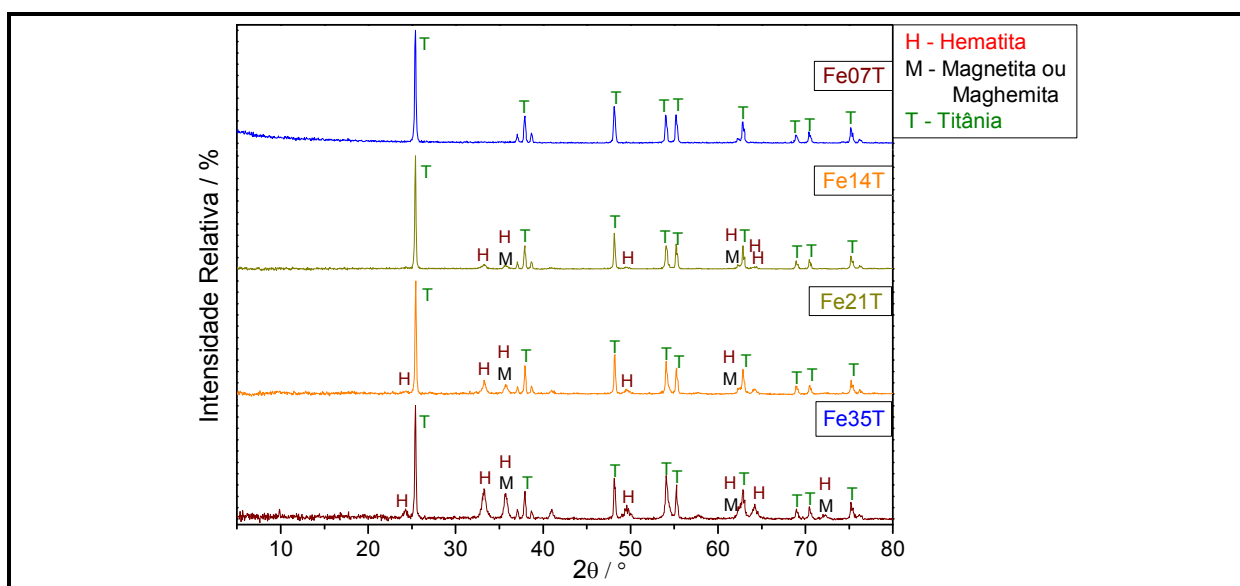


FIGURA 6.32. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS SUPORTADAS EM TITÂNIA E COM DIFERENTES TEORES DE HEMATITA

As principais reflexões observadas (resumidas na **Tabela 6.11**) mostram a presença da fase hematita a partir do teor de ferro de 14%. O fato de não ter sido observada tal fase na Fe07T deve-se, possivelmente, ao fato das partículas de hematita nesta amostra possuírem dimensões muito reduzida (o que foi confirmado por Mössbauer). Além disso, foram observados reflexões devido ao suporte. Como esperado, observa-se um aumento gradual da intensidade relativa das reflexões referentes ao óxido de ferro, a medida que se aumenta o teor de ferro no compósito.

TABELA 6.11. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR DRX PARA AS AMOSTRAS DE HEMATITA SUPORTADAS E NÃO SUPORTADA

Amostra	Fases Observadas	Tamanho dos Cristalitos / nm	Nº da Ficha PDF
Fe07T	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	---	1-1053
	TiO_2 (anatásio)	52	2-387
Fe14T	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	16	1-1053
	TiO_2 (anatásio)	50	2-387
Fe21T	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	21	1-1053
	TiO_2 (anatásio)	51	2-387
Fe35T	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	20	1-1053
	TiO_2 (anatásio)	52	2-387
Hematita Pura	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	23	1-1053

* Fonte de Radiação: Cobre ($K\alpha = 0,154$ nm), exceto para a hematita pura, para qual foi utilizada uma fonte de Cobalto ($K\alpha = 0,179$ nm)

A partir da reflexão em $2\theta = 33,4^\circ$ (atribuída apenas à hematita), e utilizando a equação de Scherrer, foram estimados semi-quantitativamente os tamanhos médios dos cristalitos de hematita presentes no compósito sintetizado. Observa-se que não há grande variação do tamanho dos cristalitos nas amostras com maior teor de ferro (Fe21T e Fe35T) em relação à hematita pura. Já para a amostra Fe14T observa-se uma redução considerável nesta dimensão (16 nm). Não foram observadas reflexões devido ao óxido de ferro no caso da amostra Fe07T, possivelmente devido a grande dispersão e pequeno tamanho dos cristalitos.

Estes resultados indicam que a dispersão das partículas de óxido de ferro é maior para as amostras com menor teor deste óxido. Comparando com a hematita não suportada ($l = 23$ nm), observa-se que houve uma ligeira redução no tamanho médio dos cristalitos para as amostras suportadas.

Espectroscopia Mössbauer

Além da difração de raios-X, a espectroscopia Mössbauer também foi utilizada para a caracterização das amostras de óxido de ferro suportado em titânia.

A **Figura 6.33** mostra os espectros Mössbauer obtidos para as amostras com diferentes teores de hematita suportada em óxido de titânio, e a **Tabela 6.12** mostra os parâmetros hiperfinos calculados para tais amostras.

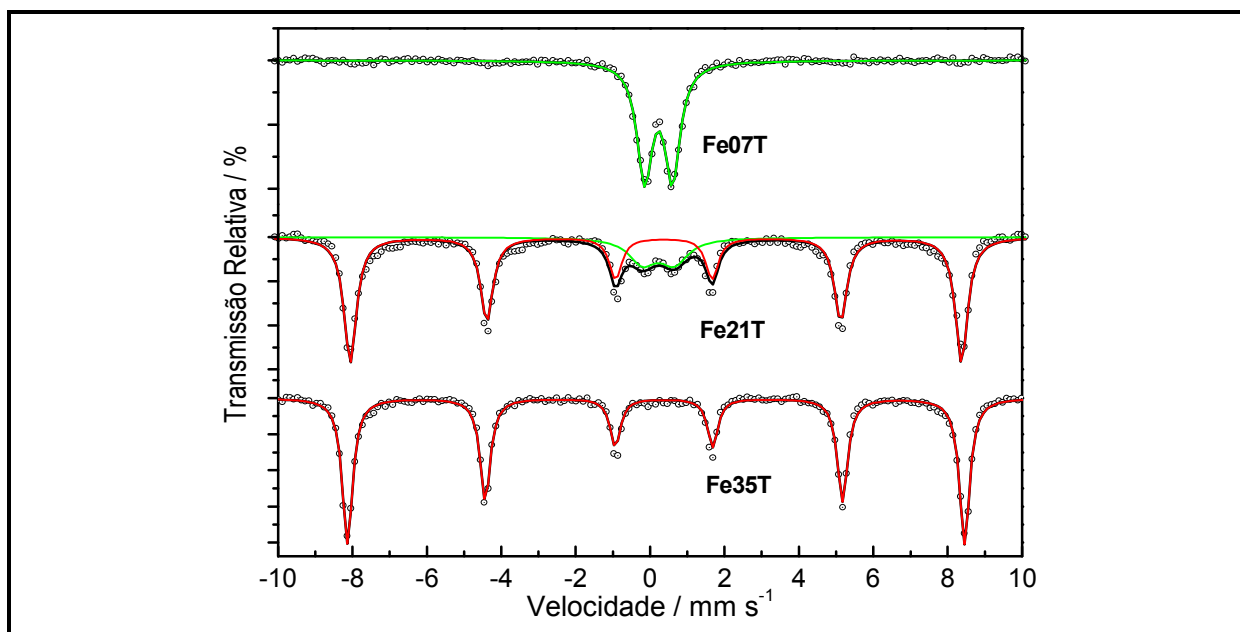


FIGURA 6.33. ESPECTROS MÖSSBAUER OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS SUPOSTADAS EM TITÂNIA

Os espectros Mössbauer da hematita suportada em titânia mostram a presença, além da fase hematita, uma fase Fe(III) superparamagnético situado em sítio octaédrico. A presença da fase superparamagnética pode ser atribuída às partículas de hematita altamente dispersas na superfície do suporte de sílica, como ocorreu no caso da alumina. De fato, observa-se que a porcentagem de fase superparamagnética diminui com o aumento do teor de ferro da amostra e, conseqüentemente, com o tamanho médio das partículas formadas. Assim, enquanto a amostra Fe07T apresenta somente a fase superparamagnética, a Fe35T já não apresenta tal fase.

TABELA 6.12. PARÂMETROS MÖSSBAUER DETERMINADOS PARA AS AMOSTRAS COM DIFERENTES TEORES DE ÓXIDO DE FERRO SUPOSTADOS EM TITÂNIA

Óxido de Ferro	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\epsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf} / T	AR / %
Fe07T	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,34	0,74	---	100
Fe21S	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,34	0,74	---	18
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,35	-0,21	51,4	82
Fe35S	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,21	51,3	44
Hematita Pura	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	51,1	100

δ – Deslocamento Isomérico; ϵ – Desdobramento Quadrupolar; Δ – Deslocamento Quadrupola;
 B_{hf} – Campo Hiperfino; AR – Área Relativa; $\langle \rangle$ - Superparamagnético

A **Figura 6.34** a seguir mostra a variação nas porcentagens das fases de ferro presentes com a variação no teor total de ferro da amostra. Observa-se que ao mesmo tempo em que ocorre a redução na porcentagem da fase superparamagnética, há um aumento da fase hematita presente. Isto ocorre porque com o aumento do teor total de ferro há um aumento no tamanho médio dos cristalitos, reduzindo assim a quantidade de partículas de hematita pequenas o suficiente para criar o efeito de superparamagnetismo observado.

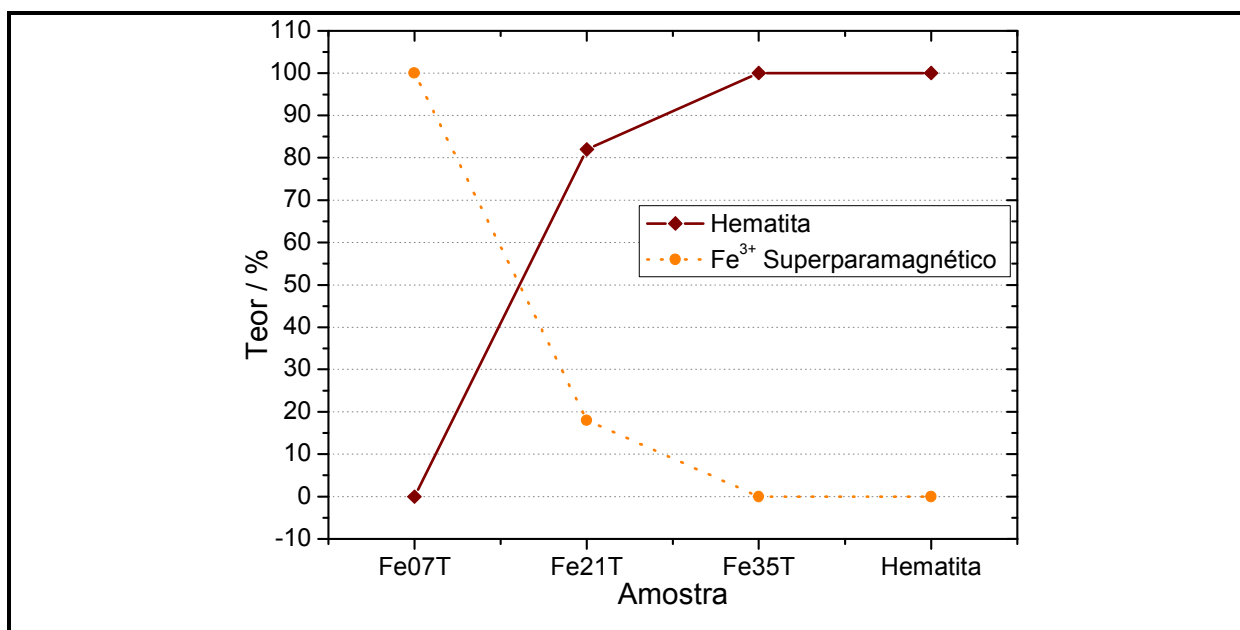


FIGURA 6.34. TEORES DAS FASES DE FERRO OBSERVADAS PARA AS AMOSTRAS SUPORTADAS EM TITÂNIA E PARA A HEMATITA PURA

6.4.1. REAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RETP) COM ETANOL DAS HEMATITAS SUPORTADOS EM ÓXIDO DE TITÂNIO

As Reação à Temperatura Programada (ReTP) com etanol, até 900 °C, utilizando os compósitos suportados em dióxido de titânio foram realizadas de maneira similar ao que foi feito anteriormente com os compósitos com alumina e sílica e para os óxidos puros.

Reações sem a presença do compósito (Branco) e em presença de TiO_2 puro

As curvas obtidas para as ReTP sem a presença de compósito (Experimento Branco) e contendo apenas dióxido de titânio puro são mostradas na **Figura 6.35**.

Observa-se pelas curvas ReTP do TiO_2 que a partir de $350^\circ C$ o consumo do etanol aumenta consideravelmente, até atingir um máximo de 93% de consumo (7% de etanol remanescente) a $550^\circ C$. Pela derivada da curva pode-se observar que este consumo é, na verdade, formado por diversas etapas, sendo que a velocidade de consumo foi máxima durante a primeira destas etapas, à $430^\circ C$.

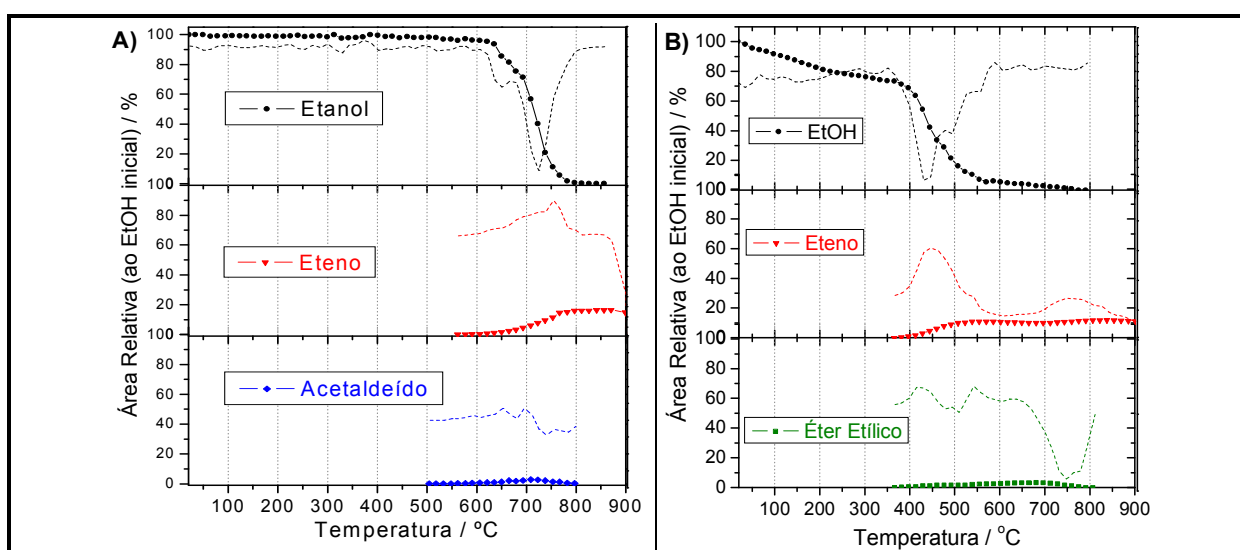


FIGURA 6.35. CURVAS RETP COM ETANOL OBTIDAS PARA O TUBO VAZIO ('BRANCO') (A) E PARA O DIÓXIDO DE TITÂNIO PURO (B)

Juntamente com o aumento do consumo de etanol, a partir de $350^\circ C$, começa a ser observada a formação de produtos de reação do álcool. Os principais produtos observados foram, como no caso dos compósitos com sílica e alumina, os produtos de desidratação do etanol: o eteno (**Equação 5.1**) e o éter etílico (**Equação 6.1**). O eteno começa a ser formado a partir de $360^\circ C$, atingindo um máximo de produção de 10-11%, que mantêm até o final da ReTP ($900^\circ C$). Já o éter etílico, que também começou a ser formado a partir de $360^\circ C$, atinge um máximo de produção de apenas 3% (a $680^\circ C$), quando então sua formação começa a diminuir, até aproximadamente $790^\circ C$, quando não é mais observada. A formação destes produtos de desidratação do etanol pode ser associada a um efeito de adsorção devido a uma maior área superficial do dióxido de titânio, ou a presença de sítios ácidos.

Reações em presença dos compósitos hematita/dióxido de titânio

A **Figura 6.36** mostra as curvas ReTP obtidas para os compósitos com diferentes teores de hematita suportada em dióxido de titânio. Observa-se nestas curvas que estes compósitos apresentam um comportamento similar àquele visto para o TiO_2 , bem como o observado para a hematita pura (**Figura 5.5**) e para os compósitos suportados em alumina (**Figura 6.10**) ou sílica (**Figura 6.28**).

Observa-se que, entre 150 e 200 °C inicia-se, para todos os compósitos, uma primeira etapa de consumo de etanol, que atinge um máximo de consumo entre 5 e 18% entre as temperaturas de 200 e 300 °C. Durante esta etapa de reação observa-se o início da produção de éter etílico. A partir de 270-300 °C inicia-se uma outra etapa de consumo de etanol, que leva, para maioria dos compósitos, ao consumo de todo etanol injetado a partir de 415 °C, bem abaixo da temperatura observada para o dióxido de titânio (770 °C) e para o branco (850 °C). A temperatura na qual a velocidade de consumo de etanol foi máxima reduz com o aumento do teor de ferro no compósito, indo de 351 °C para a Fe35T até 377 °C para a Fe07T.

Os principais produtos de reação observados nestas ReTP foram, novamente, o eteno (**Equação 5.1**) e o éter etílico (**Equação 6.1**), produtos da desidratação do etanol. Outros produtos foram também observados (como acetaldeído, metanol, etc.), mas em quantidades menores. Também foi possível notar a formação de depósito de carbono sobre o compósito.

Observa-se que a formação de éter etílico teve início juntamente com a primeira etapa de consumo de etanol, entre 180 e 200 °C para todos os compósitos, e se estendeu até temperaturas inversamente proporcionais ao teor total de ferro no compósito (de 660 °C para o Fe35T até 790 °C, para o Fe07T, similar à observada para o dióxido de titânio puro). O máximo de produção deste éter, da mesma forma, diminuiu com o teor de ferro na amostra, de aproximadamente 3% para o Fe35T até cerca de 7% para o Fe07T. Estes fatos sugerem que a produção de éter etílico é devida principalmente pelo suporte, e não ao óxido de ferro suportado.

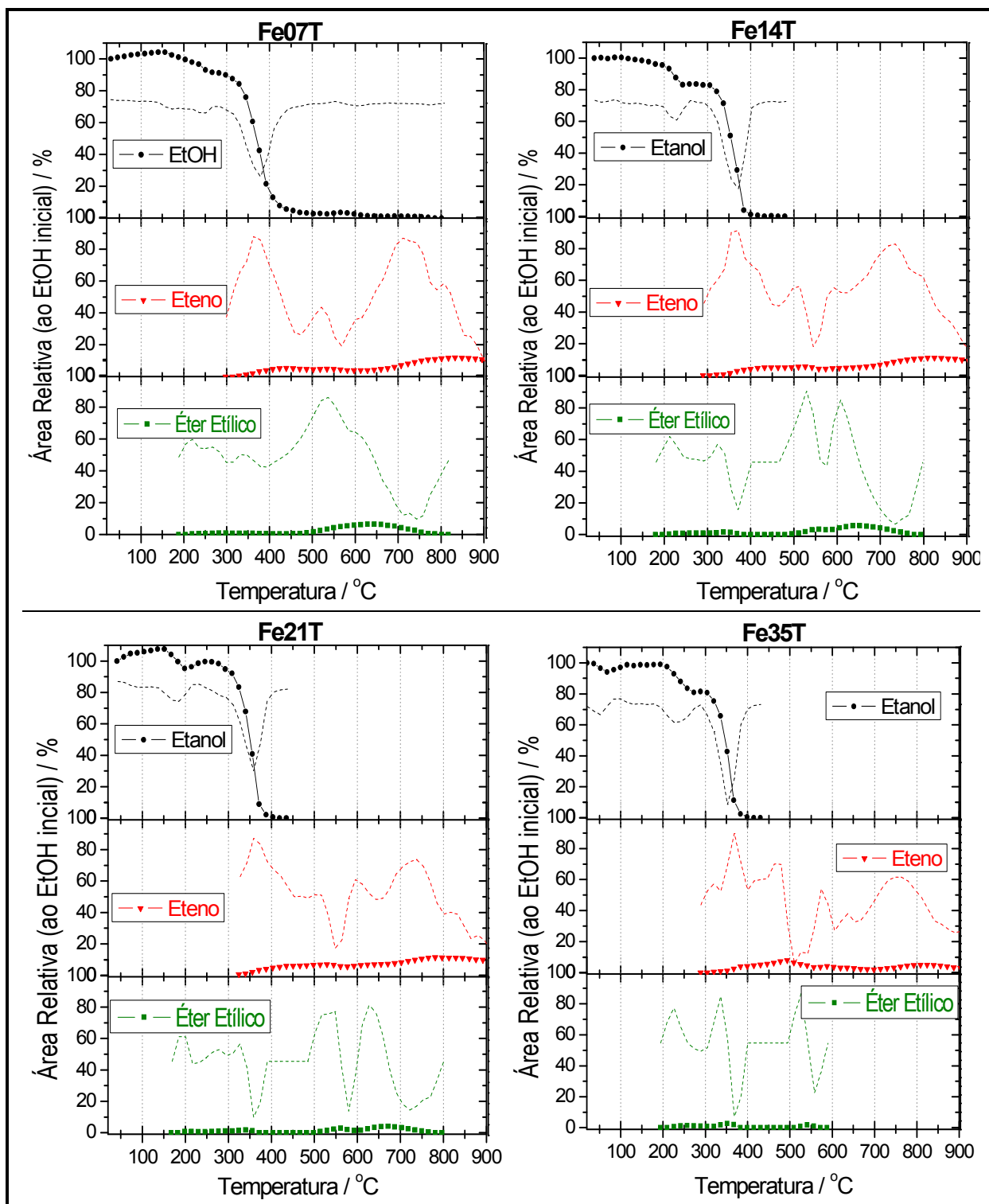


FIGURA 6.36. CURVAS RETP COM ETANOL OBTIDAS PARA OS ÓXIDOS DE FERRO SUPORTADOS EM DIÓXIDO DE TITÂNIO

A formação do eteno, possivelmente pela desidratação intramolecular do etanol, começou a ser observada a temperaturas mais elevadas do que a da produção de éter etílico, entre 310 e 330 °C, e se estendeu até o final da ReTP (com produção de 3-11% a 900 °C). As curvas do eteno apresentaram dois máximos de produção: o primeiro deles, entre 440 e 530 °C, variou entre 5 e 8%, sendo maior no caso dos compósitos contendo maiores teores de ferro; o segundo, entre 790 e 830 °C, foi de 5-12%, sendo maior no caso dos compósitos com menores teores de ferro.

O consumo de etanol e as quantidades relativas dos produtos formados durante a ReTP até 900 °C são mostrados na **Tabela 6.13** a seguir.

TABELA 6.13. PRODUTOS DO RETP COM ETANOL PARA OS COMPÓSITOS COM DIFERENTES TEORES DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADOS EM DIÓXIDO DE TITÂNIO

Material	Consumo de Etanol (%) ^a	Eteno (%) ^{a,b}	Éter (%) ^{a,b}	Acetaldeído (%) ^{a,b}	Outros (%) ^{a,b,c}
Branco	24	3	Traços	<1	20
TiO ₂	59	6	<1	Traços	52
Fe07T	60	4	2	Traços	54
Fe14T	66	4	1	Traços	61
Fe21T	64	5	1	Traços	58
Fe35T	67	3	<1	Traços	63
Hematita	67	13	Traços	3	52

a- considerando todo etanol introduzido no reator desde o início do experimento;

b- considerando o mesmo fator de resposta do FID para todos os produtos;

c- Incluindo metanol, formaldeído, ácido acético, CO, CO₂, H₂O, H₂, Fe₃C, depósito de carbono, etc..

Novamente, de acordo com o já observado para a hematita pura e para os compósitos de hematita suportados em alumina e sílica, pode-se associar o consumo de etanol a três fatores principais: (i) sua desidratação catalisada por grupos ácidos superficiais dos óxidos de ferro ou do próprio suporte, levando a formação de eteno e éter etílico; (ii) decomposição térmica (pirólise) do etanol, levando a formação de depósito de carbono, hidrogênio e água; (iii) a oxidação do álcool pelo óxido de ferro, levando a formação, em última instância, de ferro metálico. A baixa formação de acetaldeído sugere que, durante a redução do ferro metálico, o etanol é oxidado mais rapidamente à CO₂ e H₂O pelos compósitos do que pela hematita pura. Isto pode ser explicado pela maior dispersão das partículas de hematita sobre o suporte.

A caracterização dos diferentes compósitos suportados em TiO_2 após a ReTP a $900\text{ }^\circ\text{C}$ ainda está em andamento. Entretanto, resultados iniciais obtidos através da espectroscopia Mössbauer (**Figura 6.37** e **Tabela 6.14**) mostram que, para o compósito Fe07T-900 apresenta apenas duas fases de ferro: uma fase ilmenita (FeTiO_3), mostrando que houve reação entre o óxido de ferro e o suporte, e uma fase Fe(III) superparamagnético (possivelmente resultado da re-oxidação da ferro após o contato da amostra com o ar ambiente).

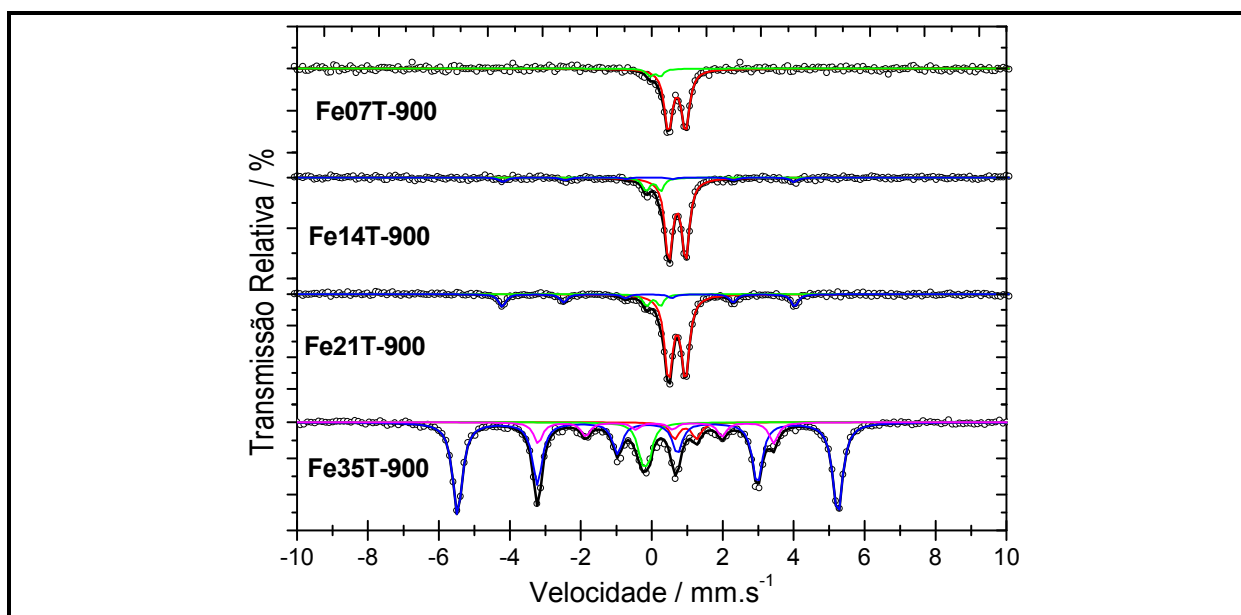


FIGURA 6.37. ESPECTROS MÖSSBAUER OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS SUPORTADAS EM DIÓXIDO DE TITÂNIO APÓS RETP A 900°C

Para os compósitos Fe14T-900 e Fe21T-900, além das fases ilmenita e Fe(III) superparamagnético, observa-se também a formação de uma fase α -ferro. Já para a Fe35T-900, ainda foi observada a fase ilmenita, mas não a fase superparamagnética. Entretanto, foram observadas duas outras fases (ambas associadas a presença de carbono na amostra): uma fase ferro gama estabilizada pela presença de carbono (martensita) e uma fase cementita (Fe_3C).

A **Tabela 6.14** mostra os parâmetros hiperfinos calculados para as amostras suportadas em dióxido de titânio, enquanto a **Figura 6.38** mostra graficamente os teores relativos das fases de ferro observadas pela espectroscopia Mössbauer. Os dados referentes à hematita pura, obtidos na etapa anterior deste trabalho, também são mostrados para comparação.

TABELA 6.14. PARÂMETROS MÖSSBAUER DETERMINADOS PARA AS AMOSTRAS DE HEMATITA SUPORTADA EM DIÓXIDO DE TITÂNIO APÓS RETP A 900°C

Óxido de Ferro	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf} / T	AR / %
Fe07T-900	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,24	0,31		9
	FeTiO ₃	1,06	0,72		91
Fe14T-900	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,24	0,51		12
	FeTiO ₃	1,11	0,62		80
	α -Fe	0,04	-0,10	33,1	8
Fe21T-900	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rangle$	0,24	0,51		8
	FeTiO ₃	1,01	0,62		72
	α -Fe	0,01	-0,05	33,1	20
Fe35T-900	FeTiO ₃	1,11	0,62		6
	α -Fe	0,04	0,00	33,4	70
	γ -Fe	0,06			10
	Fe ₃ C	0,21	0,05	20,7	14
Hematita-900	α -Fe	0,01	0,00	33,0	85
	Fe ₃ C	0,17	-0,03	20,8	15

δ – Deslocamento Isomérico; ε – Desdobramento Quadrupolar; Δ – Deslocamento Quadrupola;
 B_{hf} – Campo Hiperfino; AR – Área Relativa; [] – Sítio Tetraédrico da Magnetita;
 {} – Sítio Octaédrico da Magnetita; < > - Superparamagnético

Observa-se pela **Figura 6.38** que o aumento do teor de ferro metálico após a ReTP cresce com o aumento do teor total de ferro no compósito, ao mesmo tempo em que ocorre uma redução das fases de ferro oxidado (Fe(III) superparamagnético e ilmenita), bem como o surgimento da fase cementita (Fe₃C).

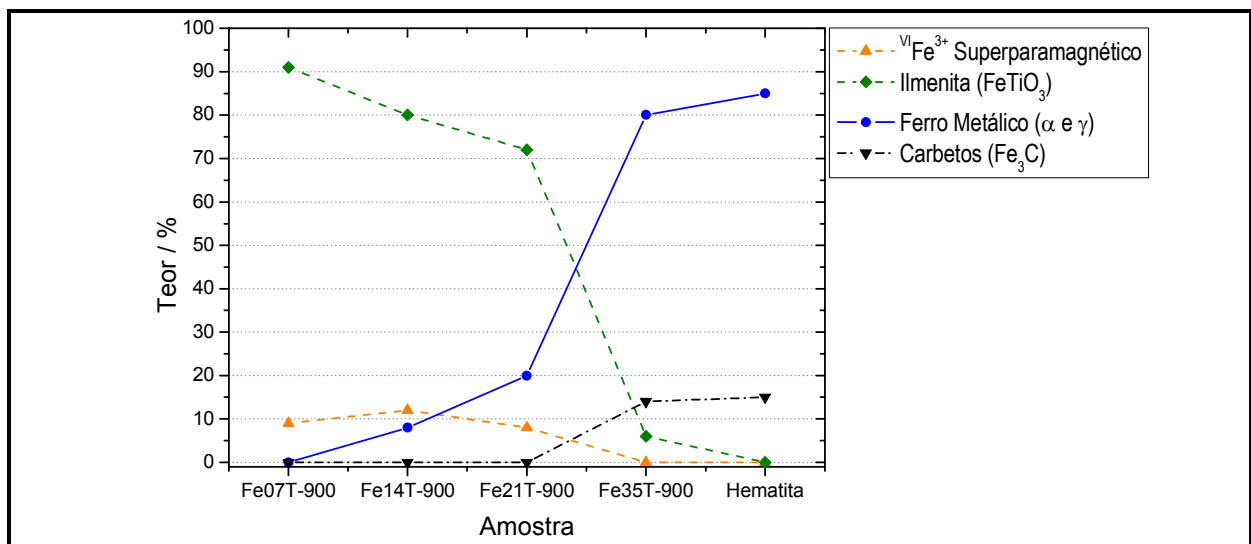


FIGURA 6.38. TEORES DAS FASES DE FERRO OBSERVADAS PARA AS AMOSTRAS SUPORTADAS EM DIÓXIDO DE TITÂNIO E PARA A HEMATITA PURA APÓS RETP A 900°C

6.4.2. CONCLUSÕES PARCIAIS

A Figura 6.39 mostra as curvas de ReTP do etanol obtidas para os compósitos com diferentes teores de hematita suportada sobre dióxido de titânio, comparadas com as curvas do branco e da hematita pura.

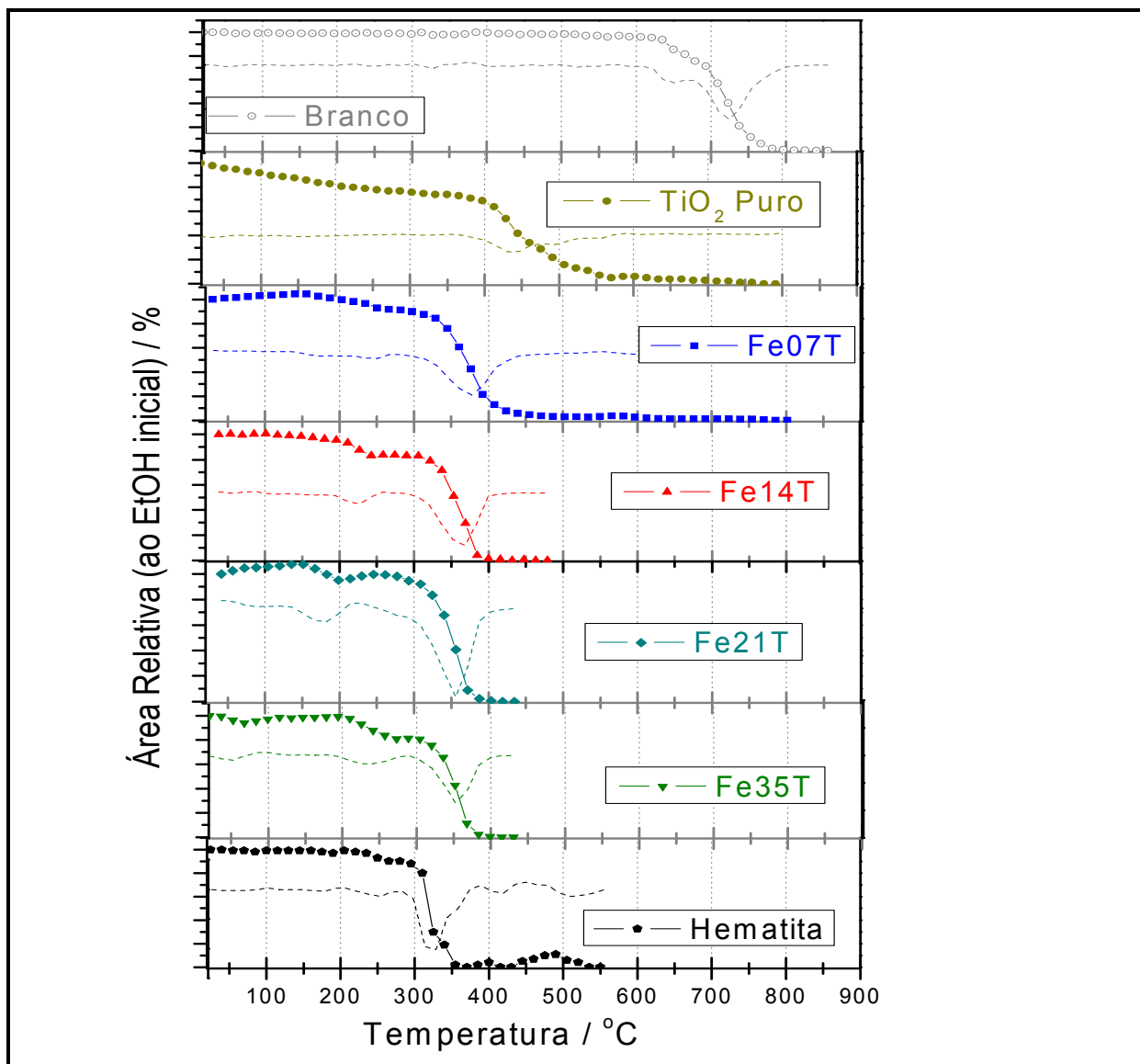


FIGURA 6.39. CURVAS DE ReTP COM ETANOL OBTIDAS PARA OS COMPÓSITOS COM DIFERENTES TEORES DE HEMATITA SUPORTADA EM DIÓXIDO DE TITÂNIO

Como dito anteriormente, os experimentos utilizando os compósitos contendo TiO₂ como suporte ainda estão em andamento, e ainda são necessários novos testes e

outras caracterizações para concluir este estudo. Entretanto, com base nos resultados já obtidos pode-se fazer as seguintes observações:

Assim como ocorreu com os compósitos com alumina e sílica, a simples presença do suporte puro reduz a temperatura de início da reação térmica do etanol (comparado com o branco), o mesmo ocorrendo com as reações na presença dos compósitos. De forma similar ao que ocorreu com a sílica, alguns dos compósitos com dióxido de titânio apresentaram um aumento inicial da área relativa do etanol, o que pode ser devido a adsorção, e posterior desorção com o aquecimento, de etanol antes do início da ReTP. As curvas do etanol para todos os compósitos indicam que este é consumido em diferentes etapas (ReTP até diferentes temperaturas está sendo realizado para a caracterização das fases de ferro presentes a cada etapa).

Os principais produtos de reação observados durante a ReTP foram o eteno e o éter etílico, provenientes da desidratação do etanol. Não foram observadas quantidades consideráveis de outros produtos, como o acetaldeído identificado na hematita pura.

Os resultados da espectroscopia Mössbauer dos materiais após ReTP até 900°C mostraram a presença de fases de ferro oxidadas (Fe(III) superparamagnético e ilmenita) em todos os compósitos. A presença da fase ilmenita mostra que houve reação entre o óxido de ferro e o suporte. O compósito Fe07T-900 não apresentou fase ferro metálico (possivelmente todo ferro formado tenha sido oxidado), mas a partir de Fe14T-900 foi possível a identificação de uma fase α -Fe, e na Fe35T-900 também foram observadas fases martensita (γ -Fe) e cementita (Fe_3C).

6.5. COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES SUPORTES

Com os resultados obtidos é possível fazer uma comparação preliminar entre os diferentes suportes estudados até o momento (Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2).

Os espectros Mössbauer dos compósitos com alumina e com sílica mostraram a presença não somente da fase hematita, mas também de uma fase magnetita e de uma fase ferro (III) superparamagnético, associado à hematita altamente dispersas sobre o suporte. Os compósitos com titânia, por outro lado, não apresentaram fase magnetita. A presença desta fase superparamagnética foi maior no caso dos compósitos com sílica, mostrando que este apresenta maior dispersão das partículas de ferro (possivelmente devido a sua maior área superficial). Esta dispersão também é sugerida pelo menor tamanho médio dos cristalitos de hematita (**Figura 6.40**) observado para os compósitos suportados em SiO_2 (11-20 nm) do que para aqueles suportados em alumina (18-24 nm) ou titânia (16-21 nm).

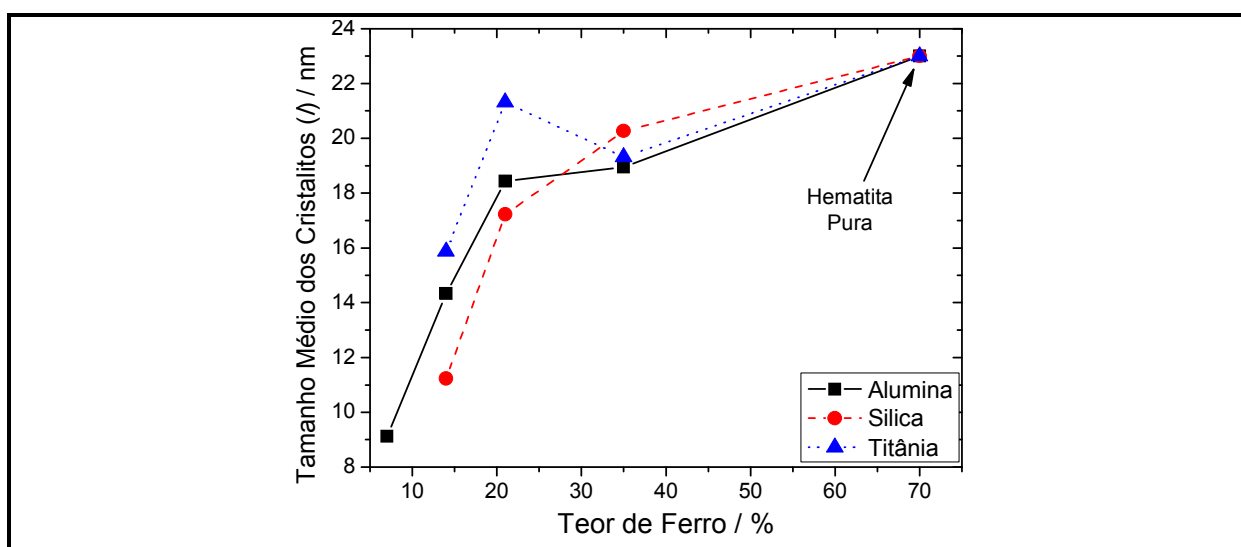


FIGURA 6.40. TAMANHOS MÉDIOS DOS CRISTALITOS DA FASE HEMATITA OBSERVADA NOS COMPOSITOS COM DIFERENTES SUPORTES E TEORES DE FERRO

As áreas superficiais, determinadas através do método B.E.T., dos diferentes compósitos são mostradas na **Figura 6.41**. Observa-se que a maior área superficial, para qualquer teor de ferro, ocorre no caso dos compósitos com sílica e os menores para a titânia.

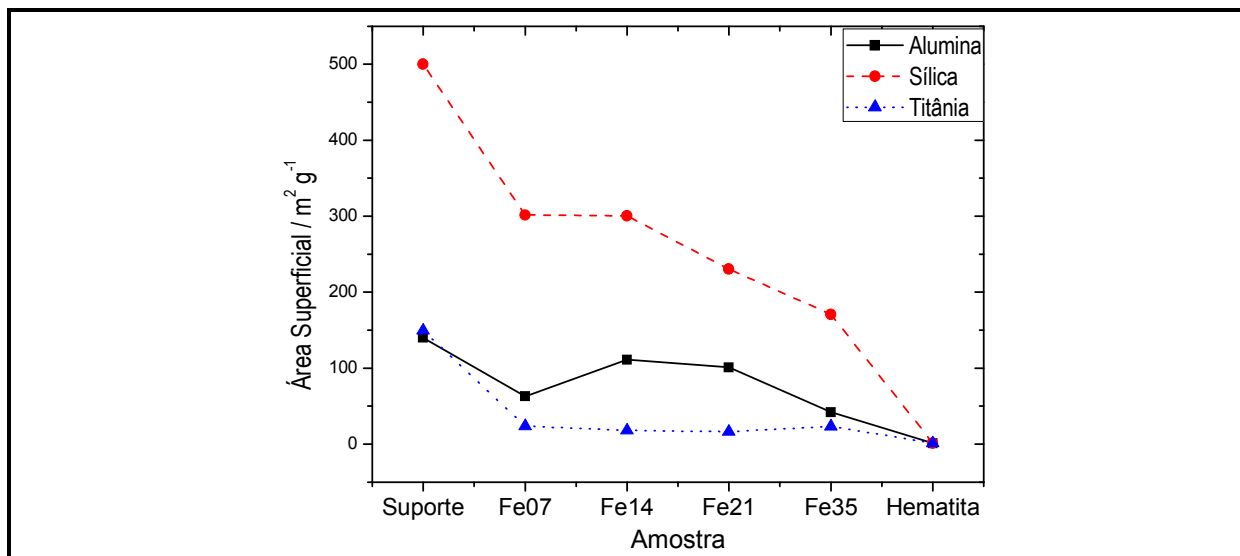


FIGURA 6.41. ÁREA SUPERFICIAL B.E.T. PARA OS COMPÓSITOS COM DIFERENTES SUPORTES E TEORES DE FERRO.

Durante a ReTP com etanol até 900°C, os compósitos com dióxido de titânio, com alumina e com sílica apresentaram consumos similares de etanol (60-68%), mas os primeiros levaram a uma menor produção de eteno (3-5%, contra 4-8% dos materiais com sílica e 11-18% daqueles contendo alumina como suporte). A menor produção de eteno por parte dos materiais com TiO₂ sugere que este é menos efetivo na desidratação do etanol, que é uma reação que compete com a reação de oxidação do álcool, responsável pela redução do óxido de ferro a ferro metálico.

Após a ReTP, os compósitos com os diferentes suportes apresentaram grandes diferenças de composição, conforme mostrado nas figuras a seguir. A **Figura 6.42** mostra os teores de ferro metálico (α -Fe), a **Figura 6.43** apresenta as porcentagens das fases de ferro contendo carbono (γ -Fe, Fe₃C, etc.) e a **Figura 6.44** mostra os teores das fases de ferro oxidado (incluindo Fe(II) e Fe(III) superparamagnéticos, ilmenita, wüstita, magnetita, faialita, etc.). Observa-se que para os compósitos com até 30% de óxido de ferro, aqueles com alumina foram os que apresentaram maiores teores de ferro metálico (35-39%), mas para os compósitos com 50% em massa de óxido de ferro a maior formação de ferro metálico ocorreu quando o dióxido de titânio foi utilizado como suporte (70%).

No caso das fases contendo carbono, os compósitos com alumina foram os que apresentaram maiores teores (33-65%). Os compósitos com SiO₂ ou TiO₂ somente apresentaram esta fase no caso daqueles possuindo 50% de óxido de ferro (Fe35S e Fe35T), com teores de 21 a 24%.

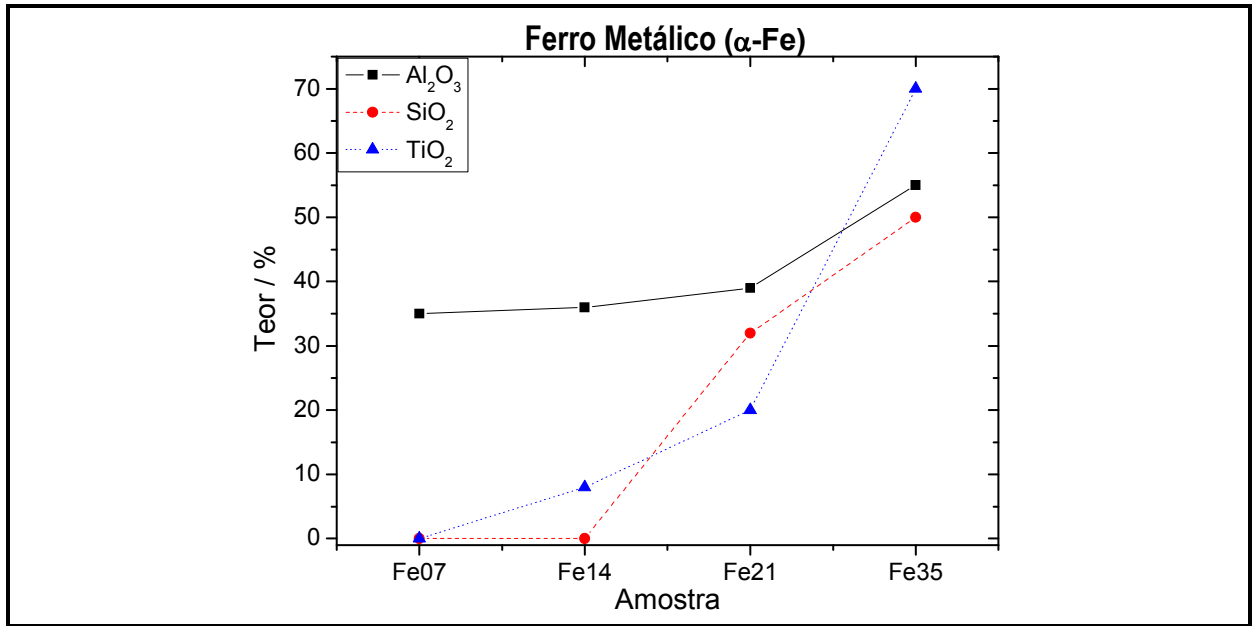


FIGURA 6.42. TEORES DA FASE FERRO ALFA PARA OS COMPÓSITOS COM DIFERENTES SUPORTES APÓS RETP A 900°C

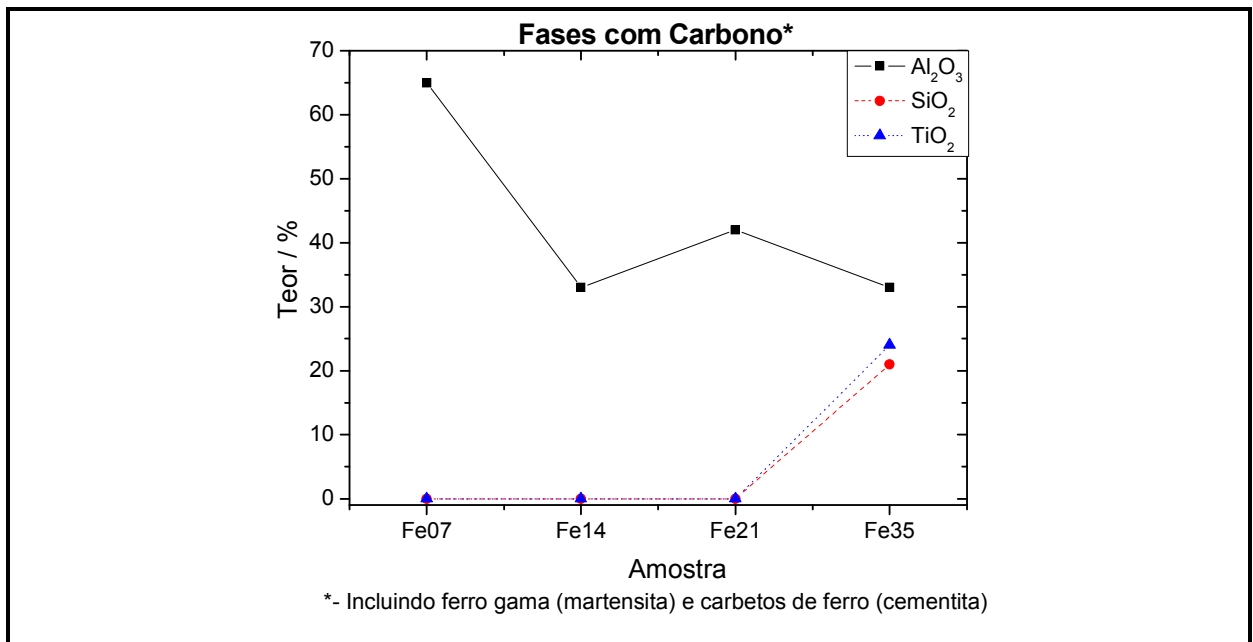


FIGURA 6.43. TEORES DAS FASES CONTENDO CARBONO PARA OS COMPÓSITOS COM DIFERENTES SUPORTES APÓS RETP A 900°C

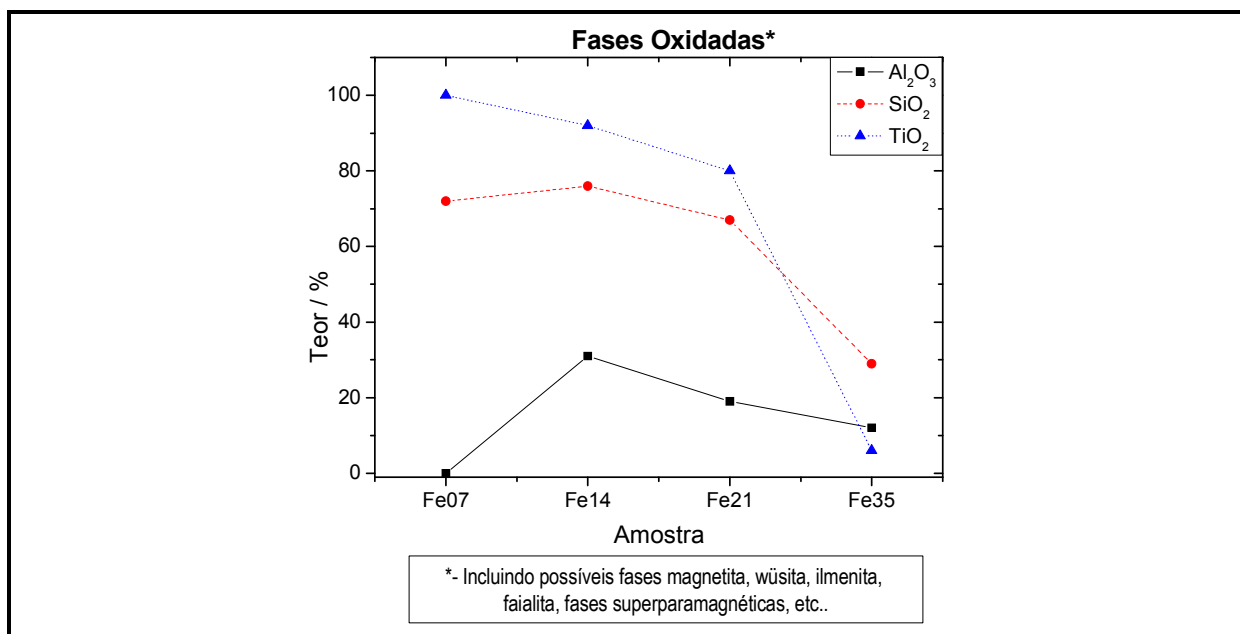


FIGURA 6.44. TEORES DAS FASES DE FERRO OXIDADO PARA OS COMPÓSITOS COM DIFERENTES SUPORTES APÓS ReTP A 900°C

Já para as fases de ferro oxidado, com exceção dos compósitos Fe07A e Fe07S, seu teor reduziu com o aumento do teor de total de ferro presente, independente do suporte. O dióxido de titânio foi o suporte que apresentou maiores quantidades de fases oxidadas para os compósitos Fe07, Fe14 e Fe21 (100, 92 e 80%, respectivamente), mas os menores valores no caso dos compósitos Fe35 (6%).

A presença da fase faialita (Fe_2SiO_4) indicam que a sílica não é estável nas condições da ReTP, reagindo com o ferro suportado sobre ela. O mesmo é válido para os compósitos com óxido de titânio, que apresentaram a fase ilmenita (FeTiO_3). Por outro lado, a alumina leva à formação de uma maior quantidade de fases ricas em carbono. Os compósitos com dióxido de titânio e baixos teores de óxido de ferro levam a formação de pouco ferro e grande quantidade de fases oxidadas (especialmente ilmenita), entretanto, o compósito Fe35T foi o que apresentou maior formação de ferro metálico dentre todos os compósitos.

Considerando-se o teor final de ferro, o material mais interessante para uso nos ciclos redox seria o Fe35T, entretanto, considerando-se a formação das fases mistas, o que promoveria uma desativação do material, os compósitos utilizando a alumina como suporte seriam os mais promissores para estas aplicações, embora ainda seja necessário reduzir a deposição de carbono.



CAPÍTULO 7

CICLOS REDOX $Fe^0/ÓXIDO$ DE FERRO PARA PRODUÇÃO DE H_2

Neste capítulo são apresentados os resultados de múltiplos ciclos de redução/oxidação utilizando água para produção de hidrogênio. Em uma etapa preliminar foram estudadas amostras de hematita não suportada e suportada em alumina, sílica e titânia. A partir dos resultados as amostras de hematita não suportada e suportada com 14% em massa em alumina foram submetida aos ciclos. Os sistemas testados mostraram-se ativos pelo menos até o quinto ciclo redox, com maior produção de hidrogênio no caso do material suportado.

Once you eliminate the impossible, whatever remains,
no matter how improbable, must be the truth.

(Sherlock Homes)



7. CICLOS REDOX FERRO/ÓXIDO DE FERRO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Os resultados apresentados nos Capítulos 5 e 6 são referentes apenas à primeira etapa dos ciclos redox ferro/óxido de ferro (**Figura 1.1**, p.1), ou seja, a etapa de redução dos óxidos de ferro utilizando etanol. Neste capítulo serão descritos os resultados obtidos até o momento referentes à segunda etapa do ciclo (oxidação do ferro pela água, com produção de hidrogênio) e a diversos ciclos sucessivos. Nesta parte do trabalho foi utilizada apenas a hematita, não suportada e suportada.

7.1. CICLOS REDOX UTILIZANDO HIDROGÊNIO COMO REDUTOR

Em uma primeira etapa, foram realizados ciclos redox utilizando hidrogênio como agente redutor, para uma avaliação inicial do processo redox. Em seguida, algumas amostras foram submetidas ao ciclos utilizando o etanol como redutor.

7.1.1. REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

A **Figura 7.1** mostra a curva TPR obtida para a primeira etapa, ou seja, redução com hidrogênio para amostra de hematita pura (não suportada).

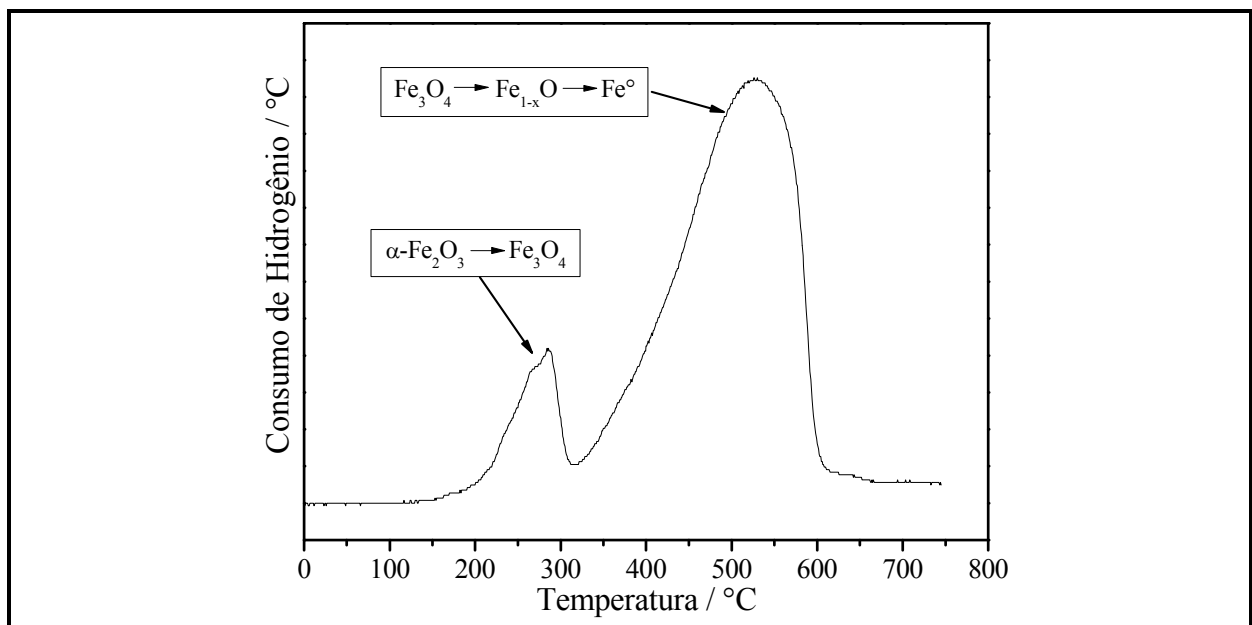


FIGURA 7.1. CURVAS TPR OBTIDA PARA A HEMATITA PURA (NÃO SUPORTADA)

Observa-se na curva de redução da hematita dois picos de redução. O primeiro, a temperatura mais baixa (máximo em aproximadamente 280 °C), pode ser atribuído a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , produzindo magnetita. O segundo pico, mais largo, em temperatura superior (máximo em aproximadamente 530 °C), pode ser atribuído a redução da magnetita à wustita e sequencialmente a ferro metálico.

A **Figura 7.2** mostra as curvas TPR com H_2 para a hematita suportada em alumina, sílica e titânia. Além dos dois picos de redução observados para a hematita pura nota-se vários picos a temperatura mais elevada (acima de 700-800 °C), especialmente no caso das amostras com menor teor de ferro. Este pico pode ser atribuído à formação de fases mistas de ferro devido à reação com o suporte. Algumas destas fases podem ser hercinita (FeAl_2O_4), faialita (Fe_2SiO_4) e ilmenita (FeTiO_3). A formação de tais fases mistas é mais acentuada no caso da titânia, no qual ela ocorre para todos os teores de ferro, e menos no caso da alumina, no qual surge somente para a amostra Fe07A.

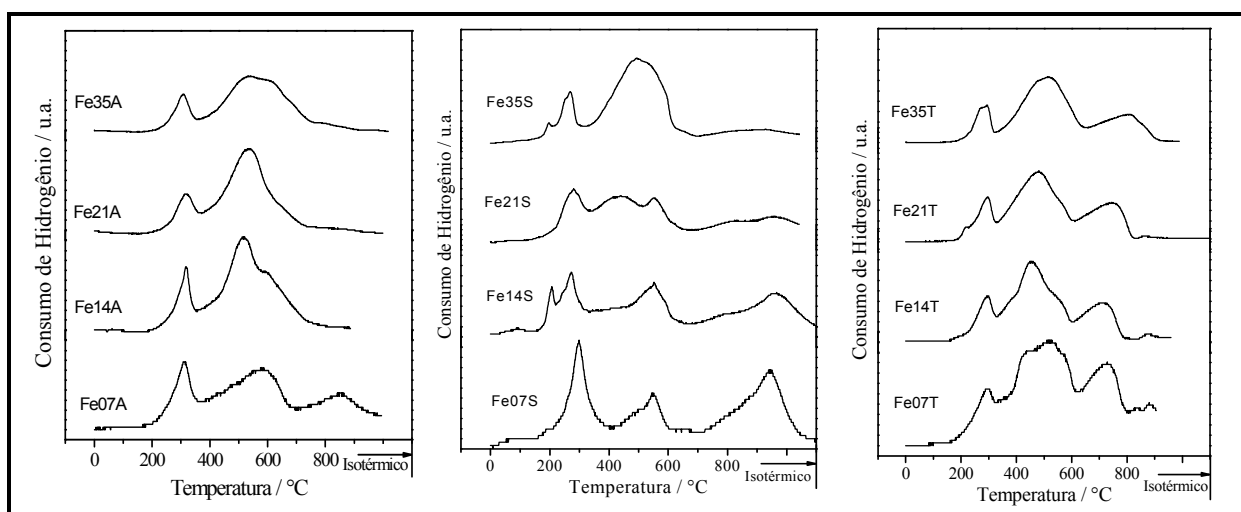


FIGURA 7.2. CURVAS TPR DAS AMOSTRAS COM DIFERENTES TEORES DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADO EM ALUMINA (ESQUERDA), SÍLICA (CENTRO) E TITÂNIA (DIREITA)

7.1.2. CICLOS REDOX COM HIDROGÊNIO

Após esta caracterização inicial, as amostras de hematita pura e suportada foram submetidas a sucessivos ciclos redox utilizando H_2 como redutor e água como oxidante, para avaliar a produção de hidrogênio por cada amostra, em cada ciclo.

A **Figura 7.3** mostra os perfis de redução e oxidação (produção de hidrogênio) para a hematita não suportada. Observa-se que a partir do segundo ciclo de redução-oxidação o primeiro pico de redução da hematita praticamente desaparece. Ocorre ainda um alargamento do segundo pico de redução, com deslocamento para temperaturas mais altas. Isto indica que a hematita não é totalmente regenerada após a etapa de oxidação, como relatado anteriormente na bibliografia.⁴⁸ De fato, o consumo de hidrogênio da segunda redução em diante é aproximadamente 70% daquela da primeira, condizente com a redução de magnetita e não hematita.

A produção de hidrogênio durante a etapa de oxidação pela água (**Figura 7.3B**) mostra picos de oxidação bastante largos e temperaturas mais elevadas do que a redução (acima de 800 °C). Observa-se que a primeira oxidação ocorre em duas etapas sobrepostas e a temperaturas ligeiramente mais baixas que as demais oxidações. Este aumento de temperatura, bem como aquele observado durante as reduções, se deve possivelmente a um processo de sinterização.

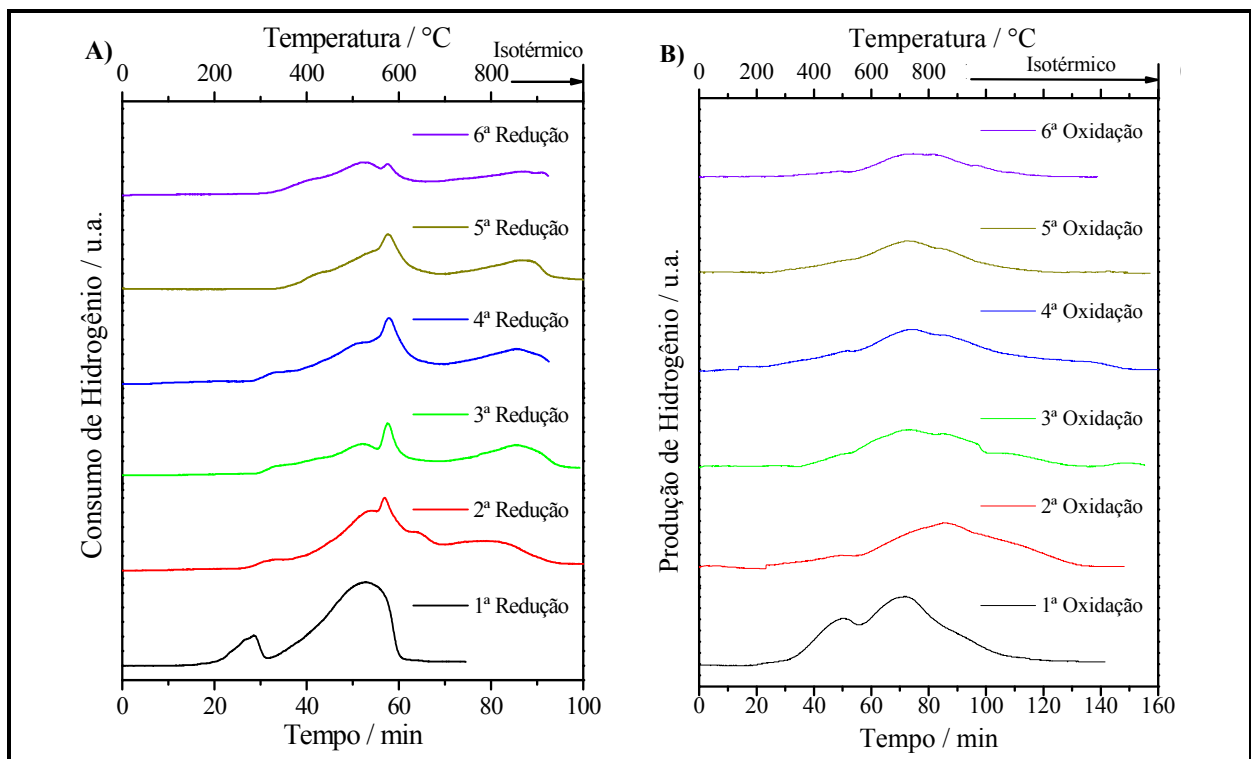


FIGURA 7.3. PERFIS DE REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO (A) E OXIDAÇÃO COM ÁGUA OU PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO (B) PARA A HEMATITA PURA

Comportamentos similares ocorrem com a amostra de 14% de ferro suportado em alumina (**Figura 7.4**), sílica (**Figura 7.5**) e titânia (**Figura 7.6**).

Observa-se para o caso da alumina, que as oxidações ocorrem a temperaturas inferiores que da hematita pura, abaixo de 600 °C (abaixo de 400 °C para a primeira oxidação). Um pico de redução e outro de oxidação, ambos a temperaturas superiores a 700 °C, sugerem a formação de uma nova fase de ferro, possivelmente devido à interação com o suporte (espinélio de alumínio).

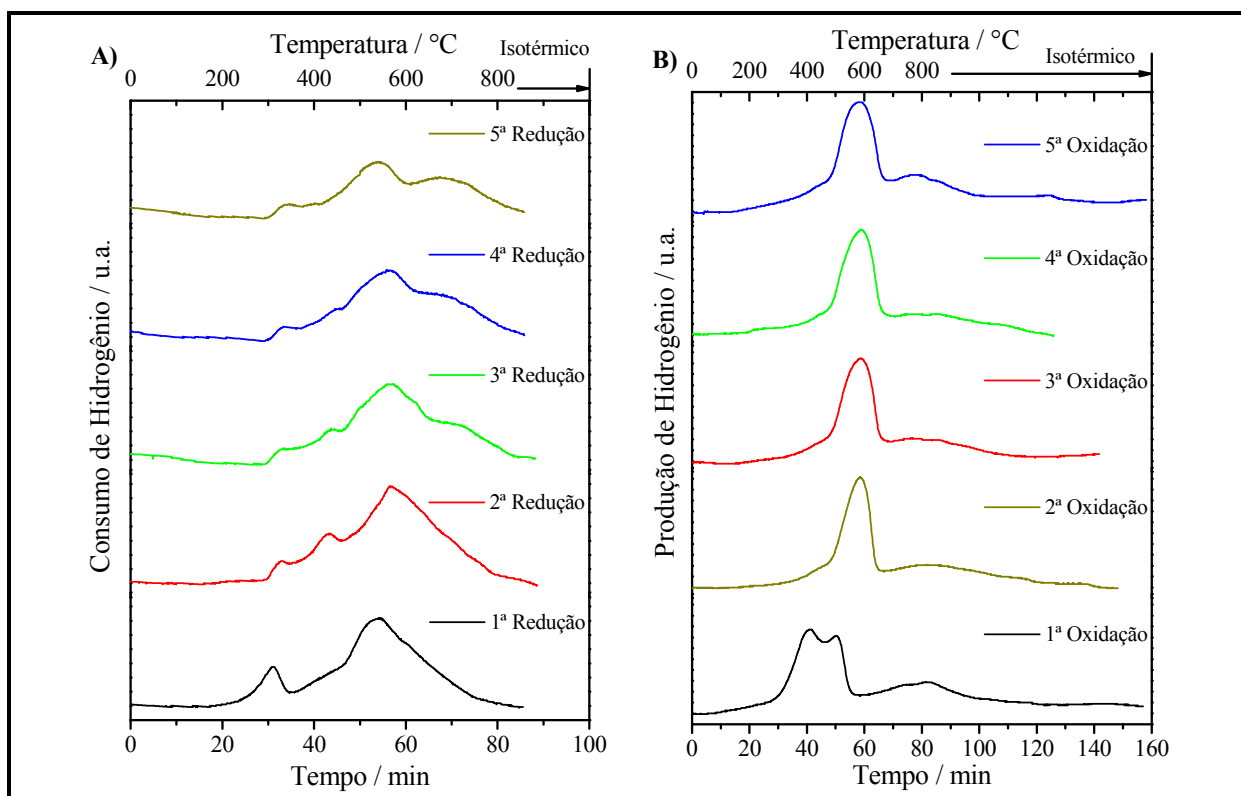


FIGURA 7.4. PERFIS DE REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO (A) E OXIDAÇÃO COM ÁGUA (OU PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO) (B) PARA FE 14% SUPTADO EM ALUMINA

Para as amostras suportadas em sílica e titânia a formação de fases mistas com o suporte é ainda mais pronunciada, e para ambos observa-se que as reduções não ocorreram de forma completa e as oxidações ocorrem a temperaturas mais elevadas. As possíveis fases formadas seriam fayalita (Fe_2SiO_4) e ilmenita (FeTiO_3), respectivamente para sílica e titânia.

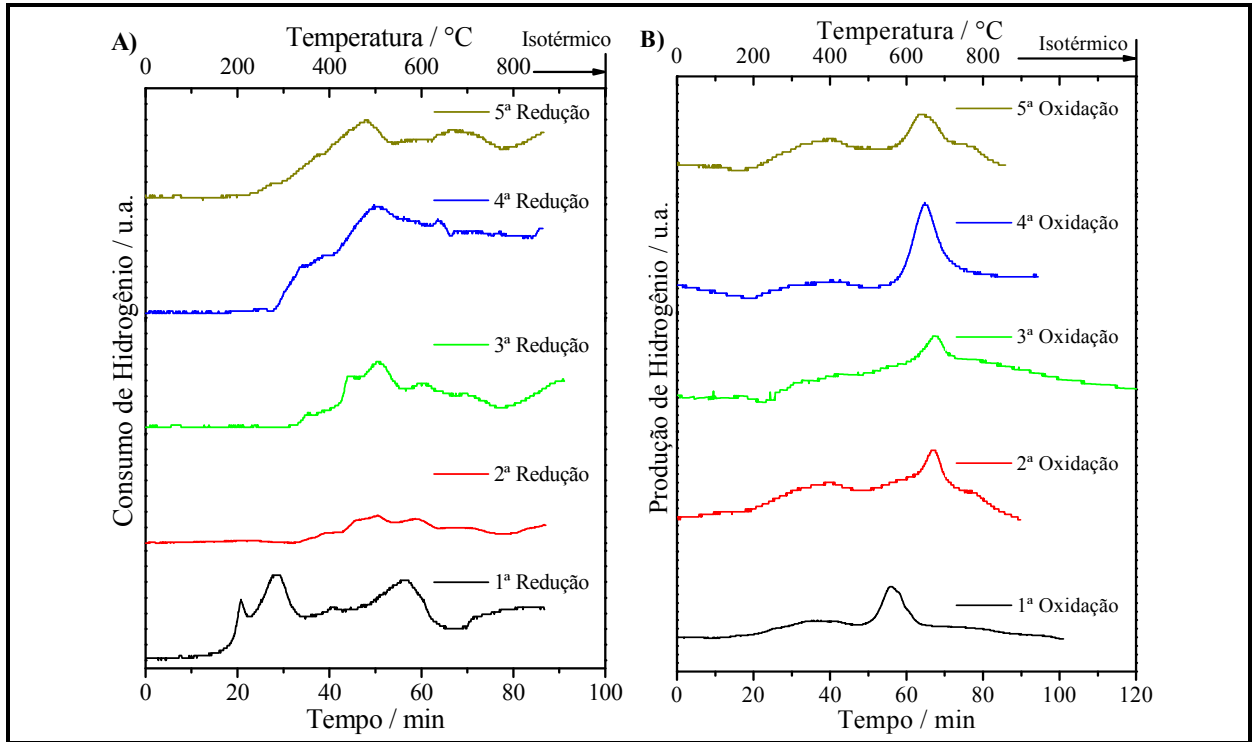


FIGURA 7.5. PERFIS DE REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO (A) E OXIDAÇÃO COM ÁGUA (OU PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO) (B) PARA FE 14% SUPORTADO EM SÍLICA

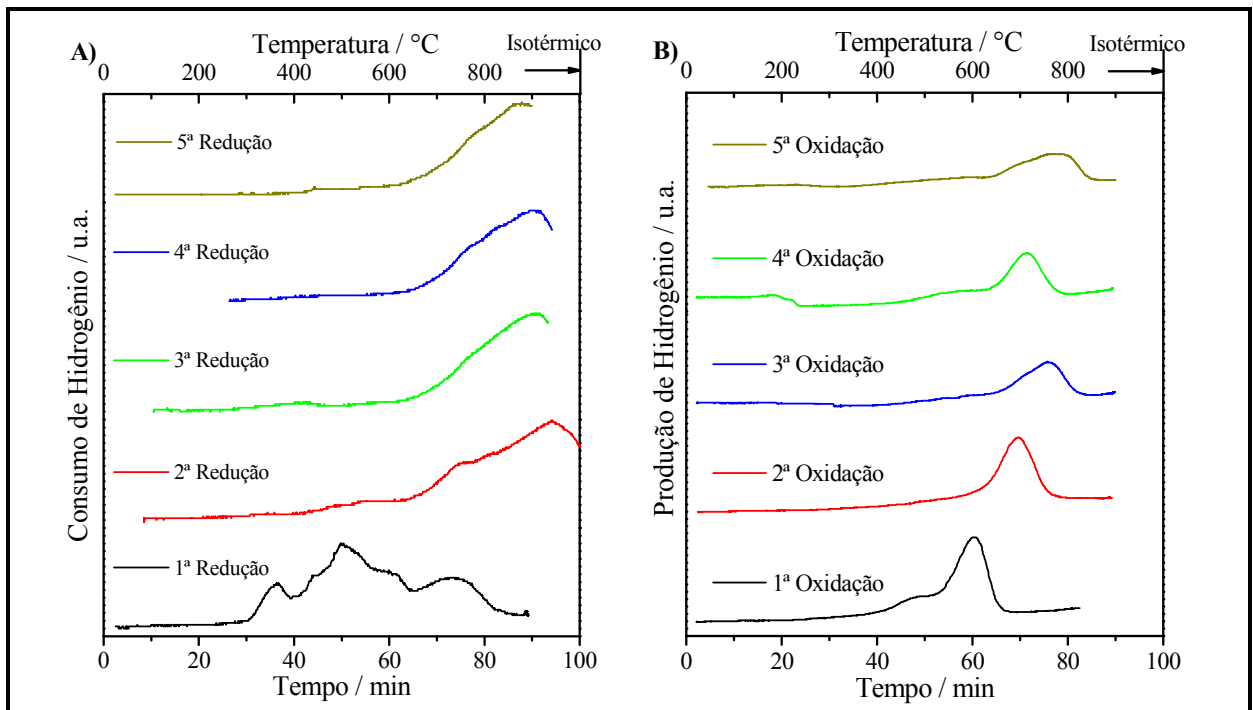


FIGURA 7.6. PERFIS DE REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO (A) E OXIDAÇÃO COM ÁGUA (OU PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO) (B) PARA FE 14% SUPORTADO EM TITÂNIA

Além de maior estabilidade após diversos ciclos redox, a amostra Fe14A produz consideravelmente mais hidrogênio durante a fase de oxidação que as demais amostras suportadas, e mesmo que a hematita não suportada. A **Figura 7.7** mostra graficamente esta produção de hidrogênio para as diversas amostras até o quinto ciclo redox (sexto para a hematita não suportada). Observa-se pelo gráfico que ocorre, inclusive, um aumento na produção de hidrogênio pela Fe14A a partir do quarto ciclo.

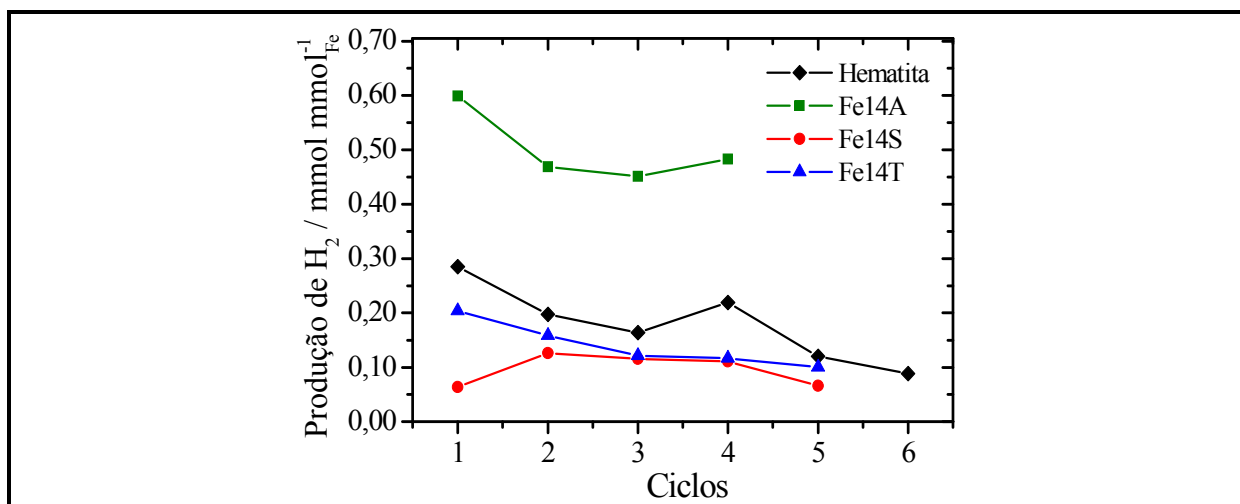


FIGURA 7.7. PRODUÇÃO TOTAL DE HIDROGÊNIO DURANTE OS CICLOS REDOX PARA A HEMATITA NÃO SUPORTADA E AS SUPORTADAS FE14A, FE14S E FE14T

Em todo caso, a produção ainda é inferior àquela teórica de 1,33 mmol para cada mmol de ferro (considerando oxidação até a fase magnetita). Isto sugere que parte do ferro está inacessível para a reação com a água ou que ele é apenas parcialmente oxidado. Este fato pode ser atribuído à sinterização das partículas de ferro e à formação de fases mais estáveis mistas de ferro com o suporte, conforme discutido anteriormente.

7.2. CICLOS REDOX UTILIZANDO ETANOL COMO REDUTOR

Os ciclos redox utilizando etanol como redutor foram realizados em duas fases distintas. Na primeira, as reações foram conduzidas em um forno tubular, utilizando um esquema similar ao mostrado na **Figura 4.1**. Estas reações foram realizadas usando a hematita não suportada, com o intuito de se analisar as fases de ferro após cada etapa de reação. A temperatura de redução utilizada foi de 700 °C, por esta ter sido a melhor condição de redução para a hematita com etanol, conforme mostrado no **Capítulo 5**.

7.2.1. CICLOS REDOX COM HEMATITA NÃO SUPORTADA

A **Figura 7.8** mostra os difratogramas de raios-X obtidos para a hematita não suportada após diversas etapas de redução com etanol. A **Tabela 7.1** mostra as atribuições das principais reflexões e os tamanhos médios dos cristaltos de cada fase. Observa-se que inicialmente a redução da hematita é completa, levando à formação de apenas ferro metálico. À medida que mais ciclos são realizados pode ser observado que a redução já não ocorre de forma completa, levando à formação de uma fase wüstita e, no quinto ciclo, de fases magnetita e carbeto de ferro, com ferro apenas minoritário. O menor grau de redução certamente deve se refletir em uma menor produção de hidrogênio após um maior número de ciclos.

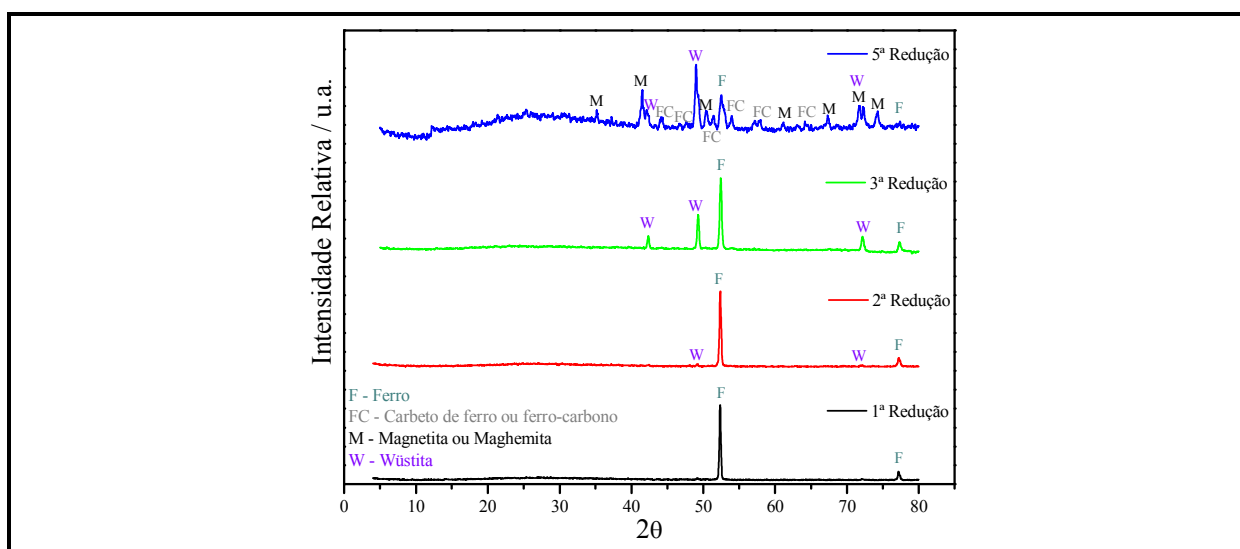


FIGURA 7.8. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA AS AMOSTRAS DE HEMATITA APÓS DIFERENTES NÚMEROS DE REDUÇÕES COM ETANOL

TABELA 7.1. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR DRX PARA AS AMOSTRAS DE HEMATITA APÓS DIFERENTES NÚMEROS DE REDUÇÕES COM ETANOL

Amostra	Fases Observadas	Tamanho dos Cristaltos / nm	Nº da Ficha PDF
1ª Redução	Ferro Metálico	49	1-1267
2ª Redução	Ferro Metálico	43	1-1267
	$Fe_{1-x}O$	---	1-1223
3ª Redução	Ferro Metálico	37	1-1267
	$Fe_{1-x}O$	41	1-1223
5ª Redução	Ferro Metálico	14	1-1267
	$\gamma-Fe_2O_3 / Fe_3O_4$	28	4-755 / 1-1111
	$Fe_{1-x}O$	23	1-1223
	Fe_3C	19	23-1113

* Fonte de Radiação: Cobalto ($K\alpha = 0,179 \text{ nm}$)

Por outro lado, os difratogramas de raios-X obtidos para a amostra após as etapas de oxidação (ou seja, produção de hidrogênio), apresentados na Figura 7.9 e resumidos na **Tabela 7.2**, mostra que ocorre uma maior oxidação à medida que se aumenta o número de ciclos. Para o primeiro ciclo observa-se a presença de fases hematita (em pequena quantidade), magnetita (majoritária) e wüstita. Já no segundo ciclo observa-se um pequeno aumento da fase hematita e, após cinco ciclos, não há presença da fase wüstita. Como relatado anteriormente⁴⁸, a oxidação de Fe⁰ por água leva à formação preferencial de magnetita, por razões termodinâmicas. Por outro lado, magnetita exposta ao ar se oxida lentamente, mesmo a temperatura ambiente.

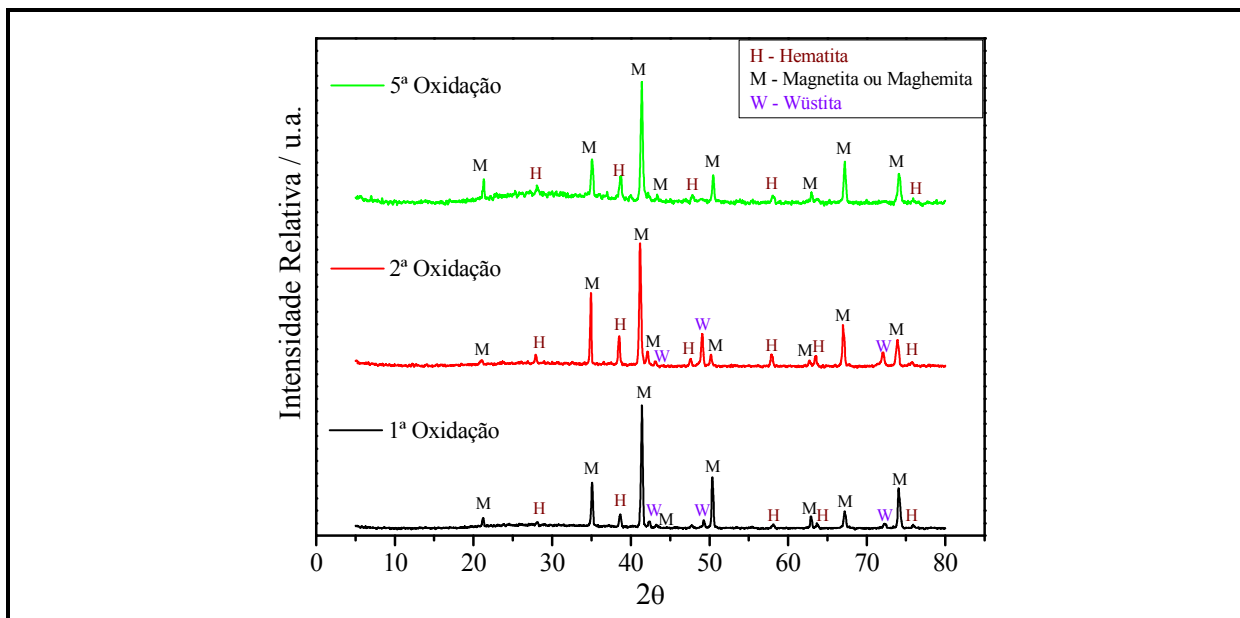


FIGURA 7.9. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA AMOSTRAS DE HEMATITA NÃO SUPORTADA APÓS DIFERENTES NÚMEROS DE OXIDAÇÕES COM ÁGUA

TABELA 7.2. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR DRX PARA AS AMOSTRAS DE HEMATITA APÓS DIFERENTES NÚMEROS DE OXIDAÇÕES COM ÁGUA

Amostra	Fases Observadas	Tamanho dos Cristalitos / nm	Nº da Ficha PDF
1ª Oxidação	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	42	1-1053
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$	49	4-755 / 1-1111
	Fe_{1-x}O	47	1-1223
2ª Oxidação	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	44	1-1053
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$	60	4-755 / 1-1111
	Fe_{1-x}O	44	1-1223
5ª Oxidação	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	38	1-1053
	Fe_{1-x}O	37	1-1223

* Fonte de Radiação: Cobalto ($K\alpha = 0,179 \text{ nm}$)

7.2.2. CICLOS REDOX COM FE14A

Na segunda fase dos testes dos ciclos redox utilizando etanol, a amostra Fe14A foi submetida a tais ciclos em um equipamento TPR para o acompanhamento da produção de hidrogênio durante a etapa de oxidação com água. Esta amostra foi escolhida por ter sido aquela que apresentou melhores resultados nos ciclos com hidrogênio, com baixa interação ferro-suporte e maior produção de hidrogênio.

A produção de hidrogênio pela oxidação de Fe^0 por água foi acompanhada por TCD e estão mostradas na **Figura 7.10**.

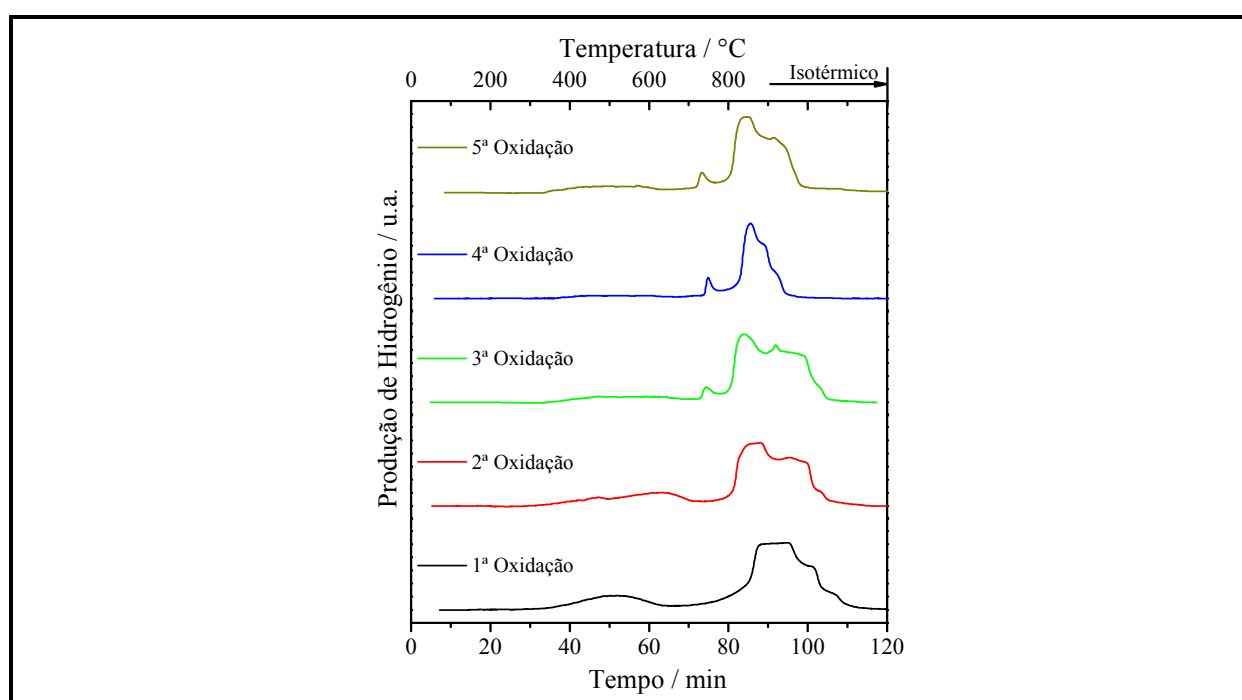


FIGURA 7.10. PERFIS DE OXIDAÇÃO COM ÁGUA (PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO) PARA A FE14A

Observa-se que a oxidação ocorre em múltiplas etapas. Nos primeiros dois ciclos se observa uma etapa a temperatura mais baixa, com máximo entre 400 e 700 °C, e uma principal (na verdade formada de várias sub-etapas) a temperatura mais elevada (acima de 800 °C). A partir do terceiro ciclo observa-se, ainda, uma pequena etapa de oxidação em aproximadamente 750 °C. Estas múltiplas etapas indicam a presença de diversas fases de ferro na amostra reduzida, possivelmente incluindo fases de carbono, ferro-carbono e ferro-alumínio.

A **Figura 7.11** mostra a quantidade total de hidrogênio produzido durante cada ciclo redox com etanol se inicia próximo à $1,37 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Fe}}^{-1}$ e decai lentamente, tendendo a um valor constante próximo de $1,1 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Fe}}^{-1}$. Estes valores estão próximos da quantidade de hidrogênio esperada, considerando-se a quantidade de ferro presente na amostra.

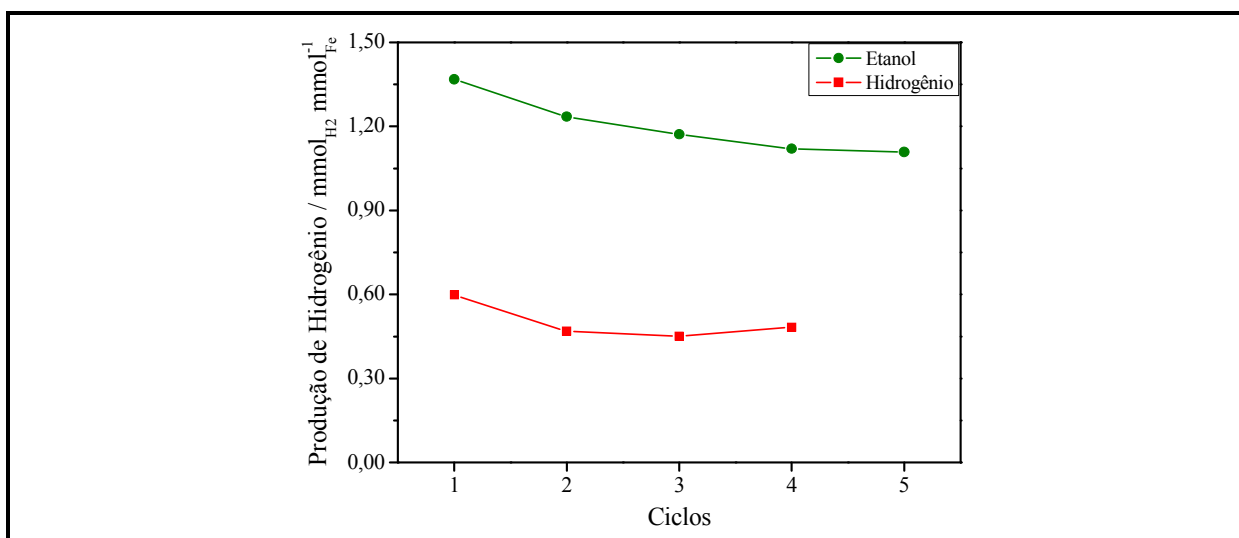
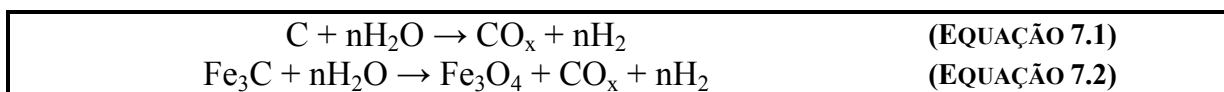


FIGURA 7.11. PRODUÇÃO TOTAL DE HIDROGÊNIO APÓS DIFERENTES CICLOS REDOX COM ETANOL E COM HIDROGÊNIO COMO REDUTOR PARA Fe14A

Um ponto importante que deve ser considerado é a possível formação de depósito de carbono e carbeto de ferro, que podem reagir com a água, produzindo H_2 e CO_x , conforme mostrado nas equações abaixo.



7.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados obtidos até o presente momento confirmam a possibilidade do uso de ciclos redox ferro/óxido de ferro como uma forma de produzir hidrogênio a partir do etanol. Os sistemas testados mostraram-se ativos pelo menos até o quinto ciclo redox, sendo que a produção de hidrogênio foi consideravelmente maior no caso da amostra suportada em alumina (Fe14A), tanto utilizando o próprio hidrogênio como agente redutor quanto quando o etanol foi utilizado na etapa de redução.

CAPÍTULOS 8

TERMÓLISE CATALÍTICA DA ÁGUA

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante o período de doutorado sanduíche, realizado na Espanha, envolvendo a utilização de ciclos redox de ferritas de níquel para produção de hidrogênio através da termólise catalítica da água. Foram preparadas ferritas com diferentes teores de níquel, suportadas ou não em alumina. As amostras foram caracterizadas por TPR, TPO, MEV, DRX, ICP e XPS e submetidas a ciclos de redução térmica e oxidação com água. Os resultados mostraram que a ferrita totalmente substituída (NiFe_2O_4) é mais facilmente reduzida termicamente, bem como apresenta maior estabilidade quando submetida a múltiplos ciclos redox. Além disso, a ferrita suportada apresentou uma produção de hidrogênio consideravelmente superior à não suportada.

El progreso consiste en el cambio.
(Miguel de Cervantes Saavedra)



8. TERMÓLISE CATALÍTICA DA ÁGUA UTILIZANDO FERRITAS DE NÍQUEL

Esta parte do trabalho de doutorado foi executada durante o período de estágio no exterior, sob co-orientação dos Prof. Dr. Jose Luis García Fierro e Rufino Navarro Yerga, no Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) vinculado ao Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), em Madrid, Espanha.

Neste capítulo serão apresentados alguns resultados do trabalho desenvolvido, ainda com o objetivo de produção de hidrogênio utilizando sistemas redox, mas através da termólise catalítica da água em duas etapas utilizando ferritas de níquel como catalisadores nos ciclos redox.

8.1.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS DE NÍQUEL

A análise química por emissão óptica (**Tabela 8.1**) das ferritas não suportadas mostram que as razões Ni/Fe das amostras são próximas dos valores teóricos (nominais). Resultado similar foi observado por análise EDS. Entretanto, os resultados de XPS mostram valores discrepantes, com maior teor de níquel superficial para as ferritas com $x = 0,50$ e $0,75$, mas valor muito baixo para a ferrita com $x = 1,00$. Isto sugere que a composição superficial da ferrita é consideravelmente diferente do volume total da partícula (*‘bulk’*) e, além disso, uma mudança estrutural das ferritas parcialmente substituídas ($x < 1,00$) para aquela totalmente substituída ($x=1,00$).

Por outro lado, o teor de oxigênio foi menor que o esperado, sugerindo a presença de vacâncias de oxigênio ou espécies de ferro parcialmente reduzidos na rede cristalina das ferritas. Este fato foi confirmado por TPO.

Para as ferritas suportadas a razão molar oxigênio/metal total (O/M) determinada por ICP-OES mostra um excesso de oxigênio, sugerindo uma ferrita parcialmente oxidada. O que pode ser explicado pelo menor tamanho das partículas de ferrita, o que a torna mais reativa ao oxigênio. A análise dessas amostras por ICP-OES também mostra uma razão mássica ferrite/alumina de 1:1 (50% de ferrita), ao invés do 1:2 (33 % de ferrita) esperado, indicando alguma perda de alumina durante o processo de síntese.

TABELA 8.1. COMPOSIÇÃO NOMINAL E REAL (DETERMINADA POR ICP, EDS E XPS) DAS FERRITAS

Codigo	Razão Ni/Fe				Razão O/(Ni+Fe+Al)	
	Nominal	ICP	EDS	XPS	Nominal	ICP
Ni000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,33	1,30
Ni025	0,091	0,090	0,059	0,070	1,33	1,21
Ni050	0,200	0,210	0,184	0,316	1,33	1,02
Ni075	0,333	0,350	0,287	0,418	1,33	1,15
Ni100	0,500	0,520	0,540	0,339	1,33	1,12
Ni100/A	0,500	0,510			1,38	1,68

Baseado nos resultados de ICP-OES, as formulas moleculares das ferritas produzidas puderam ser determinadas, como mostrado na **Tabela 8.2**.

TABELA 8.2. COMPOSIÇÃO NOMINAL E REAL PARA AS FERRITAS PRODUZIDAS.

Codigo	Fórmula Nominal	Fórmula Experimental*
Ni000	Ni _{0,00} Fe _{3,00} O _{4,00}	Ni _{0,00} Fe _{3,00} O _{3,91}
Ni025	Ni _{0,25} Fe _{2,75} O _{4,00}	Ni _{0,26} Fe _{2,74} O _{3,64}
Ni050	Ni _{0,50} Fe _{2,50} O _{4,00}	Ni _{0,52} Fe _{2,48} O _{3,07}
Ni075	Ni _{0,75} Fe _{2,25} O _{4,00}	Ni _{0,78} Fe _{2,22} O _{3,44}
Ni100	Ni _{1,00} Fe _{2,00} O _{4,00}	Ni _{1,03} Fe _{1,97} O _{3,36}
Ni100(33)/A	Ni _{1,00} Fe _{2,00} O _{4,00} / (Al ₂ O ₃) _{4,60}	Ni _{1,00} Fe _{2,00} O _{6,23} / (Al ₂ O ₃) _{3,40}

* – Normalizado para M (Ni + Fe) = 3

A análise XPS (**Tabela 8.3** e **Figuras 8.1** e **8.3**) mostra que não há relação direta entre a razão molar Ni/Fe total e superficial. Para a ferrita Ni025 a razão molar Ni/Fe superficial é próxima ao valor total (determinado por ICP-OES), mas para Ni050 e Ni075 há um aumento neste valor, indicando uma maior concentração de níquel na superfície. Por outro lado, para a ferrita Ni100 ocorre uma inversão nesta tendência, com concentração de níquel superficial menor que a total.

TABELA 8.3. ENERGIAS DE LIGAÇÃO E RAZÃO NI/FE SUPERFICIAL PARA AS FERRITAS.

Código	Fe 2p _{3/2}	Ni 2p _{3/2}	O 1s	Ni/Fe
Ni000	711.0	---	530.3 (73) 531.5 (27)	0,00
Ni025	710.8	855.3	530.0 (83) 531.3 (17)	0,07
Ni050	711.2	855.5	530.1 (68) 531.6 (32)	0,32
Ni075	710.6 (66) 711.9 (34)	855.2	530.0 (64) 531.6 (36)	0,42
Ni100	710.5	855.4	530.0 (76) 531.4 (24)	0,34
Ni100(33)/A				

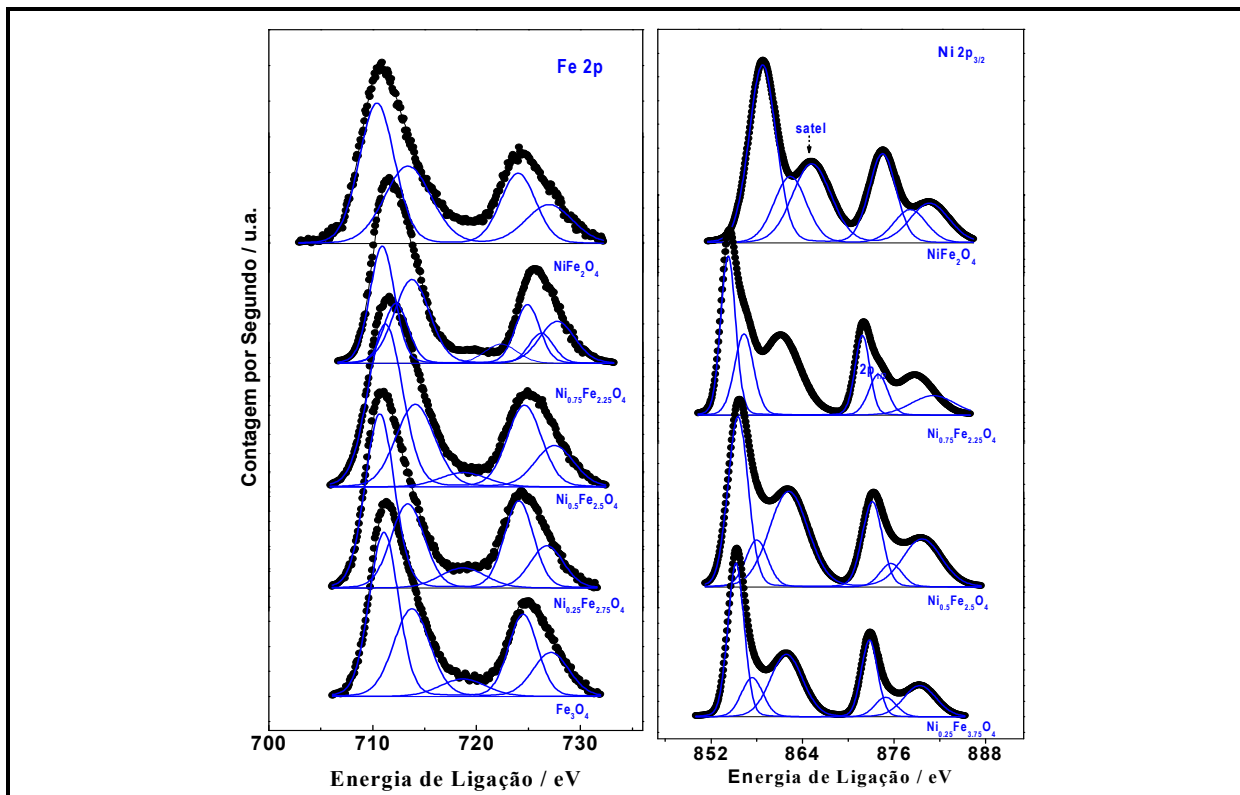


FIGURA 8.1. ESPECTROS XPS DE FERRO (ESQUERDA) E NÍQUEL (DIREITA) PARA AS FERRITAS NÃO SUPORTADAS.

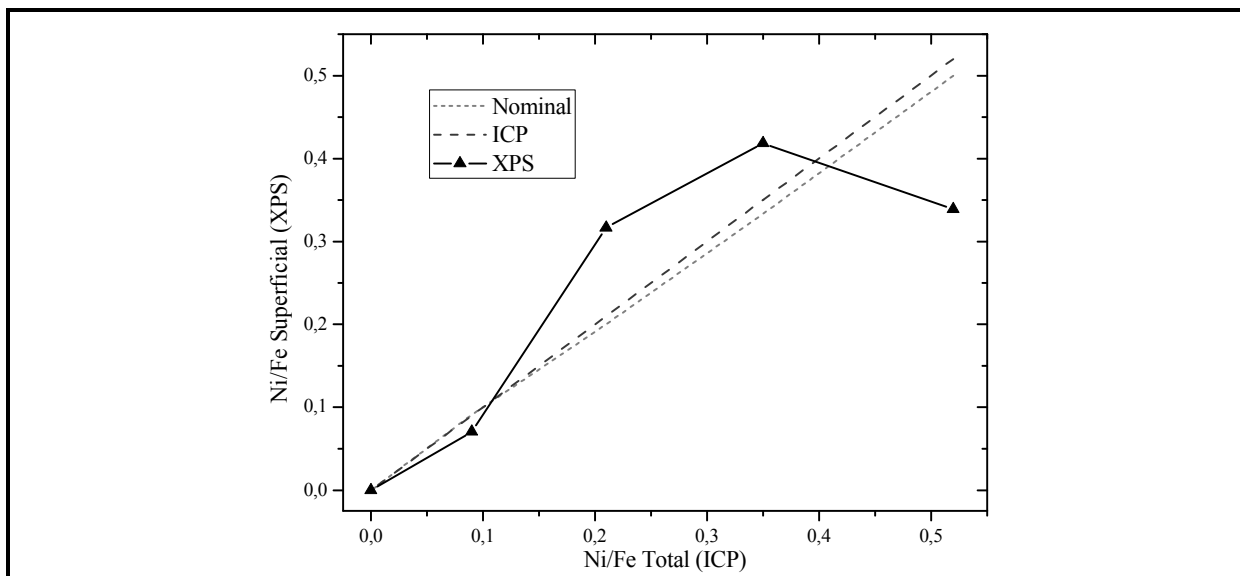


FIGURA 8.2. RAZÃO NI/FE SUPERFICIAL E TOTAL DETERMINADAS POR XPS E ICP-OES.

A área superficial, determinada por adsorção de nitrogênio utilizando o método B.E.T. é mostrada na **Figura 8.3**. Pode ser observado que a área superficial aumenta com o teor de níquel, destacadamente para $Ni_x = 1$ ($73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Uma vez que a alumina alfa utilizada como suporte possui área superficial de apenas $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, era esperado que a área da ferrita suportada fosse menor que a da não suportada. De fato, a área superficial B.E.T. da ferrita de níquel suportada foi de $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O volume de poros para todas as amostras ficou ao redor de $0,001 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, com diâmetro de poros de 15-20 nm para as não suportadas e 35 nm para a suportada.

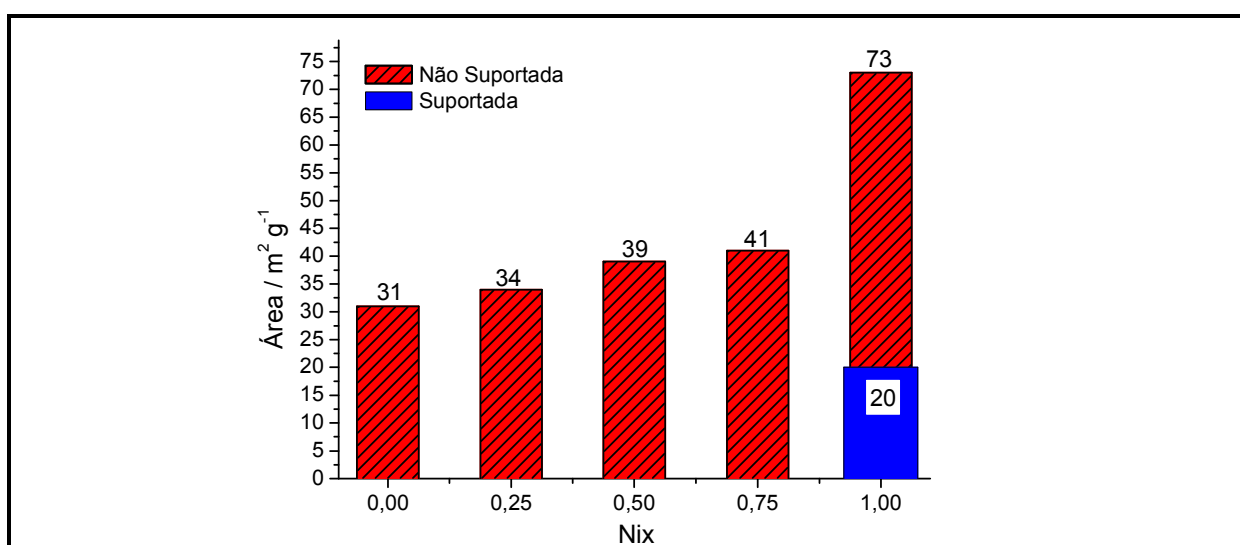


FIGURA 8.3. ÁREA SUPERFICIAL B.E.T. PARA AS FERRITES.

Os difratogramas de raios-X das ferritas (**Figura 8.4a**) mostram a formação de uma fase principal, que pode ser atribuída a uma fase do tipo espinélio invertido. Além da fase espinélio, também podem ser observadas pequenas quantidades das fases hematita e óxido de níquel em algumas amostras.

Os tamanhos médios dos cristalitos (**Figura 8.4b**), calculados utilizando a equação de Scherrer, foram de 22-26 nm. Além disso, pode-se observar um deslocamento da reflexão em 2θ ao redor de $35,6$ para valores mais altos com o aumento do teor de níquel, e os parâmetros de rede calculados para as ferritas (**Figura 8.4c**), considerando a estrutura cúbica, estão próximos aos valores teóricos, indicando que os átomos de níquel, de fato, foram incorporados a estrutura em espinélio das ferritas.

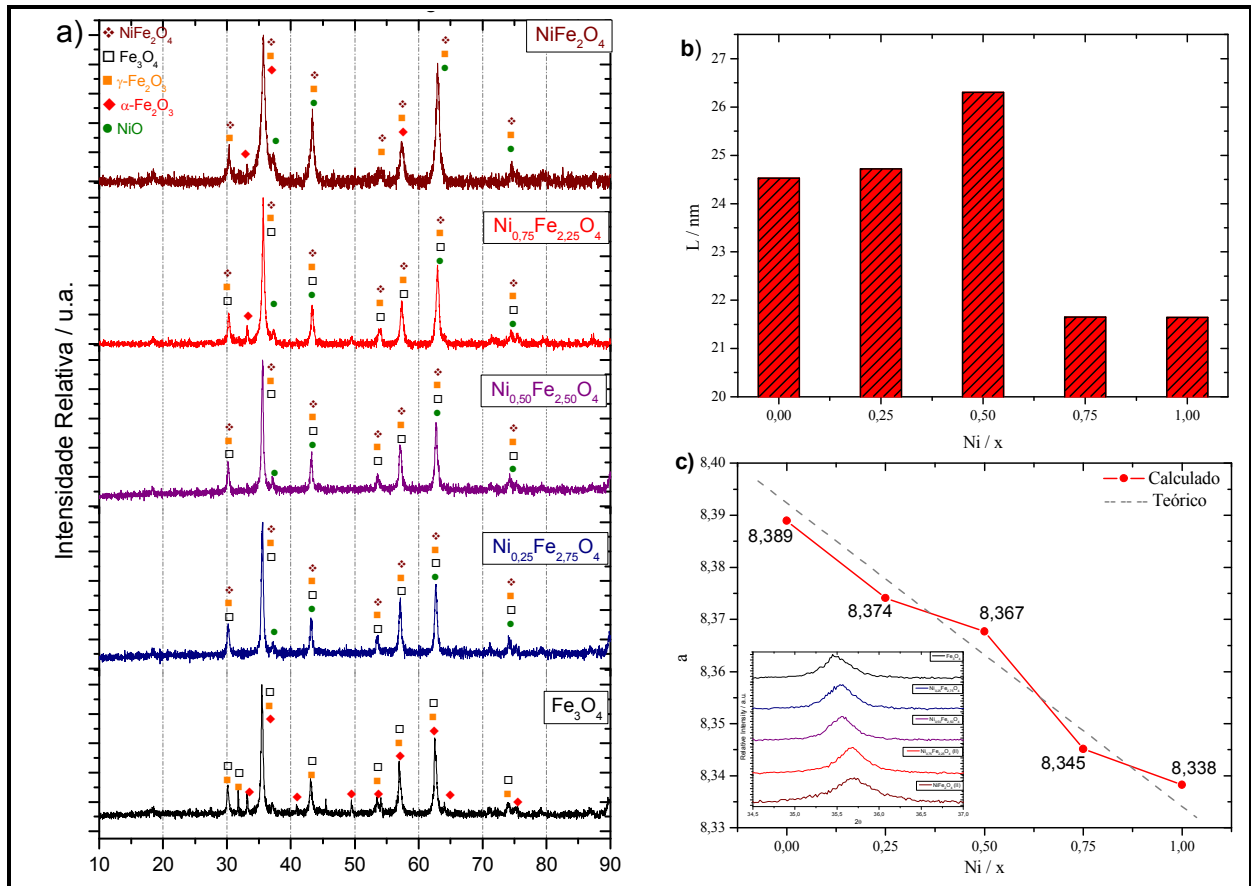


FIGURA 8.4. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X (A), TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS (B) E PARÂMETRO DE REDE (C) PARA FERRITAS COM DIFERENTES TEORES DE NÍQUEL.

A **Figura 8.5** mostra os difratogramas de raios-X das ferritas suportadas, da alumina e da ferrita não suportada para comparação. Reflexões de duas fases podem ser vistas no difratograma, confirmando a formação do composto ferrita/alumina. Devido a superposição parcial das reflexões das duas fases não foi possível determinar os parâmetros de rede para a ferrita suportada. Entretanto, utilizando a reflexão com $2\theta \approx 63^\circ$ foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos da fase ferrite em aproximadamente 17 nm, ligeiramente menor que o da amostra não suportada.

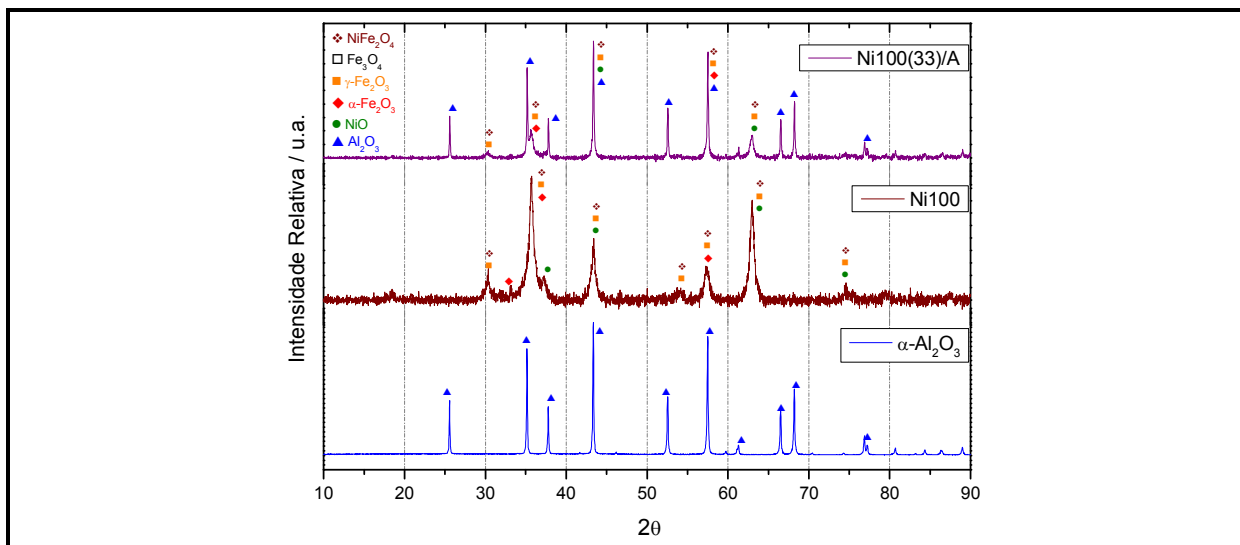


FIGURA 8.5. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA ALUMINA, NiFe_2O_4 NÃO-SUPORTADA E SUPORTADA.

As análises de TPR e TPO foram realizadas para determinar a reducibilidade relativa das diferentes ferritas de níquel. A **Figura 8.6** mostra os perfis TPR das ferritas não suportadas.

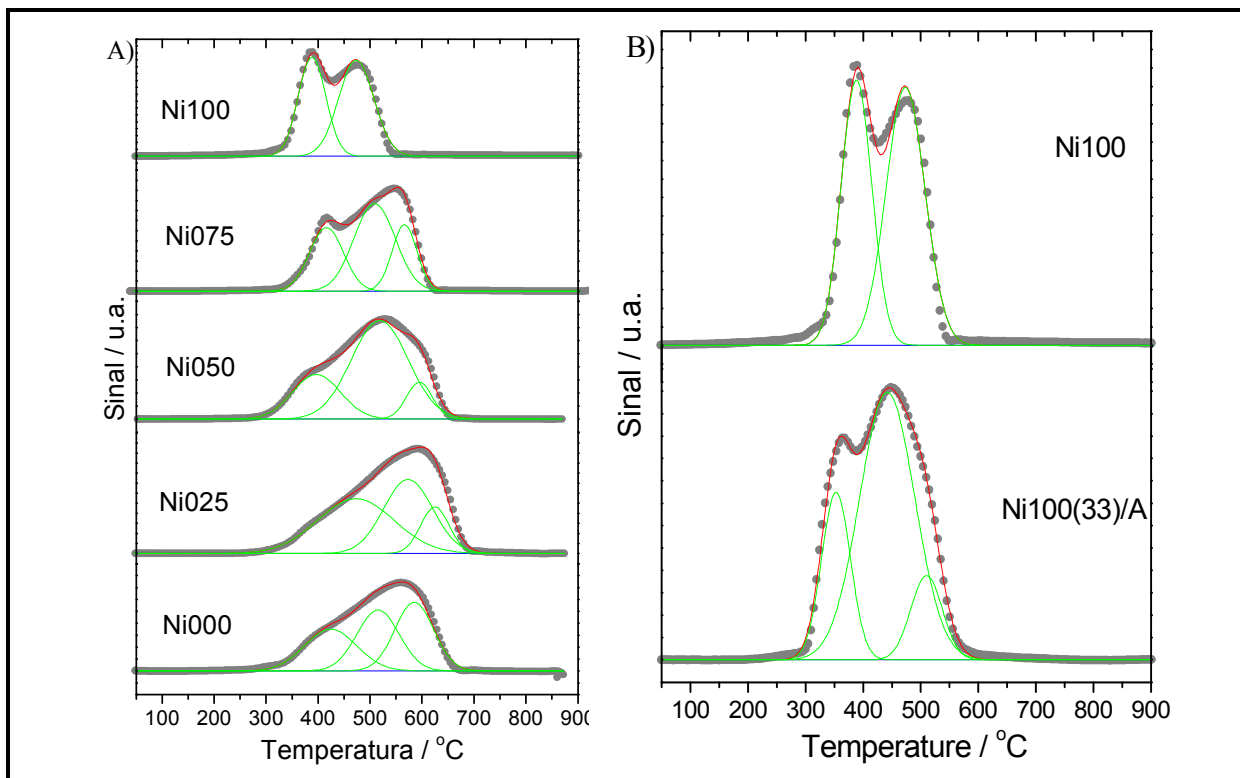


FIGURA 8.6. PERFIS TPR PARA AS FERRITAS NÃO-SUPORTADAS (A) E Ni100 NÃO-SUPORTADA E SUPORTADA (B)

Pode ser observado um deslocamento da temperatura de redução inicial para temperaturas mais baixas com o aumento do teor de níquel. Para ferritas com $x < 1$ foram identificados três etapas de redução, atribuídas à redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} , Fe^{2+} para Fe^0 e Ni^{2+} para Ni^0 . Para a amostra Ni100 somente duas etapas de redução puderam ser observadas, atribuídas a Fe^{2+} para Fe^0 e Ni^{2+} para Ni^0 .

A ferrita suportada mostrou um perfil TPR similar ao da amostra não suportada, mas apresentou uma Terceira etapa de redução, a qual pode ser atribuída a presença de alguma fase de ferro oxidado.

8.1.2. CICLOS DE TERMÓLISE CATALÍTICA DA ÁGUA EM DUAS ETAPAS

As ferritas sintetizadas foram usadas em um processo de termólise catalítica da água em ciclos de duas etapas para avaliação da atividade. Uma representação simplificada destes ciclos é mostrada na **Figura 8.7**.

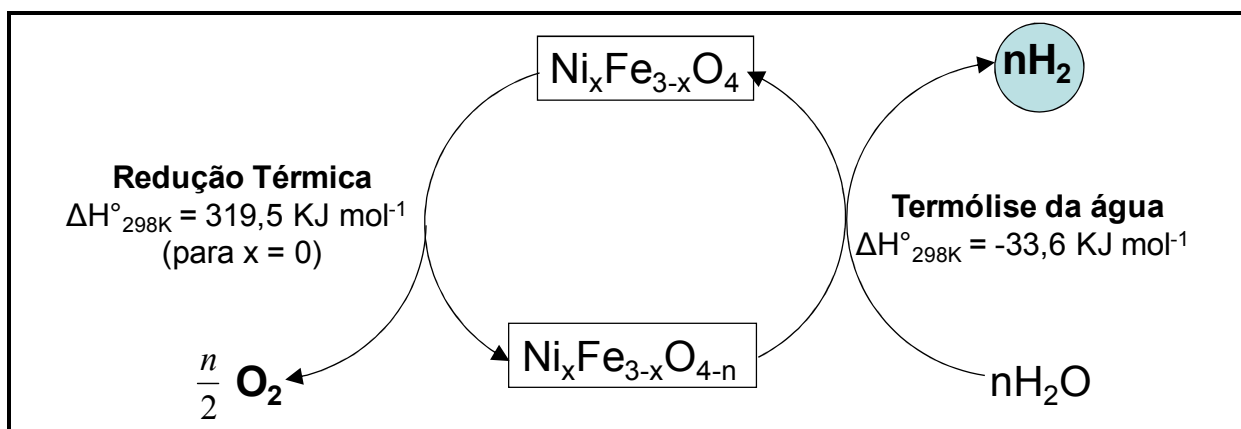


FIGURA 8.7. CICLO REDOX PARA TERMÓLISE CATALÍTICA EM DUAS ETAPAS DA ÁGUA.

A **Figura 8.8** mostra os perfis de produção de oxigênio a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante as duas etapas de redução térmica. Pode ser claramente observado que a produção de oxigênio diminui consideravelmente da primeira para a segunda etapa, o que indica que a etapa de termólise da água (oxidação) não regenera completamente a ferrita. Dentre as ferritas, aquela totalmente substituída (Ni100) foi a que apresentou maior grau de regeneração.

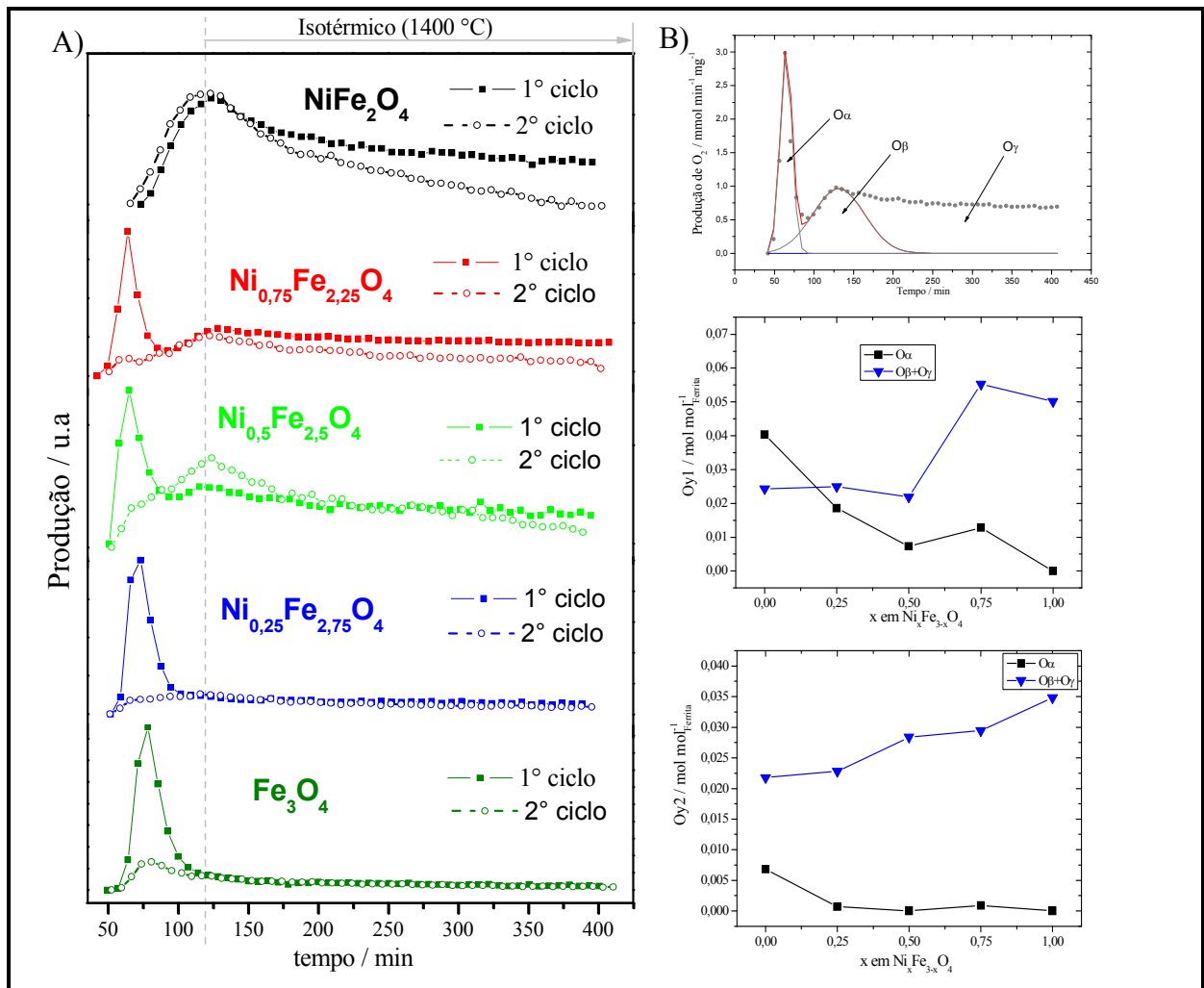


FIGURA 8.8. PERFIS DE REDUÇÃO TÉRMICA (A) E PRODUÇÃO DE OXIGÊNIO (B) PARA A PRIMEIRA E SEGUNDA REDUÇÃO DAS FERRITAS

Além disso, podem ser distinguidas três espécies de oxigênio durante a etapa de redução (**Figura 8.8**, direita superior), que foram denominados α , β e γ , do menos para o mais estável. A quantidade relativa de $O\alpha$ diminui com o aumento do teor de níquel na ferrita (**Figura 8.8**, centro e inferior). Esse tipo de oxigênio, mais facilmente removível, poderia desta forma, ser associado à estrutura da magnetita. Os outros dois tipos de oxigênio aumentam com o teor de níquel e podem ser associados ao sítio cristalino da ferrita de níquel. Pode ser observado ainda que o $O\alpha$ praticamente não é regenerado da primeira para a segunda redução.

Adicionalmente, a quantidade total de oxigênio removido foi de apenas poucos moles por mol de ferrita, menos de 2% do conteúdo total de oxigênio, o que sugere que as reações, tanto de redução quanto oxidação, ocorrem apenas na superfície das partículas de ferrita, o que é suportado pela DRX das amostras após a reação (**Figura 8.10**). Os difratogramas mostram que não há mudanças significativas na estrutura cristalina das ferritas após duas etapas de termólise catalítica, de outro modo os núcleos das partículas sofreriam alteração.

Os perfis de termólise (oxidação, produção de hidrogênio) são mostrados na **Figura 8.9**. Pode ser observado que a quantidade de hidrogênio produzido aumenta com o aumento do teor de níquel na ferrita. Ao mesmo tempo, a temperatura de oxidação decresce ligeiramente com este conteúdo.

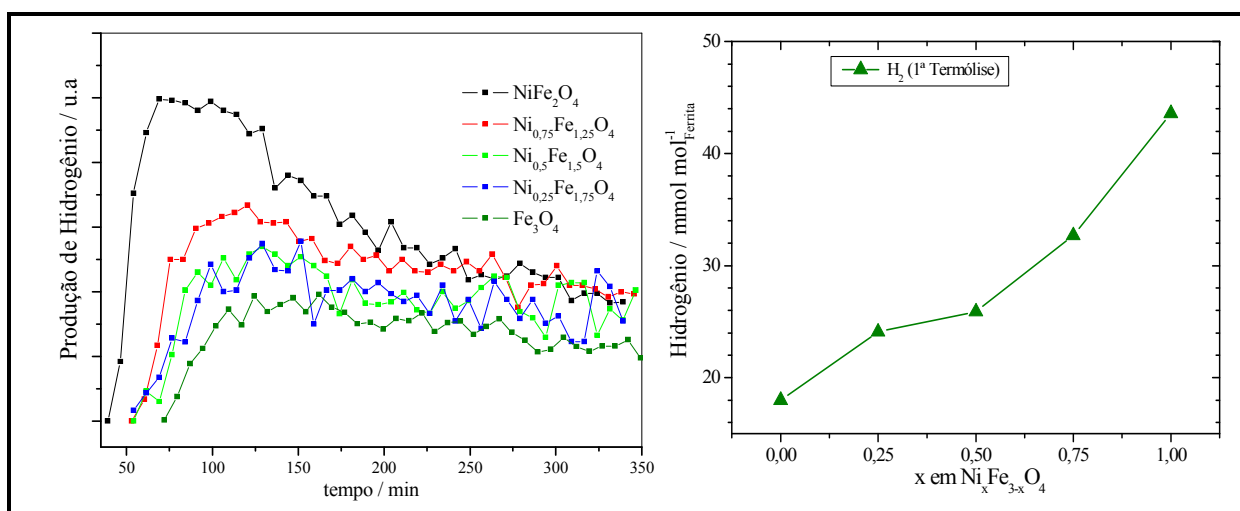


FIGURA 8.9. PERFIS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO (ESQUERDA) E PRODUÇÃO TOTAL DE HIDROGÊNIO (DIREITA) PARA A PRIMEIRA ETAPA DE TERMÓLISE CATALÍTICA.

Observa-se pela **Figura 8.9** que a produção de H_2 a partir da oxidação da ferrita com água aumenta quase linearmente com o teor de níquel.

A análise por DRX das amostras após a primeira oxidação (TC1) e a segunda redução térmica (RT2) mostra pouca variação nas composições das fases durante os ciclos (**Figura 8.10**). No entanto, ocorre uma forte sinterização, observada pelo aumento nos tamanhos médios dos cristalitos (**Figura 8.11**). Análises por microscopia eletrônica de varredura (**Figura 8.12**) mostra claramente o processo de sinterização.

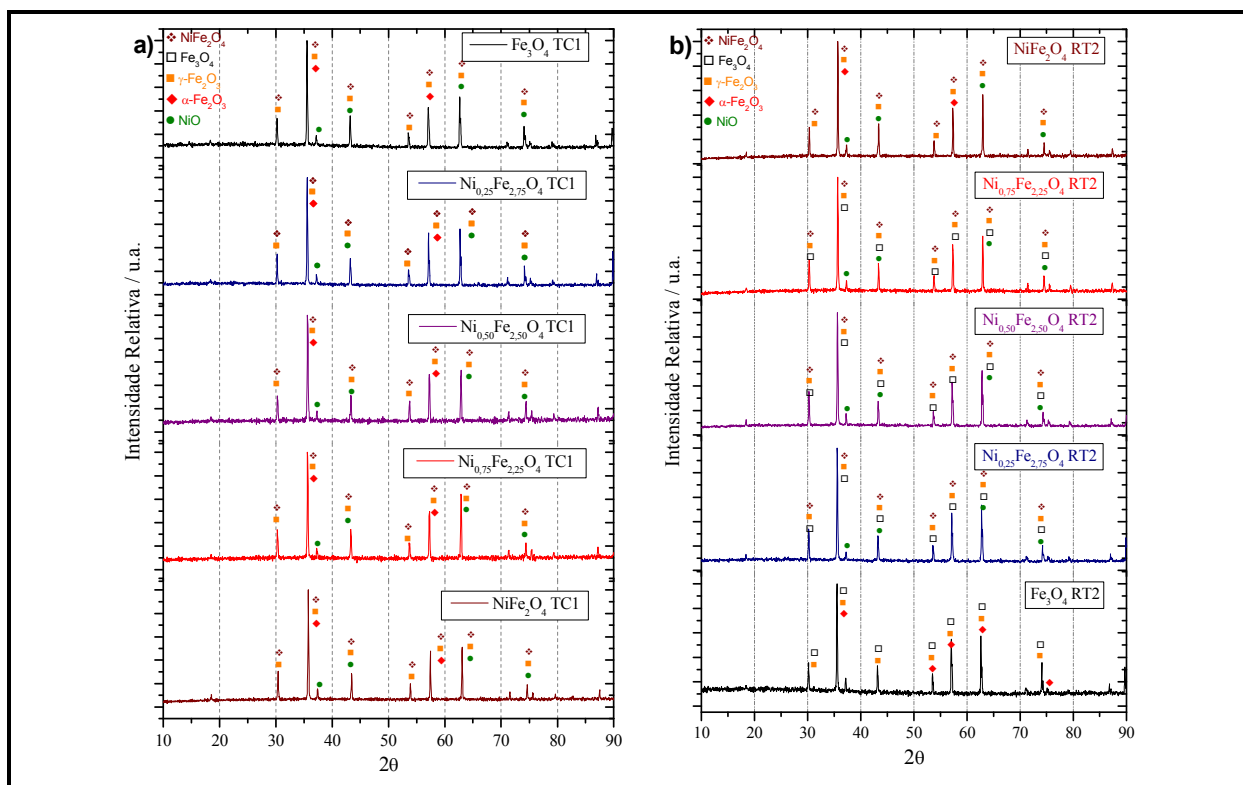


FIGURA 8.10. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS FERRITAS APÓS PRIMEIRA OXIDAÇÃO (A) E SEGUNDA REDUÇÃO (B).

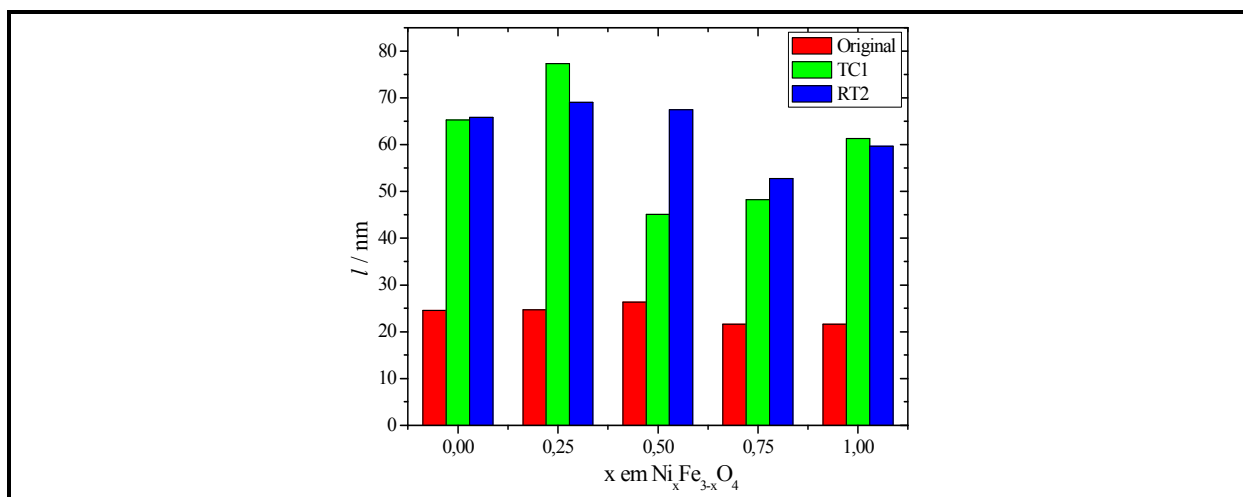


FIGURA 8.11. TAMANHOS MÉDIOS DOS CRISTALITOS ANTES E DEPOIS DAS REAÇÕES.

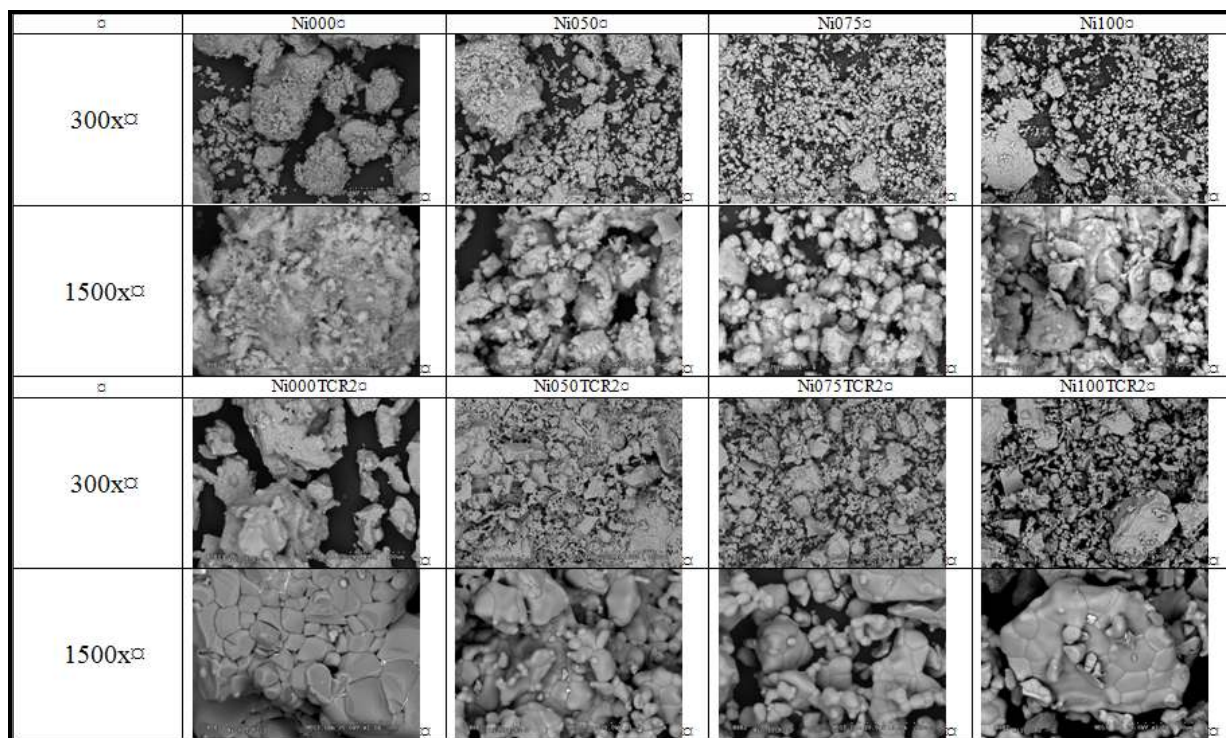


FIGURA 8.12. MICROGRAFIAS MEV DAS FERRITAS ANTES DA REAÇÃO E APÓS A SEGUNDA ETAPA DE REDUÇÃO.

Considerando os resultados de caracterização das amostras, bem como dos primeiros ciclos termoquímicos, observa-se que a ferrita totalmente substituída por níquel ($x=1$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Ni100}$) é a que apresenta maior reducibilidade e ciclabilidade, bem como foi a que apresentou maior produção de hidrogênio. Desta forma, esta ferrita foi selecionada para a realização de reações mais longas, com até 10 ciclos de redução e oxidação.

A **Figura 8.13** mostra os perfis de redução e oxidação da ferrita durante os dez ciclos consecutivos, enquanto a **Figura 8.14** mostra a variação na remoção e recuperação de oxigênio (produção de hidrogênio) durante estes ciclos. Pode ser observado que a remoção de oxigênio durante as etapas de redução decresce consideravelmente com o número de ciclos até o quinto ciclo, a partir do qual permanece mais ou menos estável. Por outro lado, a recuperação destes átomos de oxigênio, ou seja, a produção de hidrogênio, durante a etapa de termólise da água (oxidação), embora diminua ligeiramente até o quinto ciclo, volta a aumentar a partir

daí, permanecendo estável em aproximadamente 23 mmol por mol de ferrita até o décimo ciclo.

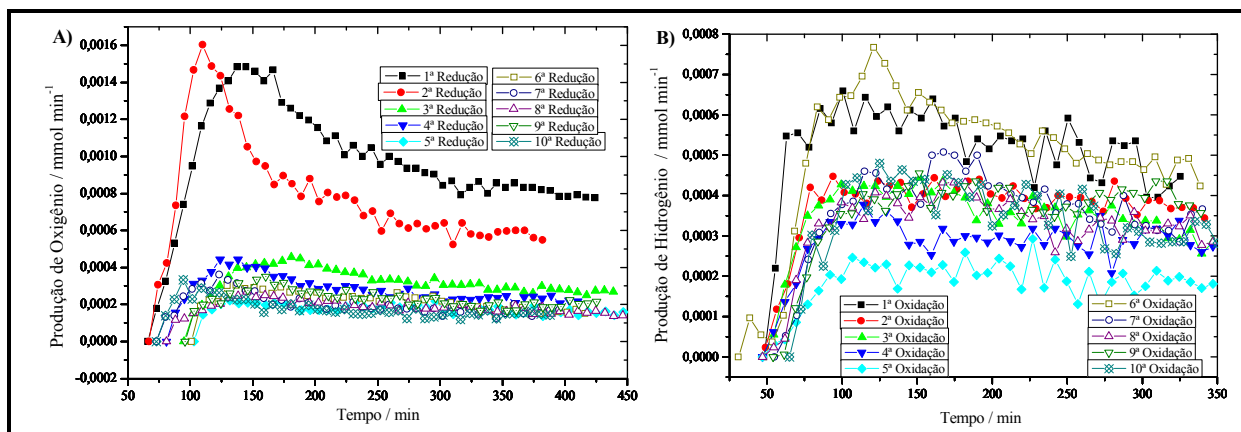


FIGURA 8.13. PERFIS DE PRODUÇÃO DE OXIGÊNIO (ESQUERDA) E DE HIDROGÊNIO (DIREITA) PARA DEZ CICLOS DE TERMÓLISE CATALÍTICA DA ÁGUA PARA A FERRITA DE NÍQUEL.

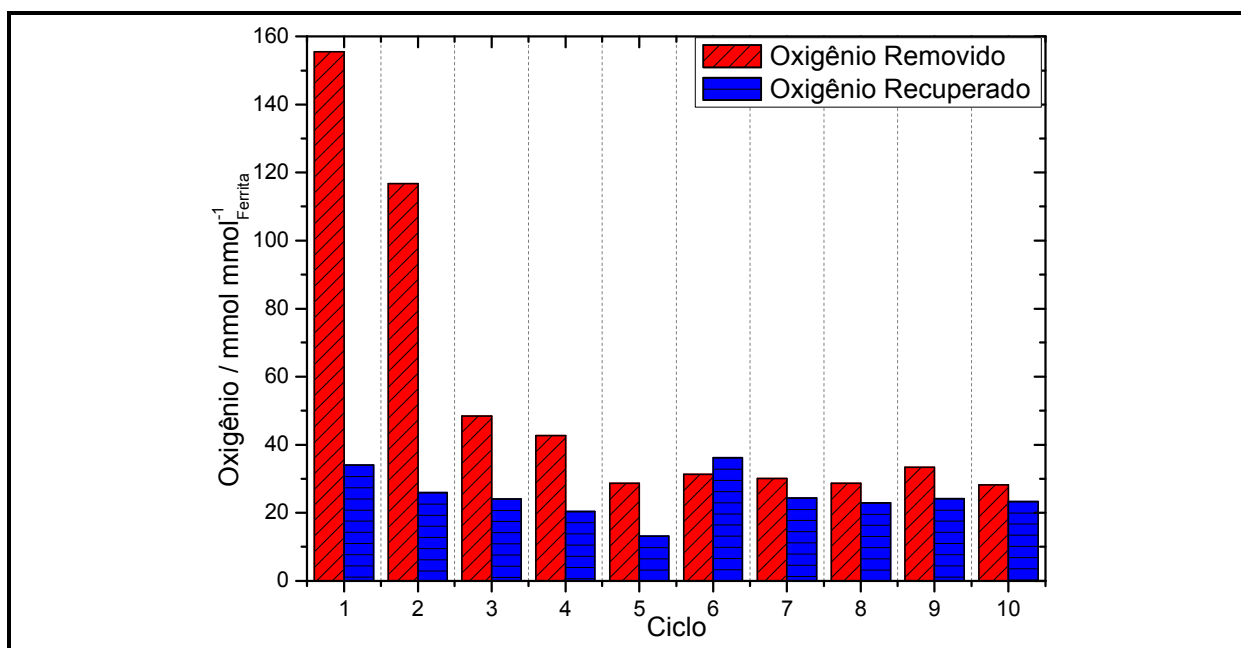


FIGURA 8.14. REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE OXIGÊNIO DURANTE OS DEZ CICLOS DE REAÇÃO.

Devido a estes resultados promissores, foi preparada a amostra de ferrita suportada em alumina, conforme descrito anteriormente, e esta foi submetida a dez ciclos de reação consecutivos. A **Figura 8.15** mostra os perfis de produção de oxigênio e de hidrogênio durante as etapas de redução térmica e termólise da água, respectivamente.

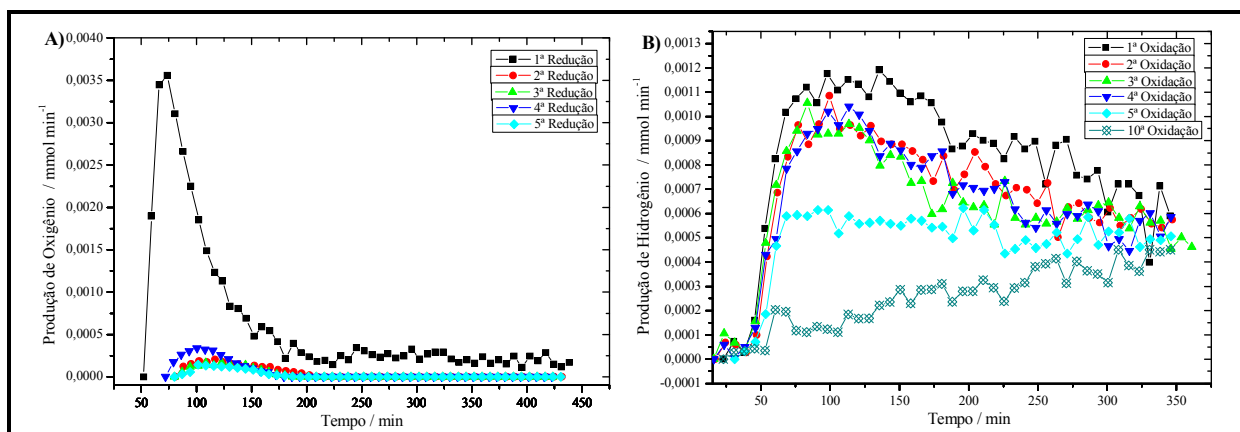


FIGURA 8.15. PERFIS DE PRODUÇÃO DE OXIGÊNIO (ESQUERDA) E DE HIDROGÊNIO (DIREITA) PARA DEZ CICLOS DE TERMÓLISE CATALÍTICA DA ÁGUA PARA A FERRITA DE NÍQUEL.

Observa-se que há uma grande diminuição na remoção de oxigênio do primeiro para o segundo ciclo, permanecendo aproximadamente constante a partir deste ciclo em diante (**Figura 8.16**). No primeiro ciclo, a quantidade de oxigênio recuperado é pouco mais da metade daquele removido, mostrando que a ferrita não é completamente regenerada durante a primeira etapa de termólise da água. Do segundo ciclo em diante, a remoção de oxigênio é consideravelmente inferior à recuperação, sugerindo que a oxidação nestes ciclos está ocorrendo em sítios já reduzidos nos ciclos anteriores e ainda não regenerados ou a sítios originalmente reduzidos.

Por outro lado, a produção de hidrogênio diminui de forma lenta, permanecendo aproximadamente constante até o quinto ciclo, mas caindo a cerca de um terço da quantidade observada no primeiro ciclo. Ainda assim, a quantidade de hidrogênio produzido por mol de ferrita suportada mostrou-se muito superior àquela da não suportada, sendo seis vezes maior no primeiro ciclo (190 mmol contra 33 mmol da não suportada), permanecendo ainda duas vezes e meia superior (58 mmol) no décimo ciclo de reação, conforme mostrado na **Figura 8.16**.

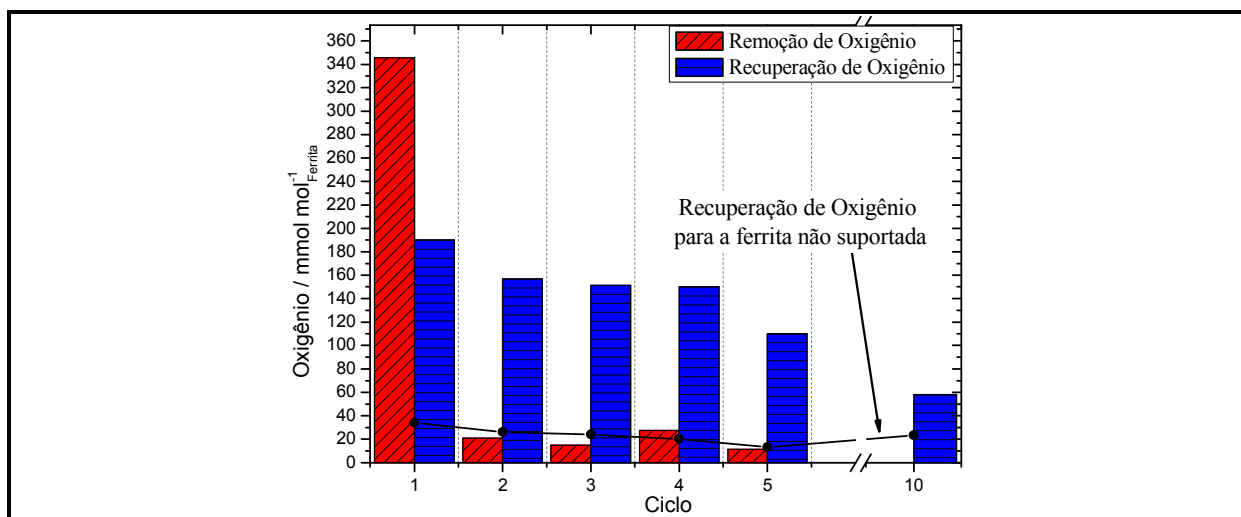


FIGURA 8.16. REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE OXIGÊNIO DURANTE OS DEZ CICLOS DE REAÇÃO.

8.2. CONCLUSÕES PARCIAIS

A caracterização das amostras mostrou que houve incorporação do níquel na estrutura cristalina da ferrita, em substituição ao ferro. Entretanto, observou-se também que a razão molar Ni/Fe superficial difere da razão total, e este fato influencia em sua atividade catalítica.

Os perfis de produção de oxigênio durante as etapas de redução sugerem a presença de três tipos de oxigênios nas ferritas, sendo que o mais lábil deles não é recuperado durante as etapas de oxidação com água.

Dentre as ferritas mássicas, aquela com maior substituição por níquel (NiFe_2O_4) foi a que apresentou melhor reducibilidade (mais facilmente reduzida) e maior ciclabilidade (estabilidade em múltiplos ciclos redox). Por outro lado, a ferrita suportada em alumina produziu uma quantidade de hidrogênio consideravelmente superior à não suportada pelo menos até o décimo ciclo redox.

CAPÍTULO 9
CONCLUSÕES

42!

(Douglas Adams)



9. CONCLUSÕES GERAIS E TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram a possibilidade de se obter ferro metálico, suportado ou não em outros materiais, a partir da redução de óxido de ferro utilizando o etanol como agente redutor em uma reação a temperatura programada.

As concentrações de ferro metálico produzido variaram conforme o tipo de suporte utilizado, sendo as fases de ferro oxidado (especialmente fases mistas com os suportes titânia e sílica), fases ferro-carbono e depósito de carbono os principais produtos secundários obtidos. Durante as ReTP foi observada formação diversos produtos, principalmente eteno, acetaldeído e éter etílico.

Quando submetidos a sucessivos ciclos redox, tanto a hematita pura quanto a suportada em alumina apresentaram boa estabilidade, sendo que a suportada levou a produção de maior quantidade de hidrogênio.

No caso do trabalho realizado durante o período no exterior, as ferritas de níquel se mostraram efetivas como catalisador da termólise da água em duas etapas, especialmente no caso das ferritas suportadas em alumina.

Entre as próximas etapas deste trabalho a serem desenvolvidas pelo grupo estão: a identificação e quantificação de todos os produtos formados durante as etapas de oxidação com a água; a otimização das reações para aumentar a eficiência e reduzir a deposição de carbono; utilização de óxidos de ferro mistos para melhorar a estabilidade e a eficiência dos ciclos redox.

Estes resultados mostram que o uso do sistema redox ferro metálico – óxido de ferro é um sistema promissor para a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis, tais como etanol e luz solar, podendo ser utilizado no futuro no armazenamento indireto de hidrogênio para uso em células a combustível.

Dentre os sistemas utilizados, a ferrita de níquel suportada mostrou-se bastante eficiente para a produção de hidrogênio para aplicações fixas, utilizando-se fornos solares ou similares (i.e. nuclear). Por outro lado, de maior interesse para o Brasil, o sistema utilizando hematita suportada em alumina e etanol como redutor se mostra mais atraente, especialmente para aplicações móveis (i.e. carros) e transporte indireto de gás natural de plataformas de grande profundidade (pré-sal), com posterior conversão em gás de síntese e síntese de hidrocarbonetos via Fischer-Tropsch.



REFERÊNCIAS

The Truth is Out There
(X-File)



REFERÊNCIAS

1. HACKER, V.; **A novel process for stationary hydrogen production: the reformer sponge iron cycle (RESC)**; *Journal of Power Sources*, v. 118, p. 311-314, 2003.
2. ARMOR, J.N.; **The multiple roles for catalysis in the production of H₂**; *Applied Catalysis A: General*, v. 176, p. 159-176, 1999.
3. SANTOS, F. M. S. M.; SANTOS, F. A. C. M.; **O Combustível "Hidrogênio"**; *Milenium on.line*, v. 31, p. 252-270, 2005. www.ipv.pt/milenium. Acesso em: 10-01-2005.
4. COOK, B.; **Introduction to fuel cells and hydrogen technology**; *Engineering Science and Education Journal*, v. 11, n. 6, p. 205-216, 2002
5. SAHAYM, U.; NORTON, M. G.; **Advances in the application of nanotechnology in enabling a 'hydrogen economy'**; *Journal of Material Science*, v. 43, p. 5395-5429, 2008.
6. CONTE, M.; DI MARIO, F.; IACOBAZZI, A.; MATTUCCI, A.; MORENO, A.; RONCHETTI, M.; **Hydrogen as future energy carrier: The ENEA point of view on technology and application prospects**; *Energies*, v. 2 (1), p. 150-179, 2009.
7. HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J.C.; **Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil**; *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 4915-4935, 2008.
8. **Brasil H₂ Fuel Cell Energy – Portal Célula a combustível**: <http://www.celulaacombustivel.com.br/>. Acesso em: 10/01/2006.
9. APPLEBY, A.J.; FOULKES, F.R.; **Fuel Cell Handbook**; 7^aed. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 2004
10. THOMAS, C. E.; JAMES, B. D.; LOMAX JR, F. D.; KUHN JR, I. F.; **Fuel options for the fuel cell vehicle: hydrogen, methanol or gasoline?**; *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 25, p. 551-567, 2000.
11. SCHOOTS, K.; KRAMER, G. J.; VAN DER ZWAAN, B. C. C.; **Technology learning for fuel cells: An assessment of past and potential cost reductions**; *Energy Policy*, v. 38, p. 2887-2897, 2010.
12. PRIGENT, M.; **On board hydrogen generation for fuel cell powered electric cars - A review of various available techniques**; *Oil&Gas Science and Technology - Revue de L'Institut Français du Pétrole*, v. 52, n. 3, p. 349-360, 1997.

-
13. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M.; **Tecnologia de células a combustível**; *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
 14. ST-PIERRE, J.; **PEMFC contaminant tolerance limit – Co in H₂**; *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 4208-4211, 2010.
 15. NASCIMENTO, A. C.; BASAGLIA, R. M. F.; CUNHA, F. T. A.; FONSECA, C. G.; BRANT, M. C.; MATENCIO, T.; DOMINGUES, R. Z.; **Correlation between yttria stabilized zircônia particle size and morphological properties of NiO–YSZ films prepared by spray coating process**; *Ceramics International*, v. 35, p. 3421-3425, 2009.
 16. MARTINS, R. F.; BRANT, M. C.; DOMINGUES, R. Z.; PANIAGO, R. M.; SAPAG, K.; MATENCIO, T.; **Synthesis and characterization of NiO-YSZ for SOFCs**; *Material Research Bulletin*, v. 44, p. 451-456, 2009.
 17. TARÔCO, H. A.; ANDRADE, S. T. P.; BRANT, M. C.; DOMINGUES, R. Z.; MATENCIO, T.; **Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS)**; *Química Nova*, v. 32 (5), p. 1297-1305, 2009.
 18. ASHLEY, S.; **Na estrada dos carros a Hidrogênio**; *Scientific América Brasil*, n. 35, Duetto Editorial, 2005.
 19. EWAN, B. C. R.; ALLEN, R. W. K.; **A figure of merit assessment of the routes to hydrogen**; *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 809-819, 2005.
 20. SANTOS, R.K.S.; BATISTA, M.S.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M.; **Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados à reação de reforma a vapor de etanol**; *Química Nova*, v. 28 (4), p. 587-590, 2005.
 21. OGDEN, J.M.; KREUTZ, T.G.; STEINBUGLER, M.M.; **Fuels for fuel cell vehicles**; *Fuel Cell Bulletin*, n. 16, p. 5-13, 1999.
 22. GALVITA, V.V.; SEMIN, G.L.; BELYAEV, V.D.; SEMIKOLENOV, V.A.; TSIKARAS, P.; SOBYANIN, V.B.; **Synthesis gas production by steam reforming of ethanol**; *Applied Catalysis A: General*, v. 200, p. 123-127, 2001.
 23. GALVITA, V.V.; SEMIN, G.L.; BELYAEV, V.D.; YURIEVA, T.M.; SOBYANIN, V.A.; **Production of hydrogen from dimethyl ether**; *Applied Catalysis A: General*, v. 216, p. 85-90, 2001.
 24. 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, p. 226-230, 1998.

25. SHIN, Y.; PARK, W.; CHANG, J.; PARK, J.; **Evaluation of the high temperature electrolysis of steam to produce hydrogen**; *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32 (10-11), p.1486-1491, 2007.
26. SIGURVINSSON, J.; MANSILLA, C.; LOVERA, P.; WERKOFF, F.; **Can high temperature steam electrolysis function with geothermal heat?**; *International Journal of Hydrogen Energy*, v.32 (9), p.1174-1182, 2007.
27. KODAMA, T.; KONDOH, Y.; YAMAMOTO, R.; ANDOU, H.; SATOU, N.; **Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO₂-supported Co(II)-ferrite**; *Solar Energy*, v. 78, p. 623-631, 2005.
28. AGRAFIOTIS, A.; ROEB, M.; KONSTANDOPOULOS, A. G.; NALBANDIAN, L.; ZASPALIS, V.T.; SATTLER, C.; STOBBE, P.; STEELE, A. M.; **Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors**; *Solar Energy*, v.79 (4), p.409-421, 2005.
29. SAKURAI, M.; BILGEN, E.; TSUTSUMI, A.; YOSHIDA, K.; **Solar UT-3 thermochemical cycle for hydrogen production**; *Solar Energy*, v.57 (1), p.51-58, 1996.
30. SAKURAI, M.; MIYAKE, N.; TSUTSUMI, A.; YOSHIDA, K.; **Analysis of a reaction mechanism in the UT-3 thermochemical hydrogen production cycle**; *International Journal of Hydrogen Energy*, v.21 (10), p.871-875, 1996.
31. KODAMA, T.; GOKON, N.; **Thermochemical Cycle for High-Temperature Solar Hydrogen Production**; *Chemical Reviews*, v. 107 (10), p. 4048-4077, 2007.
32. ALVANI, C.; LA BARBERA, A.; ENNAS, G.; PADELLA, F.; VARSANO, F.; **Hydrogen production by using manganese ferrite: Evidences and benefits of a multi-step reaction mechanism**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.31, p.2217-2222, 2006
33. NAKAMURA, T.; **Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures**. *Solar Energy*, v.19 p.467-475; 1977
34. KODAMA, T.; KONDOH, Y.; YAMAMOTO, R.; ANDOU, H.; SATOU, N.; **Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO₂-supported Co(II)-ferrite**. *Solar Energy*, v.78 (5), p.623-631; 2005
35. ROEB, M.; SATTLER, C.; KLUSER, R.; MONNERIE, N.; DE OLIVEIRA, L.; KONSTANDOPOULOS, A. G.; AGRAFIOTIS, C.; ZASPALIS, V. T.; NALBANDIAN, L.; STEELE, A.; STOBBE, P.; **Solar hydrogen production by a two-step cycle based on mixed iron oxides**. *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme*, v.128 (2), p.125-133; 2006

-
36. FRESNO, F.; FERNÁNDEZ-SAAVEDRA, R.; GÓMEZ-MANCEBO, M. B.; VIDAL, A.; SÁNCHEZ, M.; RUCANDIO, M. I.; QUEJIDO, A. J.; ROMERO, M.; **Solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles: Evaluation of the activity of commercial ferrites.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v.34 p.2918-2924; 2009
37. KANEKO, H.; GOKON, N.; HASEGAWA, N.; TAMAURA, Y.; **Solar thermochemical process for hydrogen production using ferrites.** *Energy*, v.30 p.2171-2178; 2005
38. HAN, S. B.; KANG, T. B.; JOO, O. S.; JUNG, K. D.; **Water splitting for hydrogen production with ferrites.** *Solar Energy*, v.81 p.623-628; 2007
39. KODAMA, T.; GOKON, N.; YAMAMOTO, R.; **Thermochemical two-step water splitting by ZrO₂-supported Ni_xFe_{3-x}O₄ for solar hydrogen production.** *Solar Energy*, v.82 p.73-79; 2008
40. VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E.; **Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells;** *Chemical Engineering Journal*, v. 117 (1), p. 39-49, 2006.
41. URASAKI, K.; TANIMOTO, T.; HAYASHI, T.; SEKINE, Y.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M.; **Hydrogen production via steam-iron reaction using iron oxide modified with very small amounts of palladium and zirconia;** *Applied Catalysis A: General*, v. 288, p. 143-148, 2005.
42. PIOTROWSKI, K.; MONDAL, K.; LORETHOVA, H.; STONAWSKI, L.; SZYMANSKI, T.; WILTOWSKI, T.; **Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process;** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 1543-1554, 2005.
43. GALVITA, V.; SUNDMACHER, K.; **Hydrogen production from methane by steam reforming in a periodically operated two-layer catalytic reactor;** *Applied Catalysis A: General*, v. 289, p. 121-127, 2005.
44. OTSUKA, K.; MITO, A.; TAKENAKA, S.; YAMANAKA, I.; **Production of hydrogen from methane without CO₂-emission mediated by indium oxide and iron oxide;** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 191-194, 2001.
45. ARAUJO, G. C.; SOUZA, A. O.; RANGEL, M. C.; PINHEIRO, E. A.; **Efeito da temperatura no desempenho catalítico de óxidos de ferro contendo cobre e alumínio;** *Química Nova*, v. 25, n. 2, p. 181-185, 2002.
46. HALMANN, M.; FREI, A., STEINFELD, A.; **Thermo-neutral production of metals and hydrogen or methanol by the combined reduction of the oxides of zinc or iron with partial oxidation of hydrocarbons;** *Energy*, v. 27, p. 1069-1084, 2002.

47. 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, p. 531-535, 2000.
48. OTSUKA, K.; YAMADA, C.; KABURAGI, T.; TAKENAKA, S.; **Hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles**; *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, p. 335-342, 2003.
49. HWANG, G.J.; PARK, C.S.; LEE, S.H.; SEO, I.T.; KIM, J.W.; **Ni-ferrite-based thermochemical cycle for solar hydrogen production**; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 10, n. 6, p. 889-893, 2004.
50. STEINFELD, A.; **Solar thermochemical production of hydrogen – a review**; *Solar Energy*, v.78, p. 603-615, 2005.
51. POPA, T.; XU, G.; BARTON, T. F.; ARGYLE, M. D.; **High temperature water gas shift catalysts with alumina**; *Applied Catalysis A: General*, v.379, p. 15-23, 2010.
52. SPIESS, F.J.; SUIB, S.L.; IRIE, K.; HAYASHI, Y.; MATSUMOTO, H.; **Metal effect and flow rate effect in the hydrogen production from methane**; *Catalysis Today*, v. 89, n. 1-2, p. 35-45, 2004.
53. NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; SUMATHY, K.; **A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production**; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.11 (3), p. 401-425, 2007.
54. VÁZQUEZ, M. I. S.; VIGIL, M. D. D.; GUTIÉRREZ, J. S.; COLLINS-MARTÍNEZ, V.; ORTIZ, A. L.; **Synthesis Gas Production through Redox Cycles of Bimetallic Oxides and Methane**; *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, v.12, p. 29-34, 2009.
55. CHESNOKOV, V. V.; CHICHKAN, A. S.; **Production of hydrogen by methane catalytic decomposition over Ni-Cu-Fe/Al₂O₃ catalyst**; *International Journal of Hydrogen Energy*, v.34, p. 2979-2985, 2009.
56. GALLEGO, J. S.; BARRAULT, J.; BATIOU-DUPEYRAT, C.; MONDRAGÓN, F.; **Production of hydrogen and MWCNTs by methane decomposition over catalysts originated from LaNiO₃ perovskite**; *Catalysis Today*, v.149, p. 365-371, 2010.
57. WANG, H.; WANG, G.; WANG, X.; BAI, J.; **Hydrogen production by redox of cation-modified iron oxide**; *Journal of Physical Chemistry C*, v.112, p. 5679-5688, 2008.

-
-
58. JING-BIAO, Y.; NING-SHENG, C.; ZHEN-SHAN, LI.; **Hydrogen production from the steam iron process with direct reduction of iron oxide by chemical looping combustion of coal char**; *Energy & Fuels*, v.22, p.2570-2579, 2008.
59. KALINCI, Y.; HEPBASLI, A.; DINCER, I.; **Biomass-based hydrogen production: A review and analysis**; *International Journal of Hydrogen Energy*, v.34, p. 8799-8817, 2010.
60. SAXENA, R. C.; SEAL, D.; KUMAR, S.; GOYAL, H. B.; **Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review**; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.12, p.1909-1927, 2008.
61. MANUEL, M.-F.; NEBURCHILOV, V.; WANG, H.; GUIOT, S. R.; TARTAKOVSKY, B.; **Hydrogen production in a microbial electrolysis cell with nickel-based gas diffusion cathodes**; *Journal of Power Source*, v.195, p.5514-5519, 2010.
62. JOENSEN, F.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; **Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells**; *Journal of Power Source*, v.105, p.195-201, 2002.
63. HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S.; **Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review**; *Energy & Fuels*, v.19, p.2098-2106, 2005.
64. CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; VITA, A.; FRENI, S.; **Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst**; *Journal of Power Source*, v.123, p.10-16, 2003.
65. YOUN, M. H.; SEO, J. G.; JUNG, J. C.; CHUNG, J. S.; SONG, I. K.; **Support Modification of Supported Nickel Catalysts for Hydrogen Production by Auto-thermal Reforming of Ethanol**; *Catalysis Surveys from Asia*, v.14, p.55-63, 2010.
66. XUEMEI, L.; NANQI, R.; FUNAN, S.; CHUANPING, Y.; AIJIE, W.; **Recent advances in fermentative biohydrogen production**; *Process in Natural Science*, v.18, p.253-258, 2008.
67. JIN-HO, K.; KYOUNG-HWAN, C.; YEONG, S. C.; **Hydrogen generation from solid NaBH₄ with catalytic solution for planar air-breathing proton exchange membrane fuel cells**; *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, p. 4015-4019, 2010.
68. SOLOMON, B. D.; BARNES, J. R.; HALVORSEN, K. E.; **Grain and cellulosic ethanol: History, economics, and energy policy**; *Biomass and Bioenergy*; v.31 (6), p.416-425, 2007.
69. GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; NASTARI, P. M.; LUCON, O.; **Ethanol learning curve – the Brazilian experience**; *Biomass and Bioenergy*; v.26 (3), p.301-304, 2004.
70. GRAD, P.; **Biofuelling Brazil**, *Refocus*; v.7, p.56-59, 2006.

71. AGARWAL, A. K.; **Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines**; *Progress in Energy and Combustion Science*, v.33 (3), p. 233-271, 2007.
72. CHANDRAKANT, P.; BISARIA, V. S.; **Simultaneous Bioconversion of Cellulose and Hemicellulose to Ethanol**; *Critical Reviews in Biotechnology*; v.18(4), p.295-331, 1998.
73. GUO, Z. X.; SHANG, C.; AGUEY-ZINSOU, K. F.; **Materials challenges for hydrogen storage**; *Journal of the European Ceramic Society*, v.28, p. 1467-1473, 2008.
74. MITCHELL, B. S.; **An Introduction to Material Engineering and Science**. Ed. John Wiley & Sons, 2004
75. SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J.; **Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering**; 6ª Edição, Ed. Butterworth-Heinemann, 1999.
76. CAHN, R. W.; HAASEN, P.; **Physical Metallurgy**. 4ª Edição, Ed. North-Holland, 1996.
77. WANG, C.; BAER, D. R.; AMONETTE, J. E.; ENGELHARD, M. H.; ANTONY, J.; QIANG, Y.; **Morphology and Electronic Structure of the Oxide Shell on the Surface of Iron Nanoparticles**; *Journal of the American Chemical Society*, v.131, p. 8824-8832, 2009.
78. CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U.; **The Iron Oxides**. Ed. VCH, 1996.
79. TURNOCK, A. C., EUGSTER, H. P.; **Fe-Al Oxides: Phase Relationships below 1,000°C**; *Journal of Petrology*; v.3(3), p.533-565, 1962;
80. ZENGER, M.; **New developments in the field of soft magnetic ferrites**; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; v.112(1-3), p.372-376, 1992.
81. CHIEN, C. L.; **Magnetism and Giant Magneto-Transport Properties in Granular Solids**; *Annual Review of Materials Science*; v.25, p.129-160, 1995.
82. OLIVEIRA, L. C. A.; **Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Magnetitas Dopadas com Manganês ou Magnésio**; *Dissertação de Mestrado*, UFMG, Belo Horizonte, 2000;
83. MOURA, F. C. C.; **Preparação e Caracterização de Catalisadores Baseados em Compósitos Ferro Metálico-Óxidos para Aplicações Ambientais e Tecnológicas**; *Tese de Doutorado*, UFMG, Belo Horizonte, 2006;
84. LELIS, M. F. F.; **Ferritas Dopadas com Níquel ou Cobalto: Síntese, Caracterização e Ação Catalítica na Oxidação do Monóxido de Carbono**; *Tese de Doutorado*, UFMG, Belo Horizonte, 2003;

-
-
85. MOURA, F. C. C.; OLIVEIRA, G. C.; ARAÚJO, M. H.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. D.; LAGO, R. M.; **Formation of highly reactive species at the interface Fe⁰-iron oxides particles by mechanical alloying and thermal treatment: potential application in environmental remediation processes**; *Chemistry Letter*; v.34, p.1172-1175;2005.
86. MOURA, F. C. C.; OLIVEIRA, G. C.; ARAÚJO, M. H.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. D.; LAGO, R. M.; **Highly reactive species formed by interface reaction between Fe⁰-iron oxides particles: An efficient electron transfer system for environmental applications**; *Applied Catalysis A: General*; v.307 (2), p.195-204, 2006.
87. MOURA, F. C. C.; ARAÚJO, M. H.; COSTA, R. C. C.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. D.; LAGO, R. M.; **Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites**; *Chemosphere*; v.60(8), p.1118-1123, 2005.
88. KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S.; **Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline**; *Electrochemistry Communications*, v.8 (1), p.95-101, 2006.
89. LIU, H.Y., GAO, L.; **Preparation and properties of nanocrystalline α -Fe₂O₃-sensitized TiO₂ nanosheets as a visible light photocatalyst**; *Journal of the American Ceramic Society*; v.89 (1), 370-373, 2006.
90. MAGALHÃES, F.; **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**; *Tese de Doutorado*, UFMG, Belo Horizonte, 2008;
91. KODAMA, T.; WADA, Y.; YAMAMOTO, T.; TSUJI, M.; TAMAURA, Y.; **Synthesis and characterization of ultrafine Ni(II)-bearing ferrite (Ni_xFe_{3-x}O₄, x=0.14-1.0)**; *Journal of Material Chemistry*, v.5 (9), p.1413-1418, 1995.
92. BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**; Apostila da Universidade Federal do Ceará, 2000.
93. AZÁROFF, L. V.; **Elements of X-Ray Crystallography**; McGraw-Hill Book Company, Inc.; 1968.
94. GUINIER, A.; **X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies**; W. H. Freeman and Company; 1963.
95. CULLITY, B. D.; **Elements of X-Ray Diffraction**; Addison-Wesley Publishing Company, Inc.; 1956.
96. MÖSSBAUER, R. L.; **The discovery of the Mössbauer effect**; *Hyperfine Interactions*, v. 126, p.1-12, 2000.

97. FABRIS, J. D., COEY, J. M. D., **Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e medidas magnéticas na análise de Geomateriais**; in: *Tópicos em Ciência do Solo – Vol. 2, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, Capítulo 2, p.47-1002, 2002.
98. MARGULIES, S.; EHRMAN, J. R.; **Transmission and line broadening of resonance radiation incident on a resonance absorber**; *Nuclear Instruments and Methods*, v.12, p.131-137, 1961.
99. MARGULIES, S.; DEBRUNNER, P.; FRAUENFELDER, H.; **Transmission and line broadening in the Mössbauer effect. II**; *Nuclear Instruments and Methods*, v.21, p.217-231, 1963.
100. Mössbauer Effect Data Center: <http://www.unca.edu/medc/> (Acesso em 15/05/07)
101. MANNHEIMER, W. A.; **Microscopia dos Materiais – Uma Introdução**. Rio de Janeiro: Ed.: e-Papers, 2002.
102. YOSHIDA, M. I.; BELLIS, V. M.; **Análise Térmica e suas Aplicações**. Belo Horizonte - Brasil: UFMG, 2001.
103. ALLEN, T.; **Particle Size Measurements – Volume 2 – Surface área and pore size determination**. 5ª Ed, Londres: Ed. Chapman & Hall, 1997.
104. GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2ª Ed, Londres: Academic Press Inc, 1982.
105. BUSCA, G.; LORENZELLI, V.; **Infrared study of chemisorption and reactivity of pyridine on haematite**; *Materials Chemistry*, v.6 (3), p.175-185, 1981.
106. ZHANG, C-H.; WAN, H-J.; YANG, Y.; XIANG, H-W.; LI, Y-W.; **Study on the iron–silica interaction of a co-precipitated Fe/SiO₂ Fischer–Tropsch synthesis catalyst**; *Catalysis Communications*, v.7 (9), p.733-738, 2006.
107. GE, S.; XI, L.; ZHANG, Z.; L., Y.; LI, C.; **Microstructure, magnetic properties and TMR effect of Fe–SiO₂ granular films investigated by Mössbauer spectroscopy**; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; v.226-230 (2), p.1533-1535; 2001.
108. EIBSCHÜTZ, M.; GANIEL, U.; **Mössbauer studies of Fe²⁺ in paramagnetic fayalite (Fe₂SiO₄)**; *Solid State Communications*, v.5(4), p.267-270, 1967.
109. ALCALÁ, M. D.; REAL, C.; **Synthesis based on wet impregnation method and characterization of iron and iron oxide-silica nanocomposites**; *Solid State Ionics*; v.177,

p.955-960, 2006.

110. BOOT, L. A.; VAN DILLEN, A. J.; GEUS, J. W.; VAN DER KRAAN, A. M.; VAN DER HORST, A.; VAN BUREN, F. R.; **Mössbauer spectroscopic investigations of supported iron oxide dehydrogenation catalysts**; *Applied Catalysis A: General*; v. 145, p.389-405, 1996.
111. CHEN, Y.; WILLIAMS, J. S.; CAMPBELL, S. J.; WANG, G. M.; **Increased dissolution of ilmenite induced by high-energy ball milling**; *Materials Science and Engineering A*; v. 271(1-2), p. 485-490, 1999.
112. VAUGHAN, R. W.; DRICKAMER, H. G.; **High-Pressure Mössbauer Studies on α -Fe₂O₃, FeTiO₃, and FeO**; *The Journal of Chemical Physics*; v.47 (4), p.1530-1536, 1967.
113. ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, C.L.; STEVENS, C.L.; **Química Orgânica**; 2ª.Ed., Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois S.A., 1978.
114. SOLOMONS, T.W.G.; **Química Orgânica**. 6ª Ed., Rio de Janeiro: Ed. LTC S.A, 1996.

ANEXOS

To boldly go where no man has gone before
(Star Trek)



ANEXO I
TRABALHOS EM CONGRESSO



Lista dos Trabalhos em Congresso

ROSMANINHO, M. G.; GOMES, G. M.; ZICA, R. F.; LOIS, R. C.; PEREIRA, M. C., MOURA, F. C. C.; FABRIS, J. D.; ARAUJO, M. H.; LAGO, R. M.. *Hydrogen storage and production from ethanol using iron based redox systems*. In: X Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME), 2006, Rio de Janeiro – RJ.

ROSMANINHO, M. G.; GOMES, G. M.; ZICA, R. F.; LOIS, R. C.; PEREIRA, M. C., MOURA, F. C. C.; FABRIS, J. D.; ARAUJO, M. H.; LAGO, R. M.. *Efeito das reações do etanol a diferentes temperaturas nas fases de ferro presentes em compósitos com diversos teores do metal suportado em alumina*. In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas – PE.

ROSMANINHO, M. G.; NASCIMENTO, J. S.; MOURA, F. C. C.; ARDISON, J. D.; ARAUJO, M. H.; LAGO, R. M.. *Compósitos óxidos de ferro/SiO₂: estudo das reações com etanol através da técnica de reação a temperatura programada (RETP)*. In: II Simpósio Mineiro de Ciência dos Materiais, 2007, Ouro Preto – MG.

ROSMANINHO, M. G.; GOMES, G. M.; ZICA, R. F.; LOIS, R. C.; PEREIRA, M. C., MOURA, F. C. C.; FABRIS, J. D.; ARAUJO, M. H.; LAGO, R. M.. *Estudo das reações de etanol com óxidos de ferro, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ e α -FeOOH, através da técnica de reação à temperatura programada*. In: XV Congreso Argentino de Catálise e 4º Congreso de Catálise del Mercosul, 2007, La Plata – Argentina.

ROSMANINHO, M. G.; SOUZA, L. R.; NOGUEIRA, R. K.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; ARDISON, J. D.; NAZZARRO, M. S.; SAPAG, K.; LAGO, R. M.; ARAUJO, M. H.. *Hydrogen production and storage by iron-iron oxide redox system using ethanol*. In: XIV Brazilian Meeting of Inorganic Chemistry, 2008, Foz do Iguaçu – PR.

ROSMANINHO, M. G.; NASCIMENTO, J. S.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; ARDISON, J. D.; NAZZARRO, M. S.; SAPAG, K.; MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M.; ARAUJO, M. H.. *A novel iron-iron oxide redox system for the hydrogen production and storage using ethanol*. In: International Symposium on “Catalysis for Clean Energy and Sustainable Energy” (CCESC) on occasion of 60th birthday of Prof. José Luis García Fierro, 2008, Madrid – Espanha.

ARAUJO, M. H.; LAGO, R. M.; ROSMANINHO, M. G.; MOURA, F. C. C.; NASCIMENTO, J. S.; NOGUEIRA, R. K.; SOUZA, L. R.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; ARDISON, J. D.; NAZZARRO, M. S.; SAPAG, K.; *A novel iron-based redox system for hydrogen production and/or storage from ethanol. Part I: the iron reduction.* In: 14th International Catalysis Congress, 2008, Seul – Coréia do Sul.

NOGUEIRA, R. K.; SOUZA, L. R.; ROSMANINHO, M. G.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; ARDISON, J. D.; LAGO, R. M.; ARAUJO, M. H.. *Produção e armazenamento de hidrogênio através do sistema redox reversível hematita/ferro metálico utilizando etanol.* In: XXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Belo Horizonte – MG.

ROSMANINHO, M. G.; SOUZA, L. R.; GOMES, G. M.; ZICA, R. F.; NASCIMENTO, J. S.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; ARDISON, J. D.; MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M.; ARAUJO, M. H.. *Supported Iron Based Redox Systems for Hydrogen Production and Storage from Ethanol.* In: XI Latin American Conference of the Application of the Mössbauer Effect, 2008, La Plata – Argentina.

SOUZA, L. R.; ROSMANINHO, M. G.; ARDISON, J. D.; LAGO, R. M.; ARAUJO, M. H.. *Ciclos Redoxes com Ferro/Al₂O₃: Uma Nova Rota para a Produção e “Armazenamento” de H₂ a partir de Etanol.* In: XV Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul, 2009, Armação dos Búzios – RJ.

ROSMANINHO, M. G.; HERRERAS, S.; LAGO, R. M.; ARAUJO, M. H.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G.. *Preparation and characterization of nickel ferrites for hydrogen production by a two-step water-splitting thermochemical cycle.* In: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECat'09), 2009, Ciudad Real – Espanha.

NOGUEIRA, R. K.; SOUZA, L. R.; ROSMANINHO, M. G.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; ARDISON, J. D.; MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M.; ARAUJO, M. H.. *Produção e armazenamento de hidrogênio através do sistema redox reversível hematita/ferro metálico utilizando etanol.* In: 2º. Workshop Interdisciplinar de Estudos Ambientais Avançados, 2009, Brumadinho – MG.

ANEXO II
ARTIGOS E PATENTES



Artigos Publicados

ROSMANINHO, M. G.; SOUZA, L. R.; GOMES, G. M.; ZICA, R. F.; NASCIMENTO, J. S.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; ARDISON, J. D.; MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M.; ARAUJO, M. H.; **Supported Iron Based Redox Systems for Hydrogen Production and Storage from Ethanol**; *Hyperfine Interactions*; v.195 (1-3), p.49-54, 2009.

ROSMANINHO, M. G.; TRISTÃO, J. C.; MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M.; ARAUJO, M. H.; FIERRO, J. L. G.; **Structural and surface analysis of unsupported and alumina-supported La(Mn,Fe,Mo)O₃ perovskite oxides**; *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; v.396 (1-3), p.2785-2795, 2010.

ESCAMILLA-PEREA, L.; NAVA, R.; PAWELEC, B.; ROSMANINHO, M. G.; PEZA-LEDESMA, C. L.; FIERRO, J. L. G.; **SBA-15-supported gold nanoparticles decorated by CeO₂: Structural characteristics and CO oxidation activity**; *Applied Catalysis A: General*; v.381, p. 42-53, 2010.

Patentes

TRISTÃO, J. C.; ROSMANINHO, M. G.; MOURA, F. C. C.; ARAUJO, M.H.; LAGO, R.M. **Processo de obtenção de partículas magnéticas recobertas por carbono**. Protocolo de pedido de depósito INPI 14090004556.

May the Force be with You!

(Jedi)