

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

FÁBIO AFONSO CACALANO

Estudo da produção de gás hidrogênio através do processo ferro-vapor

São Paulo
2019

FÁBIO AFONSO CACALANO

Estudo da produção de gás hidrogênio através do processo ferro-vapor

Trabalho de Formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Breda
Mourão

São Paulo

2019

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

Cacalano, Fábio

Estudo da produção de gás hidrogênio via processo ferro-vapor / F. Cacalano -- São Paulo, 2019.

78 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Geração de gás hidrogênio 2.Oxidação 3.Ferro-vapor 4.Análise cinética 5.Análise termodinâmica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Este presente trabalho é dedicado, sem sombra de dúvidas, a minha família. Pais, irmão e irmã que, através de muita dedicação, suor, companheirismo e todos os substantivos possíveis, me permitiram sonhar, entrar na Universidade de São Paulo e me graduar engenheiro.

Além de fazerem o possível para me capacitar academicamente, seja a nível básico, fundamental, médio ou superior, são os grandes responsáveis pela pessoa que me tornei.

AGRADECIMENTOS

Começo a agradecer pelas pessoas mais importantes da minha vida: minha família. Eles são a razão e motivo da realização deste trabalho. Eles me permitiram o ingresso na melhor faculdade de engenharia da América Latina. Eles me deram a base emocional e força para que eu resistisse a todas as tentações e mantivesse o comprometimento com meus deveres acadêmicos e profissionais. Eles me ensinaram o que é amar as pessoas, e como todas elas devem ser tratadas com compaixão e respeito. Eles me ensinaram a tentar ser a melhor pessoa do mundo. Meu muito obrigado a cada um de vocês por cada palavra, cada abraço e cada repreensão. Vocês são os meus maiores amores desse mundo.

Agradeço à minha namorada, Mariana, por ter sido a melhor pessoa com a qual eu cruzei o caminho em minha trajetória mundana e decidi partilhar uma vida conjunta. Muito obrigado por todo o incentivo para a realização desse trabalho tão grandioso. Muito obrigado ter o melhor coração que existe e me permitir aproveitar tudo isso ao seu lado. Muito obrigado por ser a minha grande companheira, minha grande e melhor amiga. Meu coração é seu.

Agradeço aos meus amigos do Colégio Etapa, que são parte essencial de minha vida desde 2010 e sem os quais não me vejo sem. Vocês também moldaram e influenciaram por completo a formação da pessoa que sou hoje. Tudo o que vocês já me proporcionaram é lembrado com muito carinho, e nunca encontrei pessoas iguais em qualquer outro lugar. A diferença de cada um de vocês nos torna cada vez mais complexos, interessantes e apaixonados. Meu muito obrigado a: Carlos Henrique Cataldo Toledo, Pedro Antônio Araújo Simões, Giovanna Chencci Marques, Giovanna Tiemi Takara, Kaio Takase, Thiago Minoru Kanegae, Gustavo Taniguchi, Gabriel Duarte Egea, Karen Mye Taira Maeda, Danilo Hikari Motoyama Watanabe, Simone Corrêa Jaeger, Raíssa Velten Rodrigues, Vinicius Sadao Yagyu,

Agradeço aos meus amigos da Escola Politécnica da USP, mais precisamente à gestão LX Tons de Azul da Associação Atlética Acadêmica Politécnica. Vocês tornaram minha graduação mais leve, me contemplaram com sorrisos e amizade verdadeira. A vocês, agradeço por serem a minha melhor lembrança dos tempos universitários.

Agradeço a todo corpo docente da Escola e, em especial, ao departamento do PMT. A todos os professores que participaram dessa minha jornada: meu muito obrigado. A paciência, conhecimento e experiência de todos vocês será essencial para minha vida, profissional e pessoal. Vocês são as maiores mentes da engenharia do Brasil, continuem se engrandecendo e engrandeçam a Escola de nossas vidas cada vez mais.

Agradeço a todas as pessoas que são funcionárias do PMT, sejam técnicos, pessoal de limpeza, pessoal de administração, entre outros tantos. Vocês são o coração do departamento. Vocês merecem todos os sorrisos e agradecimentos por manterem de pé e funcionando tudo. Meu mais simples e humilde agradecimento a cada um de vocês.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão por ter me aceitado como seu orientando e por ter me guiado tanto nesse trabalho, quanto na minha carreira profissional e acadêmica. O senhor é um grande exemplo para mim, por sua inteligência, conhecimento e simplicidade.

Dedução

*“Não acabarão nunca com o amor,
nem as rusgas,
nem a distância.*

*Está provado,
pensado,
verificado.*

*Aqui levanto solene
minha estrofe de mil dedos
e faço o juramento:*

*Amo
firme,
fiel
e verdadeiramente”*

Vladimir Maiakóvski

RESUMO

CACALANO, F. **Estudo da produção de gás hidrogênio através do processo ferro-vapor.** 2019. 78f. Trabalho de formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

O presente estudo estudou a etapa oxidativa do processo ferro-vapor e a consequente geração de gás hidrogênio (H_2). Para tal, foram realizados experimentos nas temperaturas 700, 750, 800, 900, 950 e 1000°C durante um período fixo de 1 (uma) hora. Após os experimentos, foram feitas análises dos óxidos formados e da cinética química. Os resultados obtidos indicam que a produção de gás hidrogênio é diretamente proporcional à temperatura de reação e área superficial e que os experimentos possuem modelos cinéticos parabólicos para menores temperaturas (maior produção de gás hidrogênio no início e estabilização durante o processo) e lineares para maiores temperaturas (camada de óxido formada não limita oxidação do ferro das superfícies mais internas). A maior estimativa de produção de H_2 é dada na temperatura 1000°C e é equivalente a 0,001 $g/min.cm^2$. Para o modelo parabólico (faixa de temperatura 700-800°C), a energia de ativação é 110,47 kJ/mol e para o modelo linear (faixa de temperatura (900-1000°C) é 123,20 kJ/mol .

Palavras-chave: Hidrogênio. Ferro-Vapor. Oxidação de Ferro. Termogravimetria. Cinética.

ABSTRACT

CACALANO, F. **The process of producing hydrogen through the steam-iron process.** 2019. 78f. Trabalho de formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

The present study studied the oxidative step of the steam-iron process and the consequent generation of hydrogen (H_2). For this, experiments were carried out at temperatures 700, 750, 800, 900, 950 and 1000 ° C for a fixed period of 1 (one) hour. After the experiments, the oxides formed and the chemical kinetics were analyzed. The results indicate that the production of hydrogen is directly proportional to the reaction temperature and surface area and that the experiments have parabolic kinetic models for lower temperatures (higher production of hydrogen at the beginning and stabilization during the process) and linear for higher temperatures (oxide layer formed does not limit iron oxidation of the innermost surfaces). The highest production estimate of H_2 is given at the temperature 1000°C and is equivalent to 0,001 g/min.cm². For the parabolic model (temperature range 700-800°C), the activation energy is 110,47 kJ/mol and for the linear model (temperature range 900-1000°C) is 123,20 kJ/mol.

Palavras-chave: Hydrogen. Steam-Iron. Oxidation of Iron. Thermogravimetry. Kinetics.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PRINCÍPIO DO PROCESSO FERRO-VAPOR.....	18
FIGURA 2 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO FE – H ₂ – H ₂ O DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO DE VAPOR D'ÁGUA PARA AS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO.	21
FIGURA 3 - DIAGRAMA DE FLUXO SIMPLIFICADO DO PROCESSO SMR CONVENCIONAL.....	23
FIGURA 4 - DESCRIÇÃO ESQUEMÁTICA DA COMBUSTÃO QUÍMICA EM LOOPING USANDO ÓXIDO DE FERRO COMO TRANSPORTADOR DE OXIGÊNIO.....	25
FIGURA 5 – DESCRIÇÃO ESQUEMÁTICA DO CLR(S)	27
FIGURA 6 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO CLR(A)	28
FIGURA 7 - CLRM PARA SYNGAS E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	30
FIGURA 8 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM LOOPING QUÍMICO.....	31
FIGURA 9 - EQUILÍBRIO DE FASE SÓLIDA ENTRE ÓXIDOS DE FERRO E FERRO METÁLICO DEPENDENDO DA COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA GASOSA ..	33
FIGURA 10 – DIAGRAMA FE-O.....	35
FIGURA 11 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO FE – H ₂ – H ₂ O DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO DE VAPOR D'ÁGUA	38
FIGURA 12 – MODELOS SIMPLIFICADOS DA CINÉTICA DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO.....	42
FIGURA 13 - VISTA SUPERIOR DA AMOSTRA DE AÇO EM FORMATO DE DISCO	44
FIGURA 14 - VISTA LATERAL DA AMOSTRA DE AÇO EM FORMATO DE DISCO	45
FIGURA 15 – BOMBA D'ÁGUA ISMATEC®.....	46
FIGURA 16 – DISPOSITIVO GERADOR DE VAPOR	47
FIGURA 17 – FORNO VERTICAL LINDBERG/BLUE M®	48
FIGURA 18 – BOCAL ADAPTADO	49
FIGURA 19 – DISPOSITIVOS DO EXPERIMENTO EM CONJUNTO	50
FIGURA 20 – DISPOSITIVO CADINHO/ARAME	51

FIGURA 21 – CONFIGURAÇÃO FINAL DO SISTEMA	52
FIGURA 22 – MEV INSPECT F50 UTILIZADO.....	54
FIGURA 23 – AMOSTRAS APÓS PROCESSO DE OXIDAÇÃO POR 1 HORA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	58
FIGURA 24 – VARIAÇÃO DA MASSA POR ÁREA EM FUNÇÃO DO TEMPO NA TEMPERATURA DE 700°C.....	59
FIGURA 25 – VARIAÇÃO DA MASSA POR ÁREA EM FUNÇÃO DO TEMPO NA TEMPERATURA DE 750°C.....	59
FIGURA 26 - VARIAÇÃO DA MASSA POR ÁREA EM FUNÇÃO DO TEMPO NA TEMPERATURA DE 800°C.....	60
FIGURA 27 - VARIAÇÃO DA MASSA POR ÁREA EM FUNÇÃO DO TEMPO NA TEMPERATURA DE 900°C.....	60
FIGURA 28 - VARIAÇÃO DA MASSA POR ÁREA EM FUNÇÃO DO TEMPO NA TEMPERATURA DE 950°C.....	61
FIGURA 29 - VARIAÇÃO DA MASSA POR ÁREA EM FUNÇÃO DO TEMPO NA TEMPERATURA DE 1000°C.....	61
FIGURA 30 - VARIAÇÃO DA MASSA POR ÁREA EM FUNÇÃO DO TEMPO EM TODAS AS TEMPERATURAS	62
FIGURA 31 – GRÁFICO DE ARRHENIUS COM VALORES DO LOGARITMO NATURAL DA CONSTANTE K_p PELO INVERSO DA TEMPERATURA.....	66
FIGURA 32 - GRÁFICO DE ARRHENIUS COM VALORES DO LOGARITMO NATURAL DA CONSTANTE K_L PELO INVERSO DA TEMPERATURA.....	66
FIGURA 33 – IMAGEM DA AMOSTRA DE 700°C OBTIDA NO MEV	68
FIGURA 34 – EDS DA CAMADA DE ÓXIDO DA AMOSTRA DE 700°C	68
FIGURA 35 – IMAGEM DA AMOSTRA DE 800°C OBTIDA NO MEV	70
FIGURA 36 – EDS DA CAMADA DE ÓXIDO DA AMOSTRA DE 800°C	70
FIGURA 37 - IMAGEM DA AMOSTRA DE 900°C OBTIDA NO MEV	71
FIGURA 38 - IMAGEM DA AMOSTRA DE 900°C OBTIDA NO MICROSCÓPIO ÓPTICO COM AUMENTO 1000X	72
FIGURA 39 - EDS DA CAMADA DE ÓXIDO 1 DA AMOSTRA DE 900°C	73
FIGURA 40 - EDS DA CAMADA DE ÓXIDO 2 DA AMOSTRA DE 900°C	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A REAÇÃO DA EQUAÇÃO 19.....	39
TABELA 2 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A REAÇÃO DA EQUAÇÃO 20.....	39
TABELA 3 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA A REAÇÃO DA EQUAÇÃO 21.....	40
TABELA 4: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO SAE1020 – FORNECEDOR DESCONHECIDO	43
TABELA 5 – RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE OXIDAÇÃO COM VARIAÇÃO DA TEMPERATURA E TEMPO FIXO EM 1H.....	56
TABELA 6 – VARIAÇÃO MÁSSICA TOTAL DOS EXPERIMENTOS DE OXIDAÇÃO COM VARIAÇÃO DA TEMPERATURA E TEMPO FIXO EM 1H.....	62
TABELA 7 – ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO (H ₂) PARA TODAS AS TEMPERATURAS COM TEMPO FIXO EM 1 HORA.	63
TABELA 8 – ESTIMATIVA DA QUANTIDADE DE GÁS HIDROGÊNIO PRODUZIDO POR UNIDADE DE ÁREA	64
TABELA 9 - VALORES DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE.....	65
TABELA 10 – RESULTADOS EDS AMOSTRA DE 700°C	69
TABELA 11 - <i>RESULTADOS EDS AMOSTRA DE 800°C</i>	71
TABELA 12 - RESULTADOS EDS AMOSTRA DE 900°C	73

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

SMR	Steam Methane Reforming
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
CLC	Chemical-looping combustion
WGS	Water-gas shift
PSA	Pressure swing adsorption
FR	Fuel reactor
AR	Air reactor
CLR	Chemical-looping reforming
CLR(s)	Steam reforming using chemical looping combustion
CLR(a)	Autothermal chemical looping reforming
CLRM	Chemical-looping reforming of methane
SR-CLC	Steam reforming integrated with chemical-looping combustion
CL-SMR	Chemical looping steam methane reforming
CLH	Chemical-looping hydrogen production
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
SAE	Society of Automotive Engineers
MMQ	Método dos Mínimos Quadrados

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área [cm^2]
$^{\circ}C$	graus Celsius
g	grama
k_p	Constante de velocidade parabólico [$kg^2/m^4/s$]
k_l	Constante de velocidade linear [$kg/m^2/s$]
ΔH^0	Variação de entalpia [kJ/mol]
kg	kilograma
k	Constante de velocidade da reação [$g/cm^2/s$]
R	Constante universal dos gases [$kJ/mol/K$]
m	massa [g]
ΔS^0	Variação de entropia [kJ/K]
ΔG^0	Energia livre de Gibbs [kJ/mol]
Δw	Variação mássica [g]
t	Tempo [s]
E_A	Energia de ativação [kJ/mol]
T	Temperatura [$^{\circ}C$]
V	Volt [V]
W	Watts [W]
mL	mililitros
min	minuto
mm	milímetro
nm	nanômetro [$10^{-6}m$]
\dot{m}_{H_2O}	vazão mássica de água [g/min]

Sumário

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS	13
LISTA DE SÍMBOLOS	14
1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Objetivos.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1. Processo Ferro-Vapor.....	20
2.2. Produção de hidrogênio por outras fontes e processos.....	22
2.2.1. Processo <i>Steam Methane Reforming</i> (SMR).....	22
2.2.2. Processo <i>Chemical Looping Combustion</i> (CLC)	24
2.3. Análise da Etapa Redutiva do Processo Ferro-Vapor.....	32
2.4. Análise da Etapa Oxidativa do Processo Ferro-Vapor.....	34
2.5. Análise Termodinâmica do Processo Oxidativo.....	36
2.6. Análise Cinética do Processo Oxidativo.....	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1. Preparação Inicial.....	43
3.2. Amostras	43
3.3. Equipamentos	45
3.4. Ensaio Termogravimétrico	50
3.4.1. Resumo dos Procedimentos.....	53
3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1. Resultados dos Ensaios de Oxidação.....	55
4.2. Resultados Termogravimétricos.....	58
4.3. Análise dos Resultados.....	63
4.4. Análise Cinética	64
4.5. Caracterização do Óxido	67
5. CONCLUSÕES.....	75
6. BIBLIOGRAFIA	76

1. INTRODUÇÃO

As reservas de combustíveis fósseis estão diminuindo rapidamente em todo o mundo, intensificando a pressão sobre as reservas existentes no dia-a-dia devido ao aumento da demanda. Não só isso, os combustíveis fósseis, atualmente contribuindo para 80% da energia primária mundial (KOTHARI; BUDDHI; SAWHNEY, 2008), estão causando enormes impactos ao meio ambiente. As mudanças climáticas impulsionadas pelas atividades humanas, em particular a produção de emissões de gases de efeito estufa, afetam diretamente o meio ambiente.

A dependência de combustíveis fósseis como as principais fontes de energia levou a graves crises energéticas e problemas ambientais, isto é, o esgotamento dos combustíveis fósseis e a emissão de poluentes. Com uma crescente expansão da quantidade de pessoas, houve um crescimento no nível de emissões de gases poluentes em virtude do aumento da produção de energia elétrica, número de indústrias, de veículos e de basicamente todos os processos que envolvem a combustão. Atrelado a esse processo de crescimento, a redução do dióxido de carbono e a emissão de poluentes durante o processo de combustão tornaram-se o foco de atenção em todo o mundo. Em 2014, o transporte foi o segundo maior setor a emitir dióxido de carbono, o que representou 23% das emissões globais de CO₂ (VAN DER HOEVEN, 2016).

Um fornecimento seguro e acessível de energia é, portanto, muito crucial para a sustentabilidade das sociedades modernas. Há uma necessidade urgente de uma troca rápida de sistemas de energia, do convencional para o renovável, que sejam sustentáveis e possam atender à demanda mundial atual e projetada de energia. Espera-se que o hidrogênio, na capacidade do vetor de energia, seja a solução ideal. Atualmente, a produção global de hidrogênio depende principalmente de processos que extraem hidrogênio da matéria-prima de combustíveis fósseis (óleo, carvão, gás natural).

Ao longo das duas últimas décadas, o gás hidrogênio está na vanguarda da pesquisa de combustíveis alternativos como o principal candidato a substituir os combustíveis fósseis convencionais, desde que os métodos possam ser encontrados

para gerar hidrogênio de maneira barata e eficiente. O gás pode ser gerado a partir de uma ampla gama de métodos, utilizando qualquer quantidade de recursos. Os métodos mais empregados hoje envolvem a extração de gás hidrogênio de hidrocarbonetos, incluindo metano e combustíveis fósseis de cadeia longa (carvão, petróleo, gás natural e suprimentos ainda não utilizados como óleo de xisto, óleo de areia betuminosa, gás natural de geologias sujeitas a pressão, etc.). Também é possível fazer extração da água usando métodos como eletrólise, mas este é um processo altamente ineficiente, associado a um alto custo de energia para a extração. Reatores nucleares e recursos energéticos renováveis (incluindo energia hidroelétrica, sistemas eólicos, sistemas de conversão de energia térmica oceânica, incluindo produção de biomassa, conversão de energia fotovoltaica, sistemas solares térmicos, etc.) também são processos produtores de H₂ (KOTHARI; BUDDHI; SAWHNEY, 2008).

O uso do gás hidrogênio (H₂) como vetor de energia ganhou atenção em diversos campos. Seu consumo no setor de transporte por meio de células de combustível constitui uma alternativa livre de emissões em comparação com os motores de combustão interna convencionais movidos a combustíveis fósseis. Emite apenas vapor de água durante o processo de combustão e a quantidade de energia produzida durante a combustão de hidrogênio é maior do que a de qualquer outro combustível em massa, como metano, gasolina ou carvão, respectivamente. O hidrogênio também possui aplicações diferentes da função de combustível de veículos, como na produção de amônia e fertilizantes, modernização de combustíveis na indústria de refino, síntese de metanol, fabricação de processos eletrônicos e metalúrgicos (RYDÉN; ARJMAND, 2012).

No entanto, para o hidrogênio se tornar uma importante fonte de energia, ele deve ser produzido de maneira eficiente e sustentável. Existem algumas abordagens diferentes para transporte e armazenamento de hidrogênio, já que o armazenamento de hidrogênio é uma das questões mais importantes e, potencialmente, o maior obstáculo para seu uso generalizado (ROSS, 2006), mas em relação a produção do gás tem-se que a reforma a vapor do metano (SMR – *Steam Methane Reforming*) é hoje a tecnologia mais amplamente utilizada para a produção de H₂ na escala industrial (KOTHARI; BUDDHI; SAWHNEY, 2008). Outro método para a produção de

H_2 em larga escala, assim como a reforma a vapor do gás natural, é o processo de ferro-vapor construído a partir de leitos fluidizados

O processo ferro-vapor é um dos métodos mais antigos para a produção industrial de H_2 de alta pureza. O processo foi desenvolvido no início do século XX por pioneiros, principalmente para produção de gás hidrogênio para dirigíveis e balões. Mais tarde, a tecnologia foi suplantada pelo processo mais eficiente e econômico de reforma de gás natural (PEÑA et al., 2010). O processo convencional ferro-vapor utiliza ferro para reduzir o vapor ao hidrogênio.

O processo ferro-vapor produz hidrogênio de alta pureza ao separar as etapas de produção de hidrogênio e redução da matéria-prima usando ferro como carreador do oxigênio em ciclos redox. Simplificadamente, a química do processo envolve duas reações subsequentes, conforme mostrado esquematicamente na Figura 1.

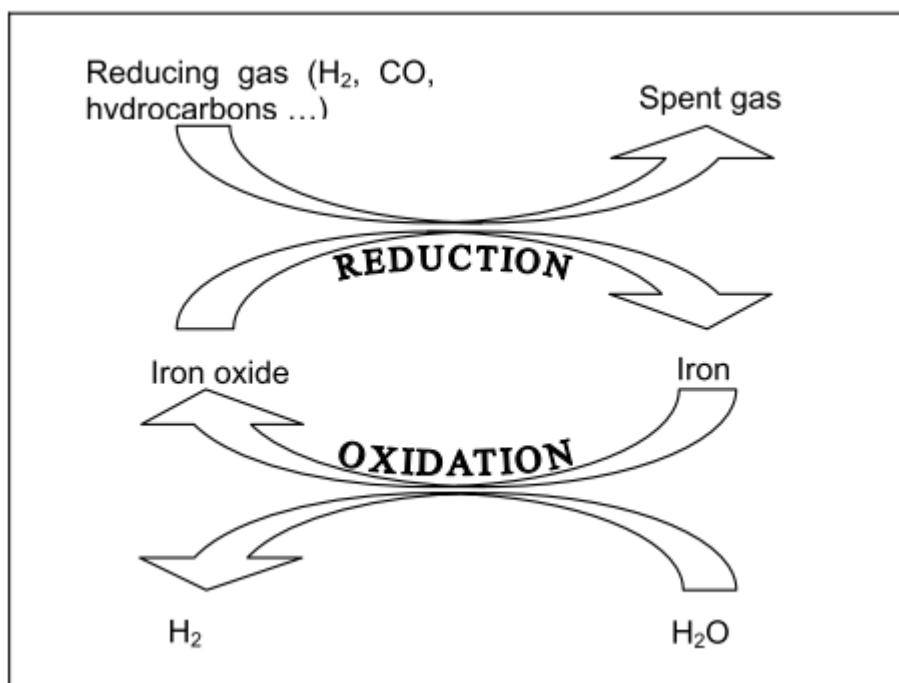


Figura 1 – Princípio do processo ferro-vapor
 Fonte: (PEÑA et al., 2010).

A maioria das pesquisas sobre o processo ferro-vapor tem se concentrado em analisar e melhorar o comportamento dos óxidos de ferro (LORENTE et al., 2009).

1.1. **Objetivos**

Este trabalho, especificamente, tem como objetivo estudar somente a parte do processo ferro-vapor condizente à oxidação de ferro com vapor d'água para a produção de gás hidrogênio.

Desse modo, os objetivos do presente trabalho são os seguintes:

1. Verificação experimental da oxidação do ferro em diferentes temperaturas e estimativa da quantidade de gás hidrogênio produzido;
2. Caracterização e identificação da camada de óxido formada pela reação com o vapor d'água. Instrumentos utilizados: MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e EDS (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia);
3. Estudar a cinética química do processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processo Ferro-Vapor

Rydén et al. (2012) separa o processo em algumas etapas. Na primeira etapa do processo, o óxido de ferro é reduzido da hematita (Fe_2O_3) para magnetita (Fe_3O_4), para wustita (FeO) e, às vezes, até para ferro metálico (Fe).

Normalmente, o carvão gaseificado era usado para realizar a redução, mas um processo moderno poderia usar uma ampla gama de combustíveis, como biomassa gaseificada, gás natural, produtos petrolíferos, gás residual industrial de altos-fornos ou refinarias, etc. O produto é reduzido óxido de ferro e CO_2 , como pode ser visto nas equações (1) → (3):



Naturalmente, a redução poderia também ser realizada com H_2 , produzindo H_2O como produto, ou com hidrocarbonetos produzindo uma mistura de CO_2 e H_2O . Independentemente da escolha do combustível, a redução prossegue até que a quantidade desejada de FeO e Fe seja obtida, ponto em que o gás redutor é ligado ao vapor. Na segunda etapa do processo, H_2 é produzido pela oxidação de FeO e Fe com vapor de acordo com as reações (4) e (5):



É necessário fornecer vapor em excesso, mas o H₂ puro é obtido quando a mistura do produto é resfriada e o vapor é condensado em água líquida. Devido a restrições termodinâmicas, não é possível oxidar Fe₃O₄ a Fe₂O₃ com vapor. Isso é mostrado no gráfico da Figura 2. Nele, é mostrada a termodinâmica de todas as reações de oxidação contempladas no processo. Portanto, qualquer quantidade de H₂ formada durante o processo de oxidação impossibilita a formação de Fe₂O₃. Se desejável, este passo de oxidação deve ser realizado com oxigênio fornecido, por exemplo, do ar (RYDÉN; ARJMAND, 2012), de acordo com a equação (6).

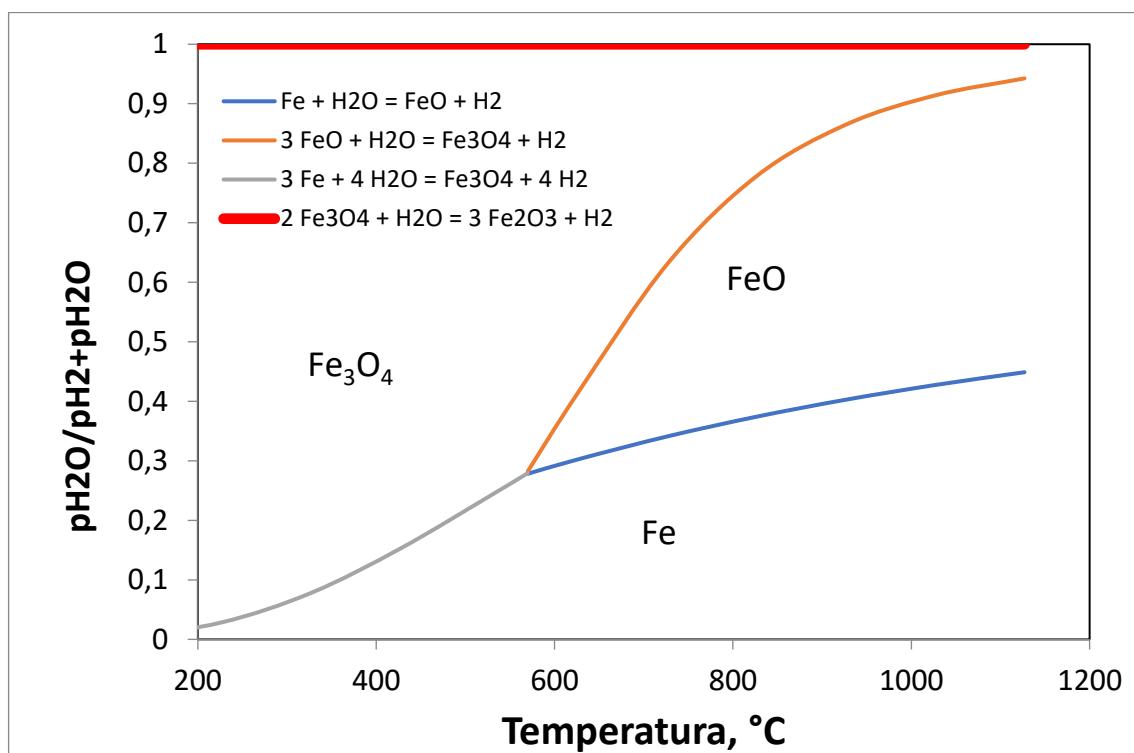


Figura 2 - Diagrama de equilíbrio Fe – H₂ – H₂O de acordo com a concentração de vapor d'água para as reações de oxidação.

Fonte: Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão



A reação (6) é fortemente exotérmica. Desde a redução de Fe₃O₄ a FeO, a reação (2) é endotérmica quando um gás contendo hidrocarboneto é usado. A reação

(6) é necessária neste caso para obter um processo contínuo e balanceado termicamente.

Tipicamente, as reações descritas acima são realizadas a temperaturas na faixa de 550-900°C (RYDÉN; ARJMAND, 2012). Cada passo da reação libera ou requer certas quantidades de calor e sua cinética de reação e termodinâmica dependem da temperatura. Por isso, é preferível conduzir as diferentes reações em diferentes níveis de temperatura, fato que tornou difícil a otimização do processo de ferro a vapor, por não se conseguir obter um processo extremamente eficiente.

Além disso, novos insights em áreas de pesquisa como catálise, termodinâmica, integração de processos e combustão em leitos fluidizados, bem como o desenvolvimento de tecnologias totalmente novas, como a combustão química em loop (CLC – *Chemical-looping combustion*), podem ajudar a facilitar a realização de uma nova geração de processos de vaporização.

Esclarecidas as reações e produtos do processo ferro-vapor convencional, volta-se ao desenvolvimento e conhecimento de novos processos, tais quais o SMR mencionado anteriormente e os processos de leito fluidizado.

2.2. Produção de hidrogênio por outras fontes e processos

2.2.1. Processo *Steam Methane Reforming* (SMR)

O processo SMR, segundo Luo et al. (2018), consiste na purificação da matéria-prima de alimentação, reforma a vapor, um reator de mudança de alta temperatura, um reator de mudança de baixa temperatura seguido por um aparelho de adsorção de oscilação de pressão para purificação do hidrogênio produzido. O diagrama esquemático simplificado do processo SMR é mostrado na Figura 3.

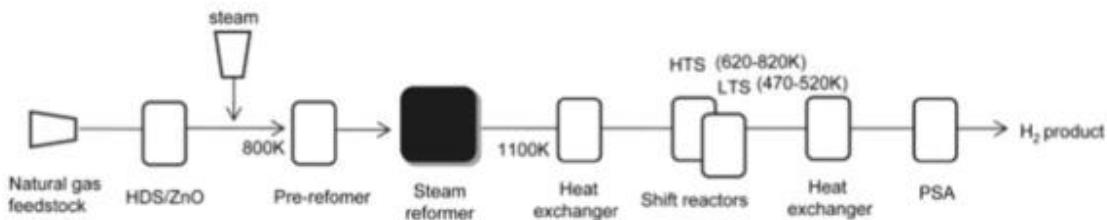


Figura 3 - Diagrama de fluxo simplificado do processo SMR convencional

Fonte: (LUO et al., 2018)

O metano precisa ser primeiramente dessulfurado, já que pequenas quantidades de enxofre são suficientes para contaminar o catalisador. O metano dessulfurado é então reformado cataliticamente na faixa de temperatura de 970-1100K para produzir gás sintético (*syngas*) com uma mistura de CO e H₂ (NORSKOV; CHRISTENSEN; ROSENFELD, 2006):



O *syngas* é resfriado e depois deslocado nos reatores de mudança de água e gás (WGS – *water-gas shift*), onde a reação WGS aumenta o rendimento de H₂ e diminui a concentração de CO.



Como etapa final, os gases, incluindo CO₂, água, metano e CO precisam ser removidos do gás de combustão, e a reação total do processo de SMR é a seguinte:



A reação SMR (Equação (7)) é altamente endotérmica e geralmente opera em temperatura acima de 1073 K. Para sustentar essa reação endotérmica, o calor é fornecido ao reator de reforma queimando parte do gás natural ou do gás de purga da adsorção por oscilação de pressão (PSA) em um forno. Portanto, este processo também libera monóxido de carbono e dióxido de carbono. O níquel é geralmente usado como o principal componente metálico dos catalisadores da reação SMR. O processo SMR também envolve o risco de formação de carbono com partículas de níquel (Ni) como catalisador (LUO et al., 2018).

Geralmente, a decomposição do metano (Equação (10)) e a reação de Boudouard (Equação (11)) podem ocorrer durante o processo (TRIMM, 1997). A formação de carbono pode levar à degradação de catalisadores e outros problemas operacionais graves, que devem ser eliminados.



Como estágio final, a adsorção por oscilação de pressão (PSA) foi usada para remover CO₂ (principalmente), água, metano e CO dos gases, a produção de H₂ a partir do processo convencional de SMR tem muitas etapas complexas de reação para purificar H₂, de modo que o investimento de capital seja alto e a eficiência do processo seja reduzida (GO et al., 2009).

2.2.2. Processo *Chemical Looping Combustion* (CLC)

A tecnologia que tem chamado a atenção nos últimos anos é a de loop químico (“chemical looping”). A combustão química em loop (CLC – *Chemical Looping Combustion*) é usada no processo de geração de calor e energia. Além disso, é um método inovador para a oxidação de combustíveis com separação inerente de CO₂. Este processo é diferente do processo de combustão convencional. Ele é realizado usando dois reatores e um óxido de metal circulante realizando a tarefa de transportar

oxigênio entre os reatores (no caso do trabalho em questão o metal será o Fe), esquematizado na Figura 4.

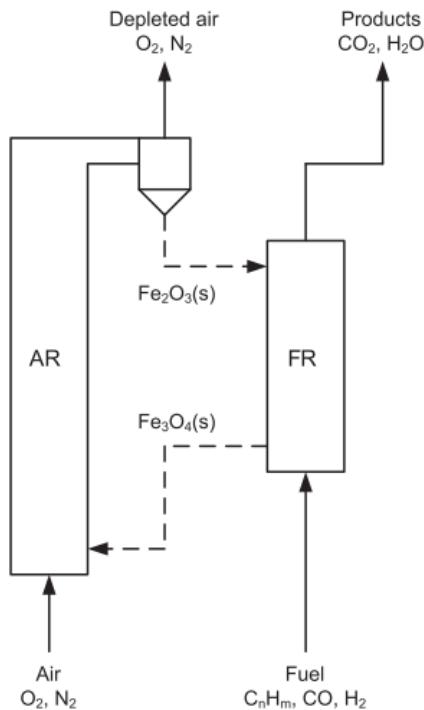
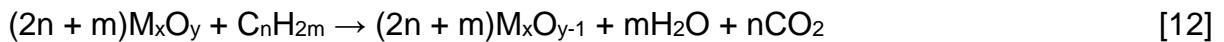


Figura 4 - Descrição esquemática da combustão química em looping usando óxido de ferro como transportador de oxigênio

Fonte: (RYDÉN; ARJMAND, 2012)

Conforme descrito por Luo et al. (2018), no reator de combustível (FR) o transportador de oxigênio é reduzido pelo combustível, que por sua vez é oxidado para CO₂ e H₂O através da reação 12. No reator de ar (AR), o transportador de oxigênio reduzido é reoxidado ao seu estado inicial com O₂ do ar através da reação 13. Diferentes tipos de materiais transportadores de oxigênio podem ser usados. Os mais comumente propostos são óxido de ferro, óxido de manganês, óxido de cobre e óxido de níquel (LYNGFELT, 2011). Devido ao fato de que o combustível e o ar são separados em CLC, os produtos de combustão de CO₂ e H₂O não são diluídos com nitrogênio. Isso significa que, ao condensar o H₂O, é possível obter CO₂ praticamente puro sem gastar energia extra necessária para a separação. Outros benefícios incluem uma grande eliminação da emissão de NO_x (GU et al., 2015) e alta eficiência térmica (JIN; OKAMOTO; ISHIDA, 1998).



A produção de hidrogênio usando tecnologia de loop químico utiliza os mesmos princípios gerais da CLC. A diferença é que os produtos procurados não são calor, mas H₂ e/ou *syngas* (H₂ e CO). O gás do reator de combustível (FR) consiste essencialmente em CO₂ e H₂O. Portanto, o resfriamento em um condensador é tudo o que é necessário para obter CO₂ quase puro, o que torna a combustão química em loop uma tecnologia ideal para a produção de calor e energia com o sequestro de carbono. A produção de hidrogênio usando a tecnologia de looping químico pode ser resumida em três categorias: reforma química de looping (CLR), produção química de hidrogênio em loop (CLH) e gaseificação de loop químico (CLG).

2.2.2.1. Processo CLR

O conceito de CLR foi originalmente proposto por Mattisson e Lyngfelt et al. (MATTISSON; LYNGFELT, 2001) em 2001. Baseado no princípio e características, pode ser classificado em três abordagens:

- i) Reforma de vapor usando combustão química de looping, CLR(s), que também é chamada de “Reforma a vapor integrada com combustão química de looping (SR-CLC → *“Steam reforming integrated with chemical looping combustion”*) em muitas literaturas,
- ii) Reforma de looping químico autotérmico, CLR(a); e
- iii) Reforma química de looping de metano (CLRM → *Chemical looping reforming of methane*), que também é chamada de “Reforma de metano a vapor de ciclo químico (CL-SMR → *Chemical looping steam methane reforming*) ou reforma do metano a vapor em duas etapas” (*two-step steam methane reforming*).

2.2.2.1.1. CLR(s)

A descrição esquemática do CLR(s) é mostrada na Figura 5. Rydén e Lyngfelt (2006) citam algumas vantagens do processo CLR(s) em relação ao SMR e fazem as seguintes comparações (RYDÉN; LYNGFELT, 2006):

- i) Quase 100% de CO₂ pode ser capturado durante o processo apenas por uma separação de H₂O no gás de combustão de FR sem gastar qualquer energia extra necessária para a separação, porque o gás da unidade de PSA é usado como combustível no FR;
- ii) Maior coeficiente de transferência de calor pode ser obtido para o exterior de um tubo em um leito fluidizado do que em um forno devido às partículas fluidizadas quentes, portanto, deve ser relativamente fácil obter e manter a temperatura desejada do reformador;
- iii) Nenhum NO_x térmico será formado devido ao nível relativamente baixo de temperatura no AR, que é similar ao do processo CLC;
- iv) O consumo de energia para compressão de H₂ produzido será reduzido, uma vez que a reforma de vapor ocorre a pressão elevada (LUO et al., 2018).

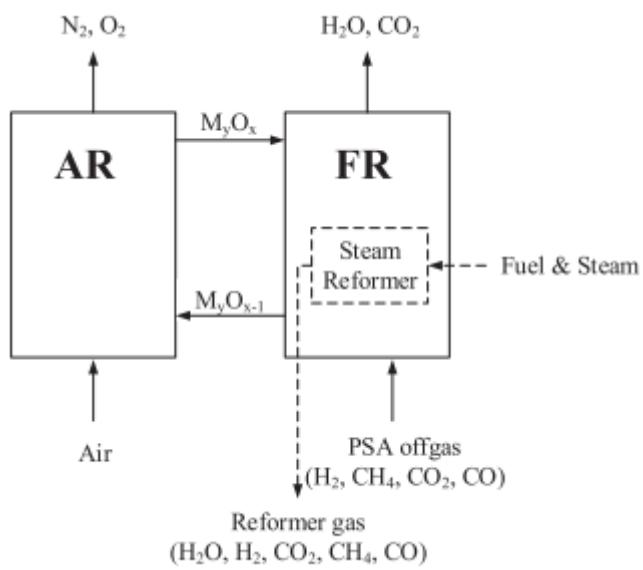


Figura 5 – Descrição esquemática do CLR(s)

Fonte: (LUO et al., 2018)

2.2.2.1.2. CLR(a)

O CLR(a) em sua forma mais básica pode ser descrito como um processo de combinação da oxidação parcial e reforma a vapor de combustíveis de hidrocarbonetos, e seu esquema pode ser representado pela Figura 6. O processo de oxidação parcial é exotérmico, mas o processo de reforma a vapor é altamente endotérmico. Para manter a manutenção total do processo no estado exotérmico, a proporção entre o processo de reforma e o processo de oxidação parcial deve ser mantida em um valor baixo (LUO et al., 2018).

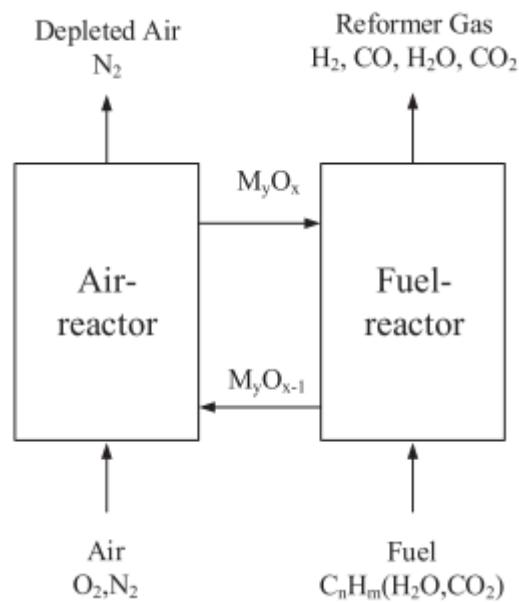


Figura 6 – Diagrama esquemático do CLR(a)

Fonte: (LUO et al., 2018)

As principais vantagens do CLR(a) em comparação com a tecnologia SMR são (RYDÉN; LYNGFELT; MATTISSON, 2006):

- i) nenhuma combustão externa é necessária para fornecer calor ao processo de reforma;

- ii) Nenhuma emissão de CO₂ surge da combustão externa, pois todo o carbono envolvido está disponível no gás de síntese;
- iii) Menos vapor é necessário e menos catalisador é requerido por unidade de alimentação de combustível;
- iv) Sem limitação da taxa de reação por transferência de calor, pois a transferência de calor é muito alta no leito fluidizado;
- v) Menos preocupação com relação aos contaminantes de enxofre (GARCÍA-LABIANO et al., 2009), e nenhum NO_x térmico será formado (ISHIDA; JIN, 1996).

2.2.2.1.3. CLRM

O CLRM é uma tecnologia que pode gerar hidrogênio e *syngas* puros separadamente e simultaneamente. Seu esquema é mostrado na Figura 7. Semelhante ao CLR(a), o metano é parcialmente oxidado pelo oxigênio da rede do transportador de oxigênio no FR para produzir gás de síntese (*syngas*), mas o oxigênio reduzido não é oxidado pelo ar no AR. O oxigênio reduzido é oxidado sim pelo vapor para recuperar oxigênio da rede e simultaneamente produzir hidrogênio no reator a vapor (SR). Geralmente, um AR é adicionado para recuperar completamente o oxigênio da estrutura. O processo CLRM é atraente porque pode produzir gás de síntese e hidrogênio simultaneamente. O hidrogênio puro pode ser obtido a partir da saída do SR, simplesmente resfriando e condensando o vapor, sem necessidade de tratamentos adicionais com gás.

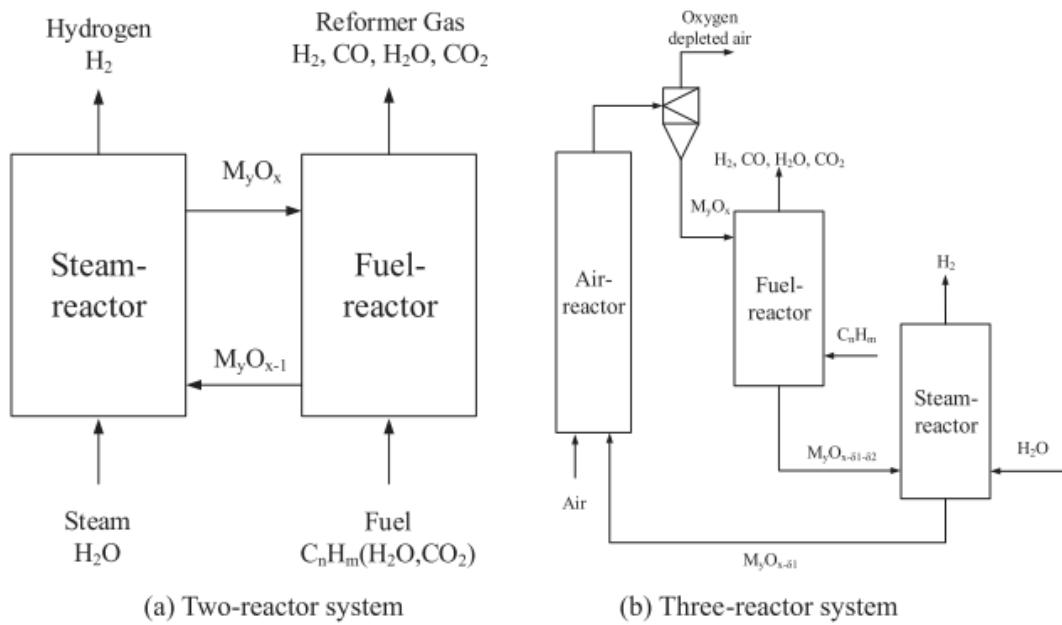


Figura 7 - CLR para syngas e produção de hidrogênio.

Fonte: (LUO et al., 2018)

Sendo assim, o processo CLR(s) combina o processo de looping químico e o processo de reforma a vapor. De acordo com Luo et al. (2018), tem boas perspectivas para aplicações industriais, mas ainda há muitos desafios a serem resolvidos. Por exemplo, a erosão potencial dos tubos do reformador pelos transportadores de oxigênio e o balanço térmico entre o FR e o AR precisam ser considerados. Além disso, o gás do reator de combustível contém CH_4 , CO e H_2 . Comparado ao CO e H_2 , a conversão de CH_4 é muito mais difícil. O desenvolvimento do transportador de oxigênio com alta seletividade, alta estabilidade e alta reatividade com metano e alta resistência à deposição de carbono é o aspecto chave para o sucesso da operação dos processos CLR(a) e CLRM (LUO et al., 2018).

2.2.2.2. Processo CLH

O processo CLH pode ser descrito como um processo de combinação da oxidação parcial e gaseificação a vapor de combustíveis sólidos, e o processo total é

exotérmico. No FR, a redução para Fe seria vantajosa, uma vez que a capacidade de produzir hidrogênio sobre a transição de Fe_3O_4 para Fe é aproximadamente quatro vezes maior que a transição de Fe_3O_4 para $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$, mas a produção de H_2 diminui menos acentuadamente durante a transição nos processos redox. O gás de escape do reator de oxidação de vapor é apenas a mistura de H_2 e vapor de água. CO_2 e H_2 quase puros podem ser obtidos da saída do FR e do SR somente com água condensada. Em geral, as vantagens do processo CLH podem ser classificadas da seguinte forma:

- i) Nenhum reator de mudança (*shift reactor*) de gás de água e processo de separação de CO_2 são necessários;
- ii) Apenas um tipo de transportador de oxigênio é necessário comparado aos catalisadores sólidos complexos no processo SMR;
- iii) Nenhum processo adicional de purificação de hidrogênio é necessário devido ao altamente concentrado de hidrogênio.

O esquema do processo CLH é mostrado na Figura 8.

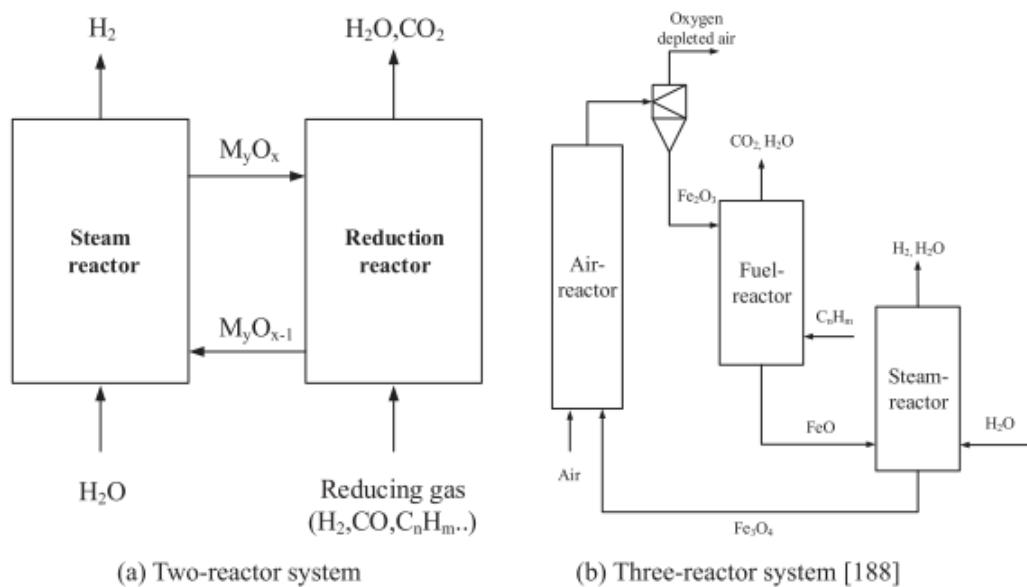


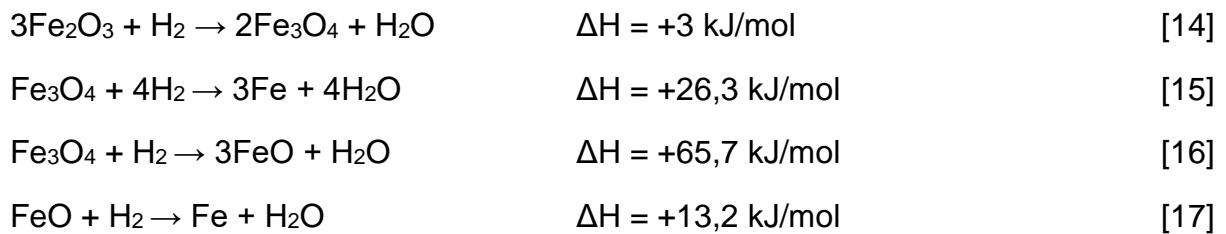
Figura 8 - Diagrama esquemático da produção de hidrogênio em looping químico.

Fonte: (LUO et al., 2018)

O processo CLH tem despertado grande atenção porque pode produzir hidrogênio ultra-puro sem mais etapas de purificação. Luo et al. (2018) também faz algumas afirmações, tais como que o processo CLH deve ser desenvolvido para uso sob condições de alta temperatura e alta pressão; a produção de hidrogênio aumentará com o aumento da temperatura, mas o Fe_2O_3 pode sinterizar a altas temperaturas; a alta pressão também promove as reações de deposição de carbono, o que tem efeito negativo sobre a pureza do hidrogênio (LUO et al., 2018). Portanto, aumentar a estabilidade dos portadores de oxigênio a alta temperatura e alta pressão e a capacidade de resistência à deposição de carbono são os fatores-chave no processo de operação industrial.

2.3. Análise da Etapa Redutiva do Processo Ferro-Vapor

Pineau, Kanari e Gaballah (2006) estabelecem que geralmente a redução de hematita (Fe_2O_3) para Fe segue uma sequência de reação de dois ou três passos, abaixo e acima de 570 °C, respectivamente, via magnetita (Fe_3O_4) e wustita (FeO), além das pressões parciais relativas dos agentes redutores e oxidantes, de acordo com o diagrama representado pela Figura 9 e as equações (14)→(17). Geralmente, admite-se que a wustita é instável abaixo de 570 °C sob equilíbrio termodinâmico. (PINEAU; KANARI; GABALLAH, 2006).



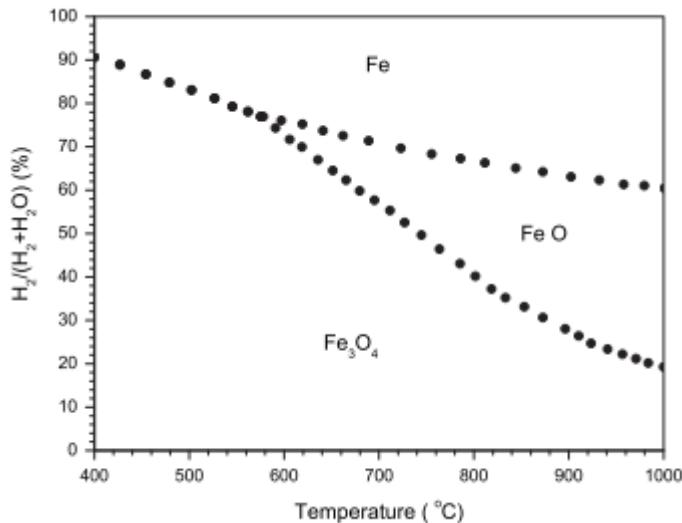


Figura 9 - Equilíbrio de fase sólida entre óxidos de ferro e ferro metálico dependendo da composição da atmosfera gasosa

Fonte: (LORENTE; HERGUIDO; PEÑA, 2011)

Um dos parâmetros mais importantes da redução de hematita é a energia de ativação aparente, uma vez que define as dimensões do reator e o consumo de energia (PINEAU; KANARI; GABALLAH, 2006). A pesquisa bibliográfica de Pineau, Kanari e Gaballah ainda indica que seu valor depende da matéria-prima inicial, natureza do gás redutor, faixa de temperatura, etapa de reação, presença de vapor de água na mistura de gases, impurezas, forma física, etc.

Dada a grande variedade de parâmetros que influenciam o processo, Lorente et al. (2011) afirma que, embora várias tentativas tenham sido feitas para desenvolver uma equação cinética generalizada para a redução gasosa do óxido de ferro, elas só obtiveram sucesso na obtenção de equações independentes para diferentes condições de reação. Além disso, discrepâncias consideráveis existem entre os dados cinéticos relatados (LORENTE; HERGUIDO; PEÑA, 2011).

Outra característica relevante da redução do óxido de ferro diz respeito à influência da água, como produto de reação. Svoboda e Baxter (2007) demonstraram que o vapor de água diminui consideravelmente a taxa de redução dos óxidos de ferro (SVOBODA; BAXTER, 2007). No primeiro caso, este efeito é atribuído ao equilíbrio na redução de magnetita com hidrogênio, que é descrito pela Eq. (15).

Espera-se a partir de dados termodinâmicos que a reação representada na Eq. (15) seja deslocada para o lado da formação de hidrogênio em temperaturas entre 100 e 500°C, de acordo com a mesma publicação de Svoboda e Baxter. Dentro desta faixa de temperatura, o deslocamento do equilíbrio da reação para o lado da formação de Fe pode ser idealmente alcançado pela remoção contínua do vapor gerado durante a reação.

2.4. Análise da Etapa Oxidativa do Processo Ferro-Vapor

O presente estudo tem como grande objetivo estudar a etapa de oxidação do processo ferro-vapor para a produção do gás hidrogênio. Nesta etapa há a dissociação da molécula de água H_2O , mostrada pela equação 18, ao reagir com o ferro em altas temperaturas, e os produtos finais dessa reação são apresentados na equação 19.



Como mostrado antes por Pineau, a oxidação do ferro em temperaturas inferiores a 570°C não produz wustita (FeO), mas produz apenas a magnetita (Fe_3O_4). Isso é mostrado termodinamicamente através do diagrama de equilíbrio da Figura 10.

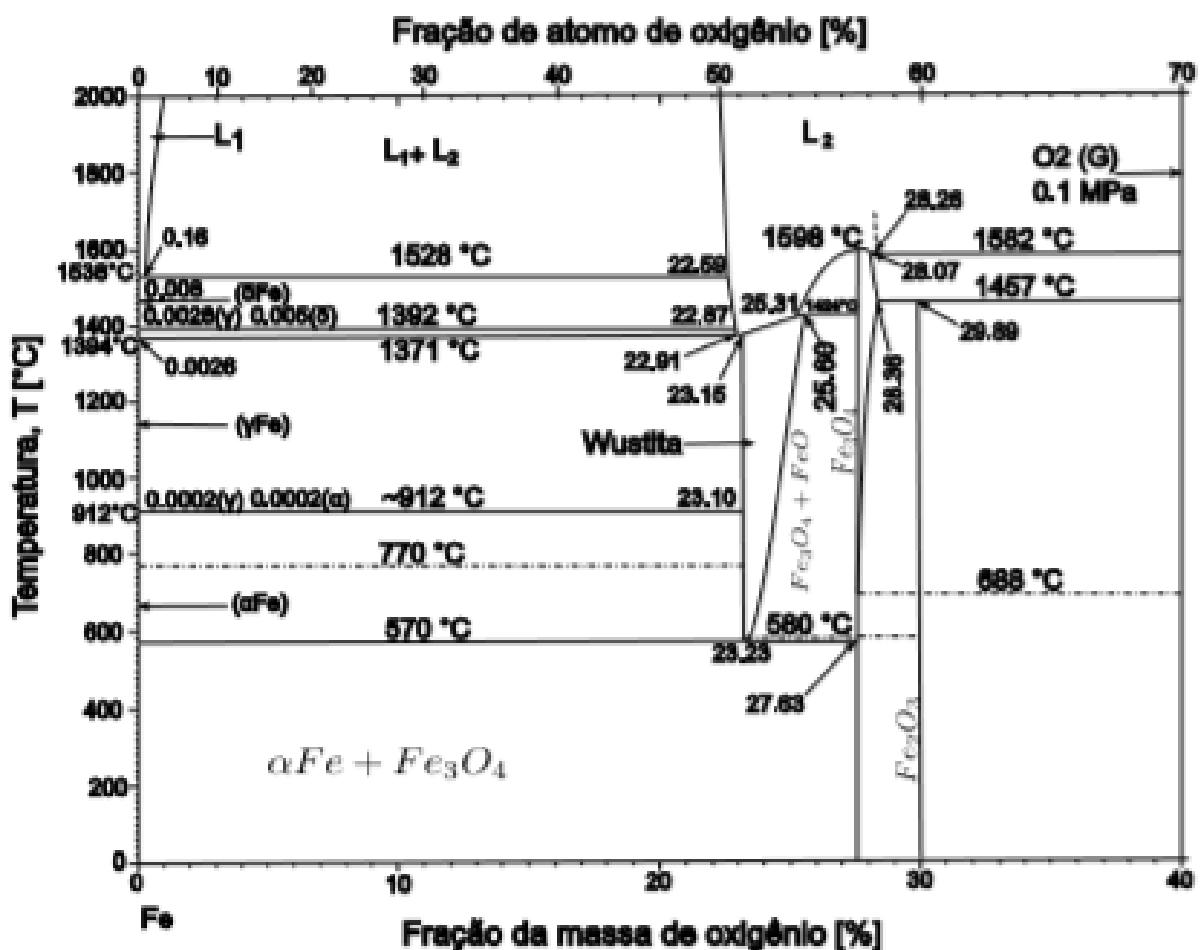
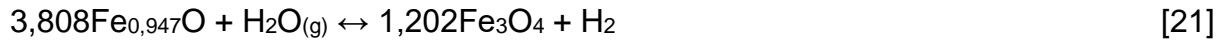


Figura 10 – Diagrama Fe-O.

Fonte: (GOTO, 2016)

Para temperaturas superiores a aproximadamente 570°C, o esquema de reação para a reação ferro-vapor é mais complicado, e o ferro é oxidado pelo vapor em duas etapas distintas (SVOBODA; BAXTER, 2007), por exemplo:



Goto et al. (2016) diz que a fase wustita só é possível ser obtida quando realizamos resfriamento rápido em ambiente inerte sem a presença de gás oxigênio

(O₂), pois, ao resfriarmos a amostra na presença de oxigênio ocorre a decomposição para magnetita (Fe₃O₄).

Weidenkaff et al. (1997) afirma que a faixa de temperatura da dissociação da água por oxidação é de 300°C a 1000°C (WEIDENKAFF et al., 1997). Mas é imposta uma limitação pela cinética química em temperaturas abaixo de 570°C, além de poder ocorrer a sinterização do ferro em oxidação realizada a temperaturas superiores a 727°C, limitando a produção do gás hidrogênio (STEHLE et al., 2011). Sendo assim, Stehle et al. (2011) afirma que a faixa de temperatura ideal para a oxidação do ferro (Fe) é entre 127°C e 527°C.

Quando o óxido de ferro é usado como mediador em uma reação estequiométrica, a quantidade teórica máxima de gás hidrogênio (H₂) capaz de ser armazenada e transportada como material reduzido (Fe) é de 4,8% em massa de ferro, de acordo com a razão de massa de H₂ para Fe na reação de liberação de hidrogênio (Eq. 19). Isso corresponde a aproximadamente 48g ou 537 L de gás hidrogênio (CNTP) que podem ser armazenados por kg de ferro (LORENTE; PEN; HERGUIDO, 2011).

2.5. Análise Termodinâmica do Processo Oxidativo

A função termodinâmica que indica se a reação é irreversível (espontânea), reversível (equilíbrio) ou impossível é a variação de energia livre de Gibbs. Para calcular-se a variação da energia livre de Gibbs é usada a Equação 22, onde k é a constante de equilíbrio químico.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln [k] \quad [22]$$

ΔG^0 é a variação da energia livre padrão de formação e, nas condições de estado padrão, é igual a ΔG . Sabe-se também que a variação da energia livre de Gibbs

pode também ser calculada através da Equação 23. Portanto, nas condições padrão, ΔG^0 pode ser calculada através da Equação 24.

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} \quad [23]$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad [24]$$

Assumindo que ΔH_{298}° e ΔS_{298}° não variem com a temperatura, tem-se que a variação da energia livre padrão de formação de um óxido é função linear da temperatura (Eq. 25):

$$\Delta G_{298}^\circ = a + bT \quad [25]$$

Portanto, no equilíbrio nas condições padrão:

$$\Delta G = 0 \quad [26]$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln [K] \quad [27]$$

$$K = \exp \left[\frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right] \quad [28]$$

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

Para calcular a variação da energia livre de Gibbs de cada reação química foi usada a equação geral apresentada na eq. 29, onde, $\sum(\Delta G^\circ)_{\text{reagentes}}$ é a soma da energia livre de Gibbs de formação dos reagentes e $\sum(\Delta G^\circ)_{\text{produtos}}$ é dos produtos após a reação de oxidação.

$$\Delta G^0 = \sum(\Delta G^0)_{\text{produtos}} - \sum(\Delta G^0)_{\text{reagentes}} \quad [29]$$

Usando a variação da energia de Gibbs (ΔG^0), calculamos a constante de equilíbrio, k , e apresentamos na Figura 11 o diagrama de equilíbrio termodinâmico entre ferro, gás hidrogênio e vapor d'água ($\text{Fe}-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$) de acordo com a temperatura e volume de vapor d'água na mistura de gases.

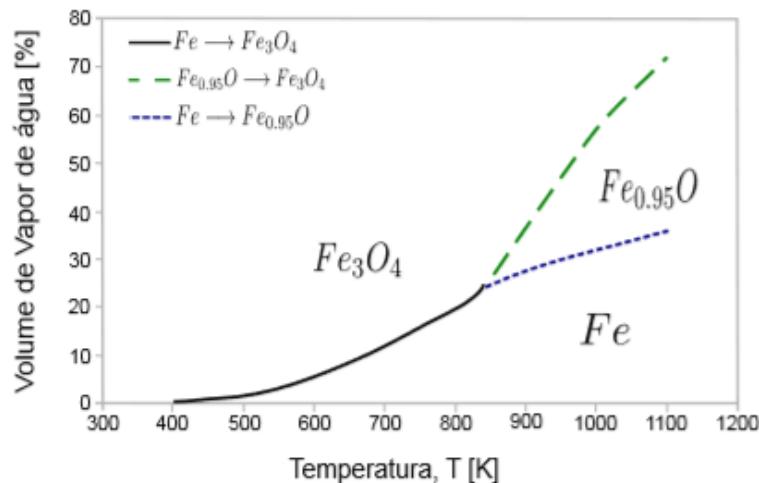


Figura 11 – Diagrama de equilíbrio $\text{Fe} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ de acordo com a concentração de vapor d'água

Fonte: GOTO, 2016

Para o cálculo da entalpia de formação utilizaremos a mesma ideia da eq. 29, onde a variação da entalpia de formação (ΔH^0) será dada pela diferença da entalpia dos produtos com a entalpia dos reagentes

$$\Delta H^0 = \sum(\Delta H^0)_{\text{produtos}} - \sum(\Delta H^0)_{\text{reagentes}} \quad [30]$$

A literatura produzida por Goto et al. (2016) nos fornece tabelas com os dados de temperatura na primeira coluna e, nas subsequentes, da variação de entalpia de

formação (ΔH^0); variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0) e constante de equilíbrio químico K de acordo com a temperatura.

Para a reação 19, que opera na faixa de temperatura de até 570°C, os dados estão na Tabela 1. Goto (2016) analisa a variação da entalpia de formação (ΔH^0) e conclui que o processo de oxidação do ferro pelo vapor d'água é exotérmico, como na literatura.

Tabela 1 – *Propriedades termodinâmicas para a reação da equação 19*

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

Fonte: (GOTO, 2016)

Para temperaturas acima de 570°C, a reação ocorre em dois estágios (Eq. 20, Eq. 21). Goto apresenta os dados termodinâmicos das duas reações calculados nas tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2 – *Propriedades termodinâmicas para a reação da equação 20*

Temperatura [°C]	ΔH° [kJ/mol]	ΔG° [kJ/mol]	$\log(K)$
627	-15,50	-7,66	0,44
727	-15,41	-6,80	0,35
827	-16,18	-5,89	0,28
927	-16,41	-4,96	0,21
1027	-15,08	-4,06	0,16
1127	-13,82	-3,26	0,121

Fonte: (GOTO, 2016)

Tabela 3 – Propriedades termodinâmicas para a reação da equação 21

Temperatura [°C]	ΔH° [kJ/mol]	ΔG° [kJ/mol]	$\log(K)$
627	-63,40	-6,99	0,40
727	-61,80	-0,82	0,04
827	-60,64	5,21	-0,24
927	-59,90	11,17	-0,48
1027	-59,57	17,07	-0,686
1127	-59,63	22,97	-0,85

Fonte: (GOTO, 2016)

Após análise das tabelas 1, 2 e 3, conclui-se que a oxidação em temperatura menor é mais favorável termodinamicamente, e que com temperaturas menores a concentração de gás hidrogênio (H₂%) é maior do que em temperaturas elevadas, de acordo com o diagrama de equilíbrio apresentado na Figura 11 (SVOBODA; BAXTER, 2007)

2.6. Análise Cinética do Processo Oxidativo

Na análise da cinética química, utilizam-se os modelos simplificados da reação de oxidação em alta temperatura. Descritos por Fontana (1987) e Roberge (1999), esses modelos foram reproduzidos por Goto et al. (2016) no gráfico representado na Figura 12. Empiricamente, obtiveram-se os modelos em experimentos com diversos metais sob variação de condições. Diversas teorias estão propostas para explicar estes mecanismos de oxidação, nenhuma delas completamente aceita, mas prestam

a explicar parcialmente o processo de oxidação. As equações e detalhes sobre os principais mecanismos utilizados nesse trabalho foram discutidos por Goto et al. (2016) e são mostrados a seguir.

Modelo linear: este modelo é aplicado em casos que a camada de óxido não é protetiva, ou seja, não impõe barreiras para a difusão do oxigênio. O comportamento esperado da oxidação é que ocorra um decréscimo da taxa com o tempo, seguindo um comportamento parabólico. Em alguns materiais esse feito não acontece, em razão da formação de camada de óxido porosa, pouco aderente ao metal ou com fissuras, em ambos os casos é formada uma camada de óxido não protetiva (ROBERGE, 1999). O modelo é apresentado na equação 31.

$$\frac{\Delta w}{A} = k_l \cdot t \quad [31]$$

Onde $\Delta w/A$ é o ganho de massa por unidade de área (kg/m^2), t é o tempo (s), e k_l é a constante da taxa linear ($\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$).

Modelo parabólico: neste modelo assume-se que a taxa é controlada pela difusão do metal ou oxigênio e é derivado da 1^a Lei de Fick. Neste modelo, adotam-se algumas hipóteses que implicam em assumir que a camada de óxido seja uniforme, contínua e possui uma única fase, o que raramente é verdade. O modelo é apresentado na equação 32. A cinética de escala parabólica fornece indicações de que o equilíbrio local foi alcançado na interface carepa/gás e o processo de difusão sólida tendeu a ser a etapa de controle de taxa.

$$\left(\frac{\Delta w}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad [32]$$

Onde $\Delta w/A$ é o ganho de massa por unidade de área (kg/m^2), t é o tempo (s), e k_p é a constante da taxa parabólica ($\text{kg}^2/\text{m}^4/\text{s}$).

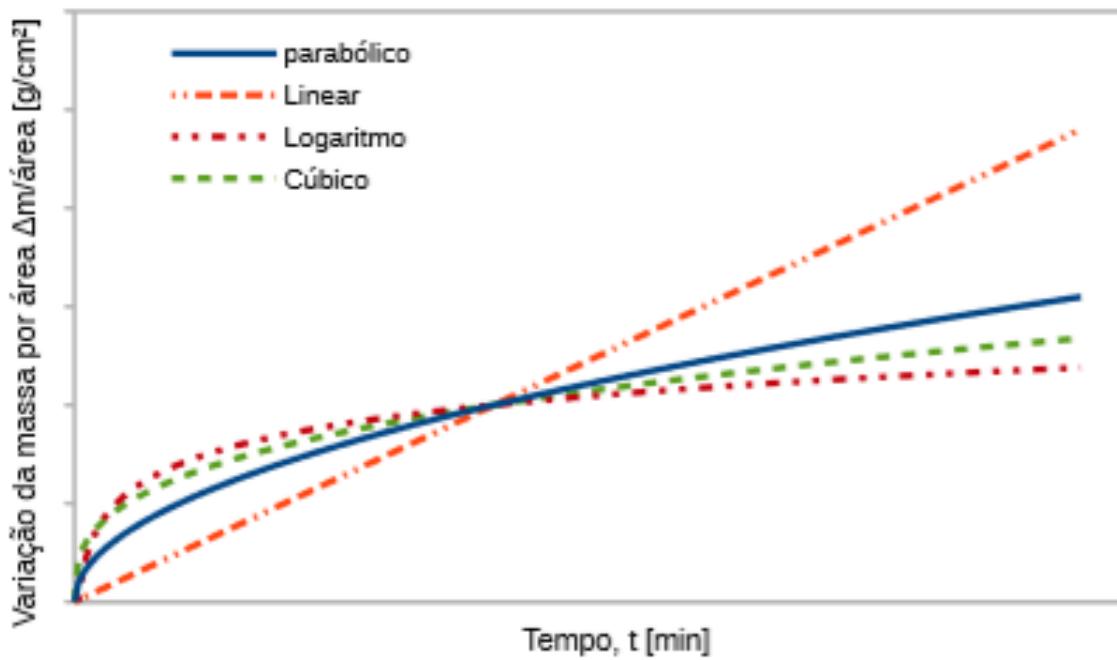


Figura 12 – Modelos simplificados da cinética do processo de oxidação

Fonte: (GOTO, 2016)

A constante da velocidade da reação, k , aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura, seguindo a Lei de Arrhenius da equação 33 (ROBERGE, 1999). Esta equação permite calcular a variação da constante de velocidade da reação química de acordo com a temperatura.

$$k_p = A_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad [33]$$

Onde A_0 é a constante com a mesma unidade de k_p , E_A é a energia de ativação da reação de oxidação (J/mol), R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K⁻¹) e T é a temperatura absoluta (K).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram todos realizados sob uma mesma perspectiva experimental: oxidação de discos de aço pelo vapor d'água por um tempo de uma hora e com temperaturas equivalentes a 700, 750, 800, 850, 900 e 1000°C, com o objetivo de avaliar a influência da temperatura no processo oxidativo.

Para todos os estudos experimentais foram adotados os mesmos equipamentos e procedimentos, a serem descritos detalhadamente nos itens a seguir.

3.1. Preparação Inicial

Inicialmente, uma peça de aço SAE1020 disponível na oficina mecânica do departamento de Engenharia Metalúrgica foi selecionada e usinada, a fim de se obter amostras para o experimento.

Essas amostras foram extraídas e posteriormente lixadas e polidas em três polidoras, partindo-se de uma lixa grosseira (granulometria 180) para sequenciais mais finas (lixa final de granulometria 600), com o intuito de livrar as superfícies de qualquer defeito que gerasse incoerências nos resultados e eliminar a camada anticorrosiva. A superfície também foi limpa com álcool etílico para remover resquícios de sujeira, gordura e suor proveniente da manipulação e manuseio das amostras.

3.2. Amostras

Para realização da parte experimental deste presente trabalho, foi determinado que seria interessante para o estudo o aço SAE 1020, de seguinte composição nominal:

Tabela 4: *Composição Química do Aço SAE1020 – Fornecedor desconhecido*

	% C	% Mn	% P máx.	% S máx.
SAE 1020	0,18 - 0,23	0,30 - 0,60	0,04	0,05

As amostras, usinadas em forma de disco, possuíam espessura variando entre 3 e 5mm e diâmetro igual a 22mm. Não foi possível obter amostras absolutamente iguais devido ao tamanho do material base (grande diâmetro e espessura) e devido aos instrumentos de corte e usinagem disponíveis no departamento. Nas figuras 13 e 14 são mostradas as imagens da amostra após os processos descritos e antes do processo de oxidação pelo vapor d'água.



Figura 13 - Vista superior da amostra de aço em formato de disco



Figura 14 - Vista lateral da amostra de aço em formato de disco

Para tirar as medidas das amostras, foi utilizado um paquímetro Mitutoyo®. Para medir suas respectivas massas, foi utilizada uma balança eletrônica de alta precisão.

3.3. Equipamentos

Foi utilizado um sistema de geração de vapor, que consistiu em uma bomba d'água Ismatec® 115V 8W, mostrada na Figura 15, que alimentou o recipiente metálico mostrado na Figura 16 com água destilada a uma vazão de 5 mL/min. Esse dispositivo responsável por armazenar a água estava sobre uma chapa aquecedora a uma temperatura de 300°C, recoberta por uma manta térmica de alumínio e fibra de vidro, a fim de se diminuírem as perdas térmicas e aumentar a eficiência do aquecimento.



Figura 15 – Bomba d'água Ismatec®



Figura 16 – Dispositivo Gerador de Vapor

Esse sistema gerador de vapor foi conectado a um forno vertical Lindberg/Blue M®, mostrado na Figura 17, através de um tubo de silicone acoplado a um tubo de aço inox.



Figura 17 – Forno Vertical Lindberg/Blue M®

O uso do tubo de aço inox foi uma adaptação ao bocal do forno, uma vez que o bocal original condensava grande parte do vapor d'água antes mesmo de ele entrar no forno. O bocal adaptado é mostrado na Figura 18. Desse modo, criou-se uma via de lançamento do vapor diretamente dentro do forno.



Figura 18 – Bocal Adaptado

O forno sofreu aquecimento e atingiu a temperatura mínima dos experimentos (700°C) pelo menos doze horas antes da realização dos mesmos.

A disposição final dos equipamentos que compuseram o sistema de experimentos é mostrada na Figura 19.



Figura 19 – Dispositivos do experimento em conjunto

3.4. Ensaio Termogravimétrico

Para analisar termograviticamente o experimento, foi utilizada uma balança Shimadzu® AUY220, onde foi acoplado um fio de aço inoxidável para sustentar o cadinho que continha o material. O cadinho refratário onde as amostras foram expostas ao fluxo de vapor d'água é de alumina, e foi sustentado por um arame de níquel/cromo. Dentro do cadinho também foi colocado outro arame níquel cromo para sustentar o disco de ferro. Esse sistema é mostrado na Figura 20.



Figura 20 – Dispositivo cadinho/arame

O sistema cadinho/arame foi colocado na balança sozinho, para poder realizar a tara da mesma. Após isso, colocou-se cada amostra sustentada pelo arame no cadinho e inseriu-se a amostra dentro do forno vertical. A configuração final do experimento é mostrada na Figura 21.

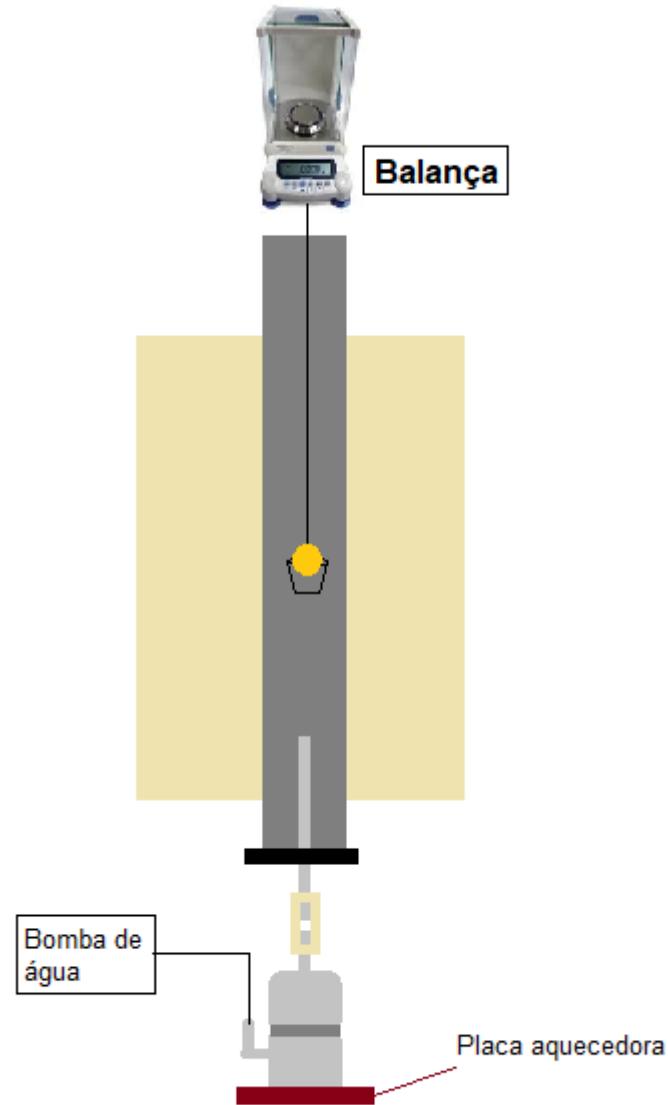


Figura 21 – Configuração Final do Sistema

O fluxo de vapor era liberado após a inserção das amostras na região central do forno.

A massa da amostra era medida a cada sessenta segundos no intervalo 0-5 minutos de experimento. No intervalo 5-35 minutos, as medições de massa eram feitas a cada cento e oitenta (180) segundos. No intervalo 35-60 min, as medições eram feitas a cada trezentos (300) segundos.

Após o período de observação do experimento (sessenta minutos), o cadiinho era retirado do tubo interno do forno. Durante a extração, na iminência de saída das

amostras no forno, era soprado o gás nitrogênio (N_2) para evitar que a superfície também sofresse oxidação pelo ar ambiente e para resfriar o conjunto. Devido a necessidade de se inserir um tubo de aço inox no bocal para lançar o vapor d'água diretamente dentro do forno, fez-se inviável a inserção de uma mangueira com fluxo de nitrogênio para tornar a atmosfera dentro do forno inerte, que era permitido com o bocal original. Desse modo, fez-se esse tratamento da amostra com um fluxo de gás nitrogênio na saída do conjunto do forno.

Ao término do ensaio, as amostras eram pesadas com a balança de precisão e armazenadas em condições ambientes.

3.4.1. Resumo dos Procedimentos

1. Forno era ligado no mínimo doze horas antes dos experimentos;
2. Preparação da amostra e medições dimensionais e de massa;
3. Tara da balança de precisão e da balança de alta precisão no topo do forno;
4. Inserção da amostra no forno vertical na região central;
5. Liberação do fluxo de vapor;
6. Após o fim do processo de oxidação, retira-se a amostra e, imediatamente, sopra-se um fluxo de gás nitrogênio (N_2);
7. Ao término do ensaio, a amostra era pesada novamente na balança de precisão, identificada em um saco plástico e armazenada à temperatura ambiente.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica.

As análises de imagem de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP. O MEV utilizado é o INSPECT F50®. *energy-dispersive spectroscopy*



Figura 22 – MEV Inspect F50 utilizado

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS - *energy-dispersive spectroscopy*) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raio X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Suas capacidades de caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento. Este tipo de equipamento é especialmente indicado para a análise química de microestruturas, podendo identificar a composição química de Partículas a partir de 5 micrões de tamanho. É um método semiquantitativo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Resultados dos Ensaios de Oxidação

Os dados de oxidação foram medidos com o objetivo de se obter os valores de variação da massa com o tempo durante o processo de oxidação e possibilitar a estimação da produção de gás hidrogênio (H_2). Os dados das amostras e as condições dos ensaios são mostrados na Tabela 5. Na primeira coluna é dada a temperatura do ensaio (temperatura da oxidação); na segunda coluna é dada a massa inicial das amostras; na terceira coluna é dada a área total de cada uma das amostras (calculada somando-se as áreas das bases circulares com a área lateral dos discos); na quarta coluna é dada a variação de massa do experimento; e na quinta coluna é dada a vazão mássica de água líquida fornecida pela bomba d'água.

Tabela 5 – *Resultados dos experimentos de oxidação com variação da temperatura e tempo fixo em 1h.*

Temperatura, T [°C]	Massa _{inicial} [g]	Área, A [cm ²]	Δ m [g]	\dot{m}_{H_2O} [g/min]
700	13,47	10,64371591	0,05	5,00
750	13,54	10,36725576	0,07	5,00
800	8,28	9,192300104	0,07	5,00
900	7,33	9,054070028	0,16	5,00
950	7,08	9,261415143	0,16	5,00
1000	16,12	10,71283095	0,52	5,00

As fotografias de cada um dos experimentos realizados são mostradas nas Figuras 23.

É notável nas figuras 23a-e que as amostras apresentaram diferenças na textura e superfície de acordo com a temperatura de oxidação. Isso se deveu, em grande parte, a perda de camada de óxido e descolamento da camada de metal oxidadas, sendo facilmente constatada na figura 23f. Esse efeito pode ser causado pelo resfriamento com o nitrogênio na saída do forno e resfriamento a temperatura ambiente, além da possibilidade da diferença das propriedades mecânicas entre as camadas.



(a) Oxidação a 700°C. Amostra com diâmetro 22mm e espessura 4,4mm.



(b) Oxidação a 750°C. Amostra com diâmetro 22mm e espessura 4mm.



(c) Oxidação a 800°C. Amostra com diâmetro 22mm e espessura 2,3mm.



(d) Oxidação a 900°C. Amostra com diâmetro 22mm e espessura 2,1mm.



(e) Oxidação a 950°C. Amostra com diâmetro 22mm e espessura 2,4mm.

(f) Oxidação a 1000°C. Amostra com diâmetro 22mm e espessura 4,5mm.

Figura 23 – Amostras após processo de oxidação por 1 hora em diferentes temperaturas

4.2. Resultados Termogravimétricos

A análise termogravimétrica dos experimentos realizados a 700°C, 750°C, 800°C, 900°C, 950°C e 1000°C permitiu a realização da análise da cinética. Os dados do experimento com a máxima variação de massa são mostrados na Tabela 6.

Os dados da variação da massa por área de superfície exposta ($\Delta m/cm^2$) em função do tempo são mostrados nas Figuras 24 a 29, enquanto que a Figura 30 mostra os dados de todos os experimentos consolidados no mesmo gráfico, para efeito comparativo. O eixo da abcissa dos gráficos representa o tempo em segundos (s) e o eixo da ordenada representa a variação da massa por superfície.

O tempo de duração de todos os experimentos foi de 1 hora (3.600 segundos).

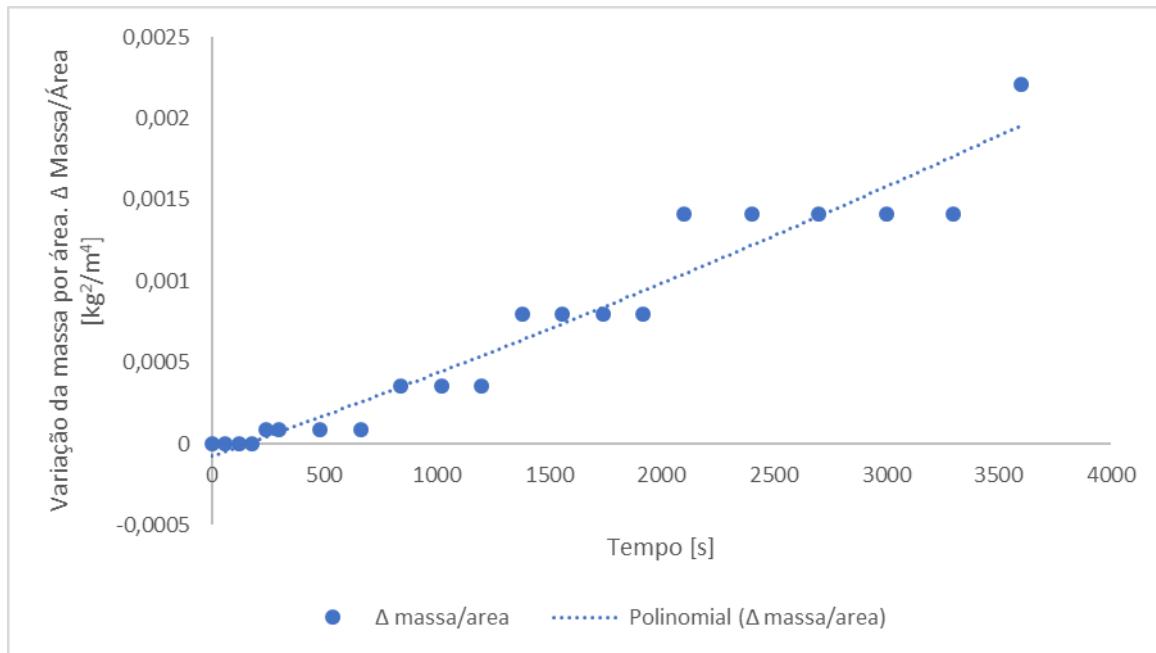


Figura 24 – Variação da massa por área em função do tempo na temperatura de 700°C

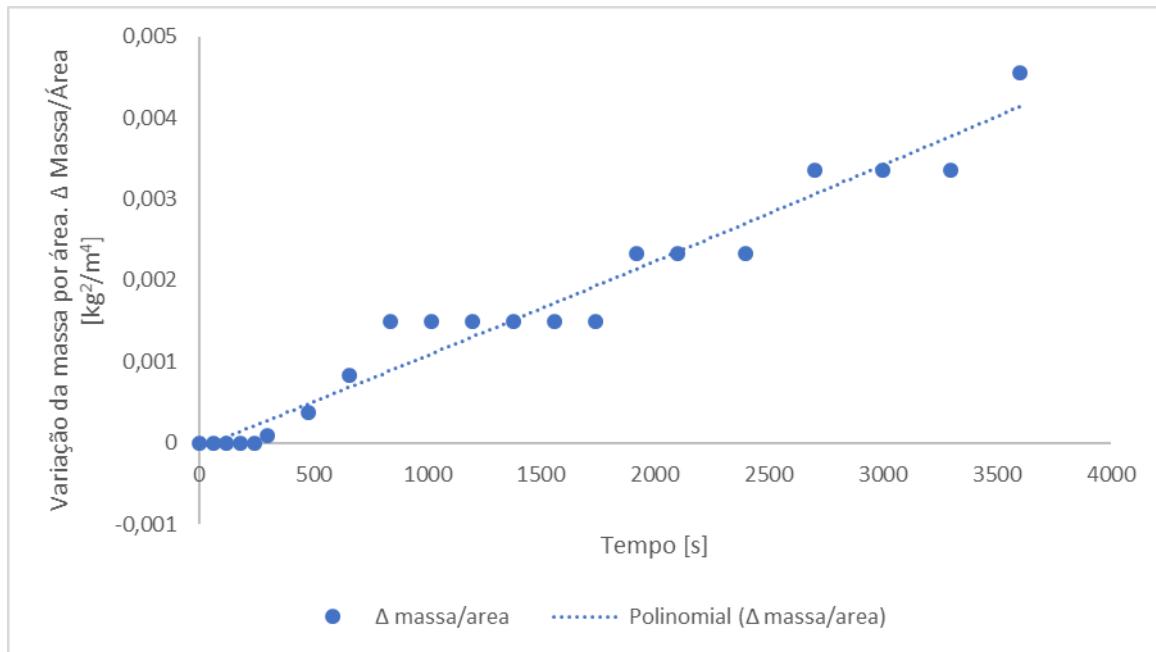


Figura 25 – Variação da massa por área em função do tempo na temperatura de 750°C

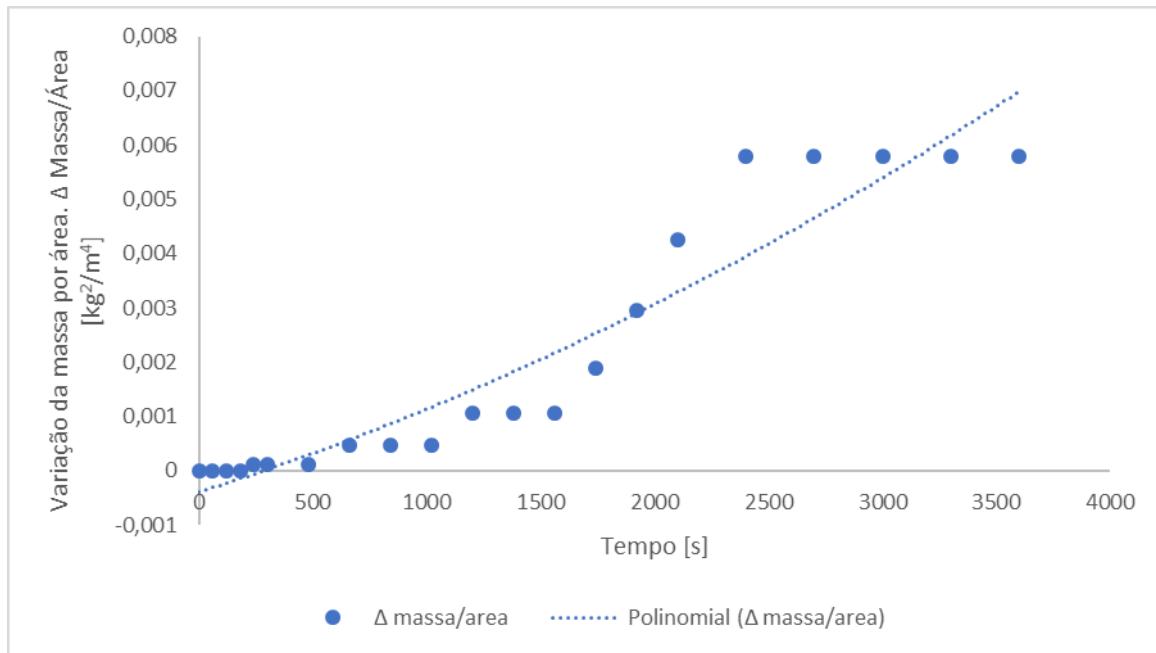


Figura 26 - Variação da massa por área em função do tempo na temperatura de 800°C

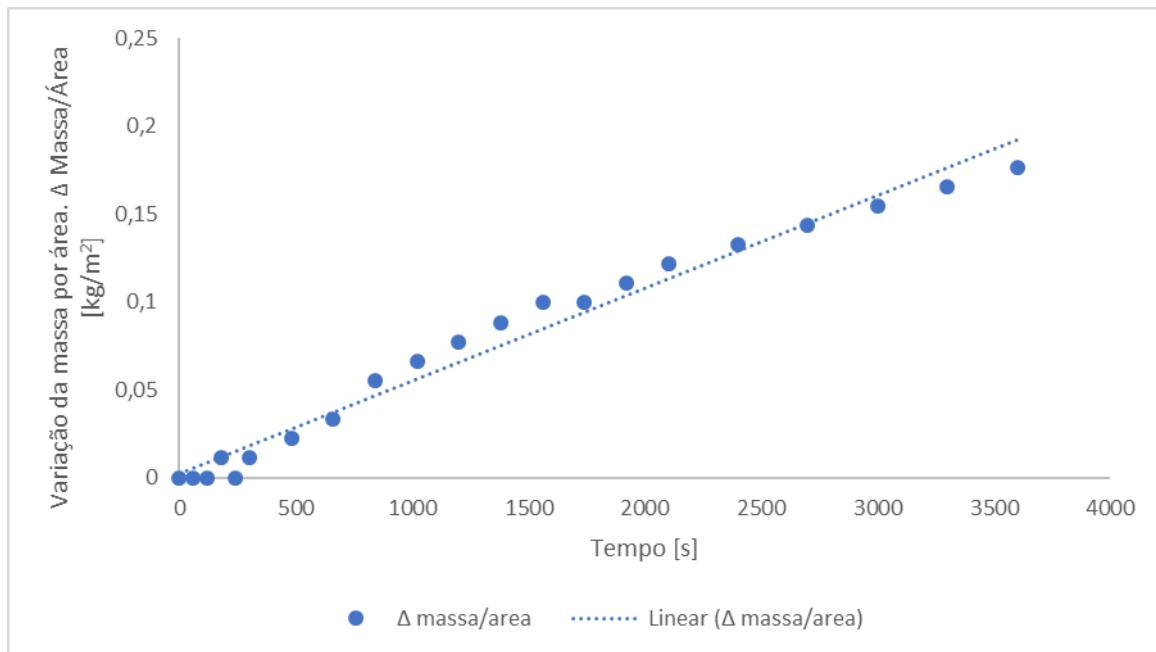


Figura 27 - Variação da massa por área em função do tempo na temperatura de 900°C

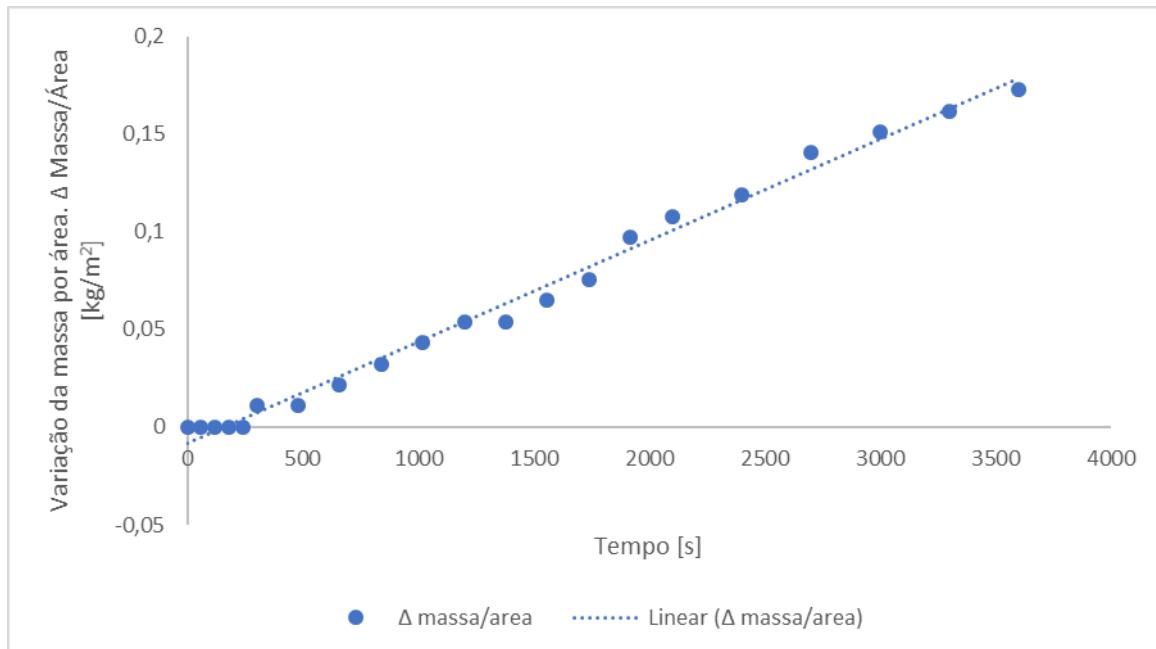


Figura 28 - Variação da massa por área em função do tempo na temperatura de 950°C

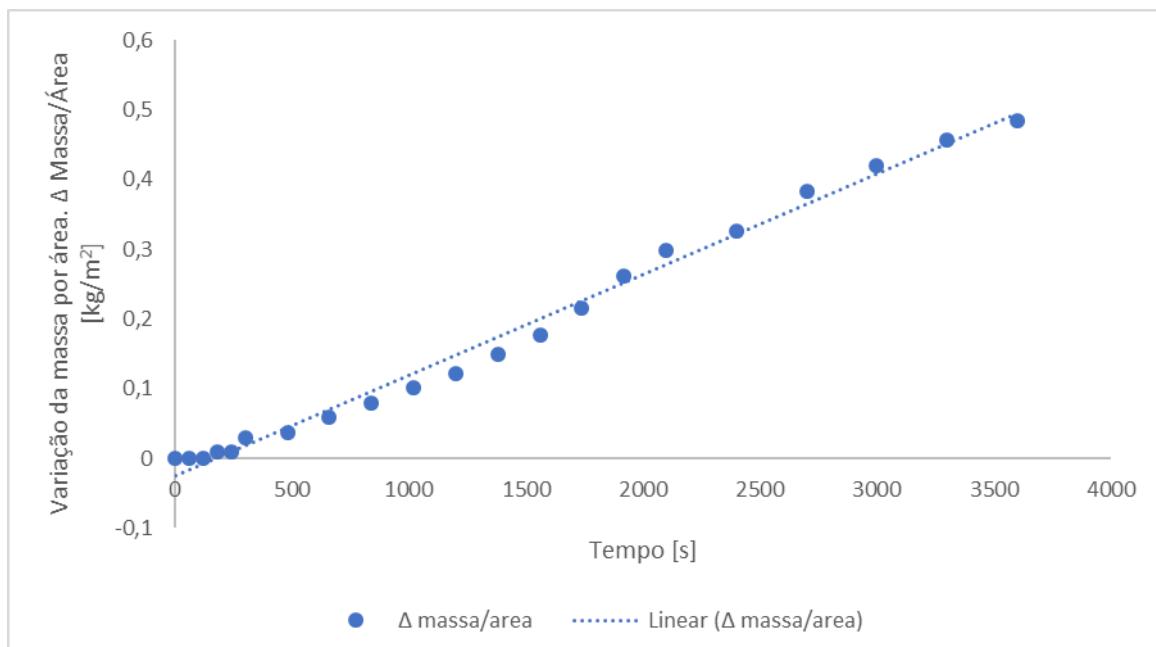


Figura 29 - Variação da massa por área em função do tempo na temperatura de 1000°C

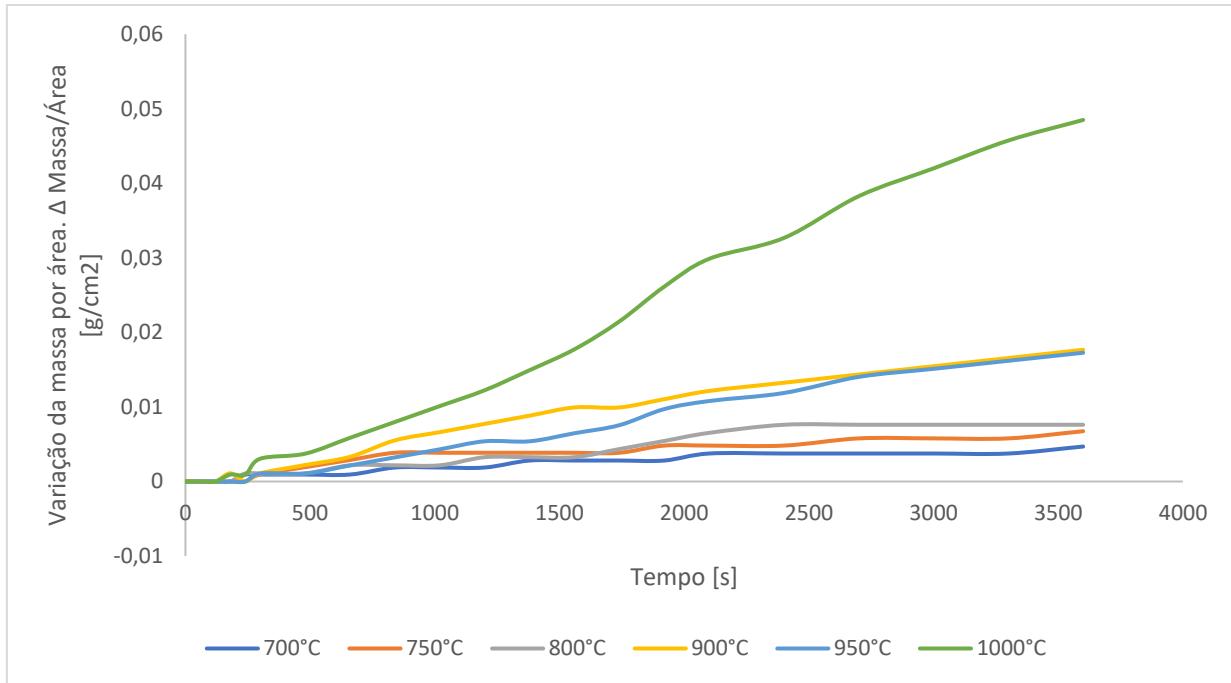


Figura 30 - Variação da massa por área em função do tempo em todas as temperaturas

Tabela 6 – Variação mássica total dos experimentos de oxidação com variação da temperatura e tempo fixo em 1h.

Temperatura, T [°C]	Massa _{inicial} [g]	Área, A [cm ²]	Δ m [g]	Δm/área [g/cm ²]	\dot{m}_{H_2O} [g/min]
700	13,47	10,64371591	0,05	0,004697608	5,00
750	13,54	10,36725576	0,07	0,006752028	5,00
800	8,28	9,192300104	0,07	0,007615069	5,00
900	7,33	9,054070028	0,16	0,017671611	5,00
950	7,08	9,261415143	0,16	0,017275978	5,00
1000	16,12	10,71283095	0,52	0,04850424	5,00

As amostras usadas nos ensaios realizados a 700, 750 e 800°C foram as que possuíram melhor estado de conservação após os experimentos. As lascas desprendidas das amostras foram menores e mais finas. Isso também pode ser indicado como uma maior fragilidade da camada externa de óxido.

A partir da temperatura de 900°C, observaram-se camadas cada vez mais espessas de óxido através das lascas que se desprendiam das amostras. As camadas mais espessas foram identificadas na amostra oxidada a 1000°C e, de acordo com o gráfico que representa o ganho da massa através do tempo, pode-se associar a curva de ganho de massa mais acentuada nessa temperatura ao maior ganho de massa

refletido nas lascas, que se tornam mais espessas. Ou seja, cria-se uma superfície mais grosseira pelo excessivo acúmulo de óxido, e o acúmulo de óxido é maior tal qual maior for a temperatura de oxidação.

Devido a fragilidade das superfícies das amostras e o consequente descolamento das mesmas, este trabalho não irá usar a espessura da camada de óxido como efeito comparativo dos ensaios de diferentes temperaturas, já que a camada não se conserva da mesma maneira em todas as amostras.

Durante o experimento de termogravimetria, o vapor fluiu do fundo para o topo do tubo. Isso também causou um pouco de medição instável. Além disso, os testes foram mais difíceis de estabilizar no início, já que o ganho de peso ocorreu nos dígitos significativos com medições instáveis devido ao fluxo de água.

4.3. Análise dos Resultados

De acordo com a Equação 18, assumimos que a variação de massa é igual a todo oxigênio combinado com o ferro, e estima-se o gás hidrogênio produzido através dessa equação. A estimativa é feita através da proporção estequiométrica da reação. Admitindo que não houve mudança na atmosfera do forno, vazão de vapor d'água, entre outros, os resultados e as respectivas estimativas de produção de gás hidrogênio são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – *Estimativa da produção de gás hidrogênio (H_2) para todas as temperaturas com tempo fixo em 1 hora.*

Temperatura, T [°C]	Massa _{inicial} [g]	Área, A [cm ²]	Δ m [g]	Δm/área [g/cm ²]	H_2 produzido [g]
700	13,47	10,64371591	0,05	0,004697608	0,00625
750	13,54	10,36725576	0,07	0,006752028	0,00875
800	8,28	9,192300104	0,07	0,007615069	0,00875
900	7,33	9,054070028	0,16	0,017671611	0,02000
950	7,08	9,261415143	0,16	0,017275978	0,02000
1000	16,12	10,71283095	0,52	0,04850424	0,06495

Foi encontrada apenas uma literatura com perfil de experimentos que segue a mesma linha deste trabalho, fornecida por Goto et al. (2016). O restante da literatura

utilizada neste trabalho não fornece resultados para a faixa de temperatura atingida nos experimentos deste trabalho. Os resultados de Stehle et al. (2011) são dados para a faixa de temperatura 397°C e 602°C, mas também servirão para a discussão.

Os resultados mostram que quanto maior a temperatura, maior a taxa de oxidação, maior o ganho de massa e, consequentemente, maior a quantidade de gás hidrogênio produzido. Esses resultados também são observados por Goto et al. (2016) e Stehle et al. (2011). A Tabela 8 mostra a produção de H_2 por unidade de área.

Tabela 8 – *Estimativa da quantidade de gás hidrogênio produzido por unidade de área*

Temperatura, T [°C]	Área, A [cm ²]	Δ m [g]	Δm/área [g/cm ²]	H ₂ produzido [g]	H ₂ produzido [g/cm ²]
700	10,64371591	0,05	0,004697608	0,00625	0,000587201
750	10,36725576	0,07	0,006752028	0,00875	0,000844003
800	9,192300104	0,07	0,007615069	0,00875	0,000951884
900	9,054070028	0,16	0,017671611	0,02000	0,002208951
950	9,261415143	0,16	0,017275978	0,02000	0,002159497
1000	10,71283095	0,52	0,04850424	0,06495	0,00606303

Comparando a quantidade de H_2 produzido por unidade de área na temperatura de 700°C, temos que esse valor é menor nos trabalhos de Goto et al. (2016), equivalente a 0,00115g, e Stehle (2011), 0,0097g, proporcionalmente em relação às temperaturas 600°C e 602°C, respectivamente.

Outro ponto é a influência da área de superfície. Comparando os experimentos realizados sob temperatura 700 e 750°C, observamos que a variação da temperatura possui maior influência do que a variação da área total sobre a quantidade de gás produzido, enquanto que em temperaturas mais altas (900 e 950°C) não foi notado esse comportamento, gerando inconclusão sobre o fator área na produção da H_2 . Porém, Lorente et al. (2009) realiza esses experimentos de oxidação com ferro em pó, que possui grande superfície de contato, e confirma a relação de gás produzido com área superficial, indicando que esse é um fator crítico no processo de oxidação.

4.4. Análise Cinética

Tivemos comportamentos distintos das amostras relacionados à variação de massa por área durante o período dos experimentos. De acordo com as Figuras 24 a 29, vemos um comportamento parabólico para as amostras correspondentes às temperaturas 700, 750 e 800°C, junto de um comportamento linear para as temperaturas 900, 950 e 1000°C. Desse modo, foram usados os modelos linear e parabólico descritos nas equações 31 e 32 para o cálculo das respectivas constantes k_l e k_p . Para o modelo parabólico foi feita uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados (MMQ) para obtermos k_p . Os valores das constantes são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores das constantes de velocidade

Temperatura, T [°C]	K_l [kg.m ⁻² .s ⁻¹]	K_p [kg ² .m ⁻⁴ .s ⁻¹]
700		$5,59 \times 10^{-7}$
750		$1,16 \times 10^{-6}$
800		$1,99 \times 10^{-6}$
900	$5,26 \times 10^{-5}$	
950	$5,20 \times 10^{-5}$	
1000	$1,44 \times 10^{-4}$	

É possível associar o fato da constante da temperatura 900°C ser maior que a constante da temperatura 950°C a problemas operacionais durante os experimentos, tais quais vazão de vapor d'água e medição da massa até somente a segunda casa decimal, entre outros. É visível que quanto maior a temperatura, maior a constante de velocidade, e esse dado se sobressai frente aos outros.

Como há dois comportamentos diferentes (parabólico e linear) para duas faixas de temperaturas, uma variando entre 700 e 800°C e outra variando entre 900 e 1000°C, construiremos dois gráficos de Arrhenius. Com os dados das constantes de velocidade, é possível construir os gráficos mostrados nas Figuras 31 e 32.

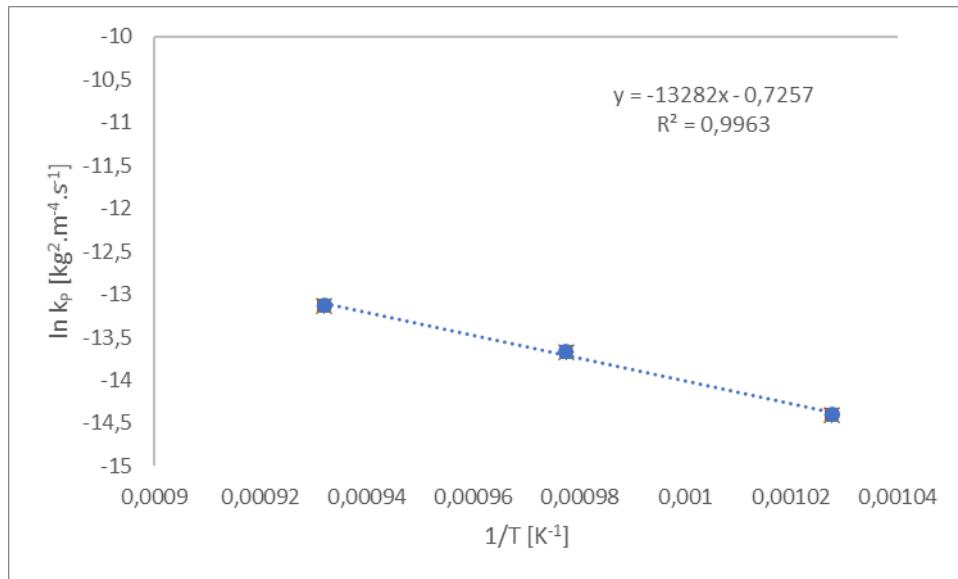


Figura 31 – Gráfico de Arrhenius com valores do logaritmo natural da constante k_p pelo inverso da temperatura

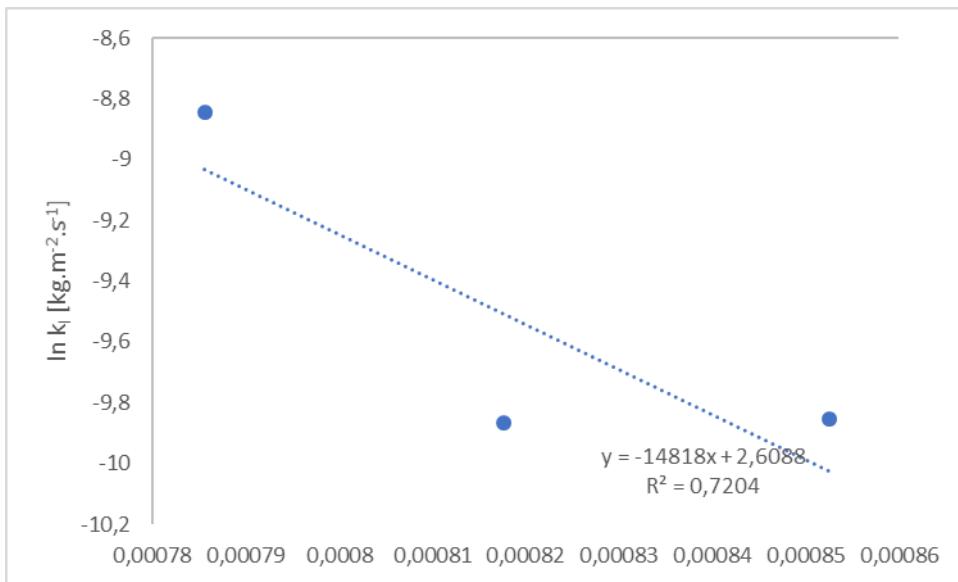


Figura 32 - Gráfico de Arrhenius com valores do logaritmo natural da constante k_i pelo inverso da temperatura

Partindo do conhecimento que a energia de ativação E_A é igual ao coeficiente angular do gráfico de Arrhenius multiplicado pela constante universal dos gases ($R = 0,008314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), temos que a energia de ativação para o comportamento parabólico vale 110,47 kJ/mol e a energia de ativação para o comportamento linear vale 123,20 kJ/mol .

Stehle et al. (2011) relata uma energia de ativação E_A com valor de 47,3 kJ/mol na primeira hora de seus experimentos, em uma faixa menor de temperatura (397-602°C). Goto et al. (2016) relata, para uma faixa de temperatura que varia entre 600 e 1000 °C, uma energia de ativação E_A equivalente a 147,48 kJ/mol.

Os resultados encontrados nesse experimento encontram-se entre resultados obtidos na literatura. Isso pode se dever a alguns pontos, tais quais geometria das amostras (discos, placas e pó), composição dos materiais, fluxo de vapor d'água, tempo de ensaio, entre outros.

4.5. Caracterização do Óxido

Para a caracterização do óxido, foram realizados testes no microscópio eletrônico de varredura em 3 (três) amostras: 700, 800 e 900°C. Em cada uma das amostras também foi realizado uma espectroscopia de raio-x por difração de energia (EDS), que nos permite identificar a presença dos elementos contidos na amostra.

Outra técnica que seria importante para o presente trabalho é a espectroscopia de Raman, que permite analisar a superfície das amostras e identificar os óxidos presentes. Porém, não foi possível a realização desse ensaio até a publicação deste trabalho.

A imagem da camada de óxido da amostra de 700°C foi obtida através do MEV e é exibida na Figura 33. Nota-se uma fina camada de óxido que é aderente ao ferro (não apresenta grandes variações de espessura).

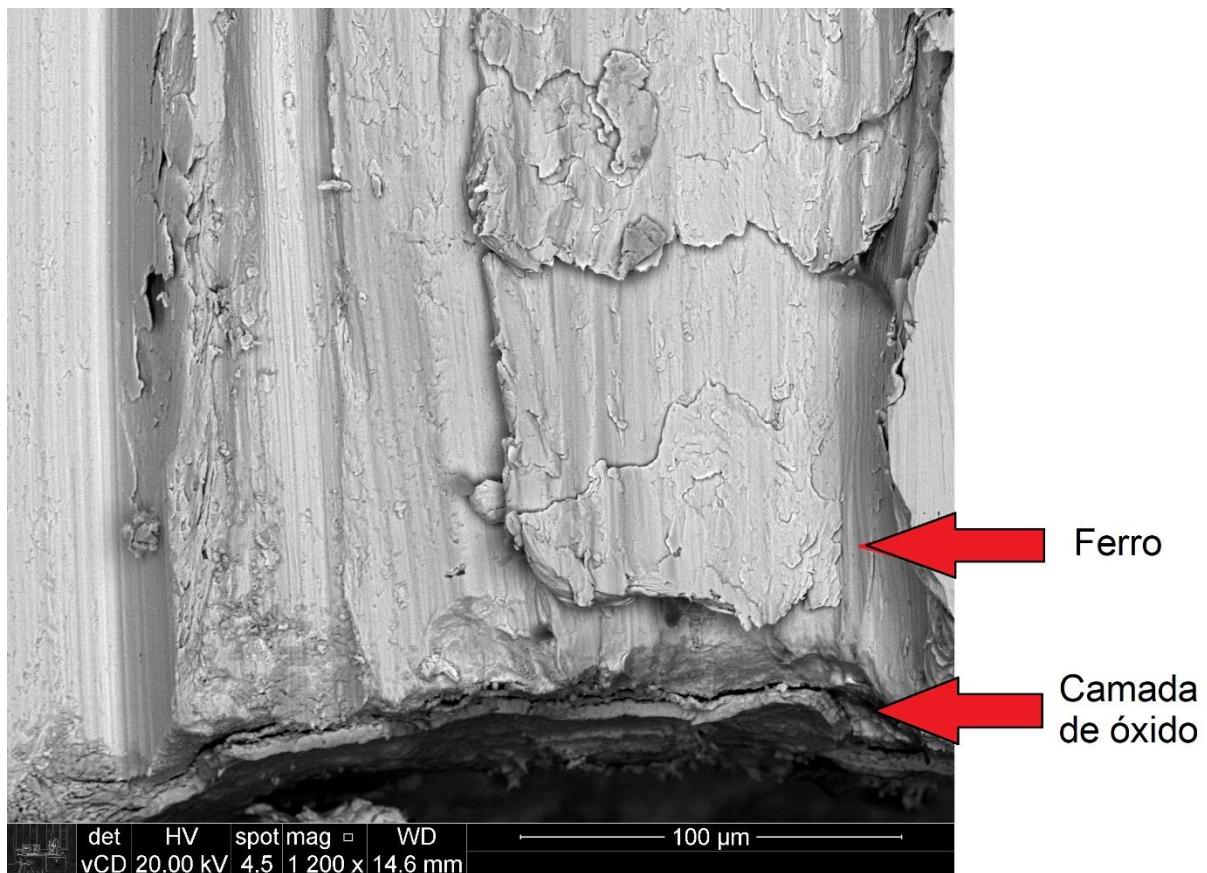


Figura 33 – Imagem da amostra de 700°C obtida no MEV

A imagem de EDS da camada de óxido dessa amostra apresenta os seguintes resultados:

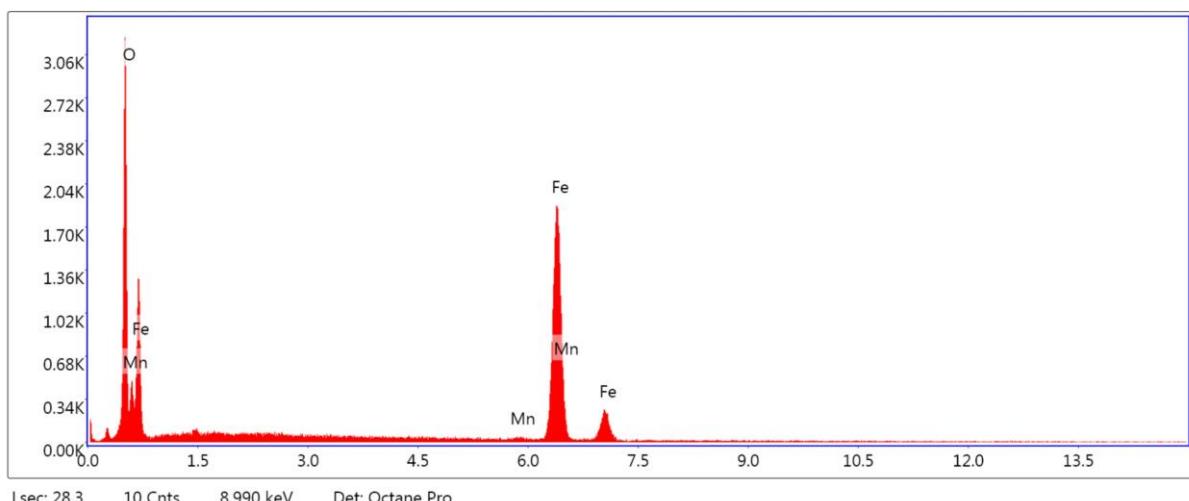


Figura 34 – EDS da camada de óxido da amostra de 700°C

A Tabela 10 mostra as porcentagens dos elementos em massa e em átomos na região do óxido. De acordo com a relação em massa e em átomos dos elementos Fe e O, podemos pressupor que a camada é composta majoritariamente por magnetita (Fe_3O_4) com base na literatura desenvolvida por Stehle et al. (2011), que afirma em seu estudo que a camada de óxido é predominantemente formada por magnetita após a reação com o vapor d'água.

Tabela 10 – Resultados EDS amostra de 700°C

Elemento	% em massa	% em átomos
O	29,53	59,39
Mn	0,53	0,31
Fe	69,94	40,3

A imagem da amostra de 800°C é mostrada na Figura 35. Nela, é possível ver uma camada mais irregular de óxido e não tão aderente quanto a amostra de 700°C e algumas fraturas na superfície. Isso também será observado na amostra de temperatura 1000°C. Além disso, notam-se muitas fraturas na superfície, originadas pelo corte. Stehle et al. (2011) observou que o crescimento da camada de óxido não é altamente uniforme e que a fratura ocorre ao longo do comprimento dos filmes próximos à interface, bem como as fraturas verticais. Algumas dessas fraturas podem ter origem durante o corte e o polimento, mas as imagens apresentadas acima foram selecionadas como representativas dos resultados típicos. Dos cálculos mostrados anteriormente para a taxa de oxidação, associa-se também ao crescimento linear de óxido que a espessura total da camada de óxido deve aumentar com a temperatura do processo.

É interessante notar na Figura 35 que a camada de óxido tem pontos onde sua espessura é de 80 μm e outros que chegam a 99 μm , por exemplo.

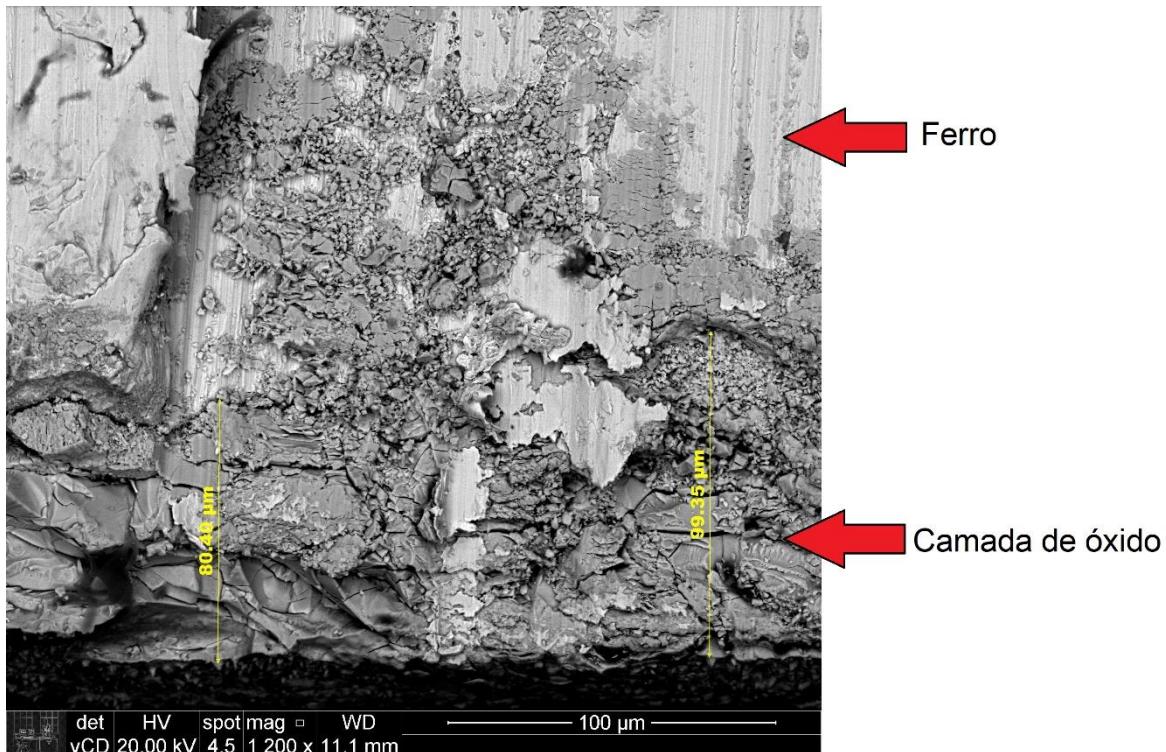


Figura 35 – Imagem da amostra de 800°C obtida no MEV

O EDS da camada de óxido mostrado na Figura 36 e os dados de composição do ponto analisado mostrados na Tabela 11 não nos permite fazer qualquer afirmação. Apenas podemos criar a hipótese que existe uma mistura de magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3) e wustita (FeO). Porém, não conseguimos afirmar qual é o óxido predominante.

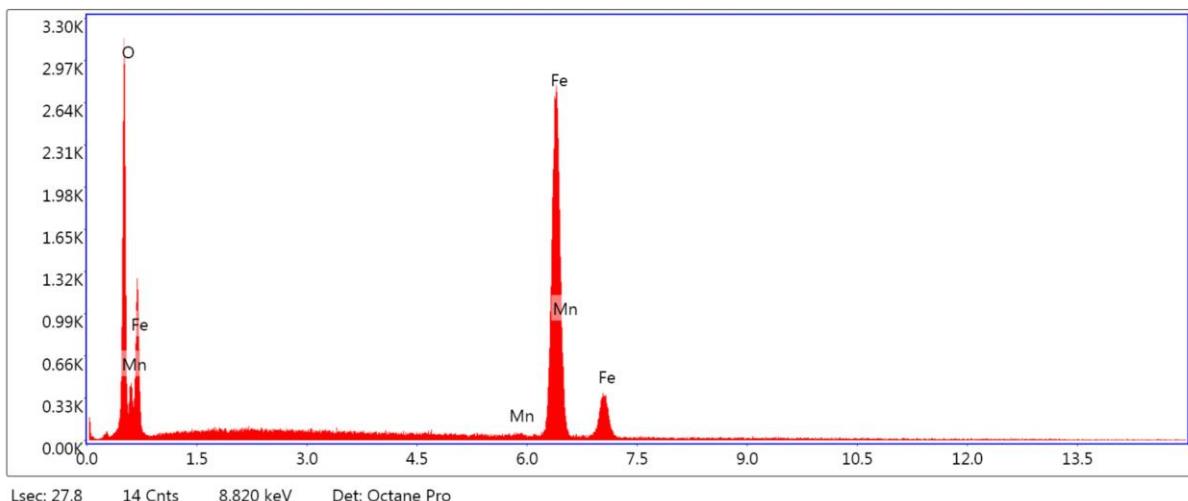


Figura 36 – EDS da camada de óxido da amostra de 800°C

Tabela 11 - Resultados EDS amostra de 800°C

Elemento	% em massa	% em átomos
O	23,03	51,09
Mn	0,64	0,42
Fe	76,32	48,5

A imagem da amostra de 900°C é mostrada na Figura 37. Nela, é possível ver novamente uma camada mais irregular de óxido e não tão aderente quanto a amostra de 700°C acompanhada de fissuras na superfície, e é a primeira mostra na qual é possível identificar uma segunda camada de óxido nitidamente.



Figura 37 - Imagem da amostra de 900°C obtida no MEV

A imagem da amostra de 900°C capturadas através do microscópio óptico é mostrada na Figura 38. Nela, é possível ver mais nitidamente as duas camadas de óxidos.

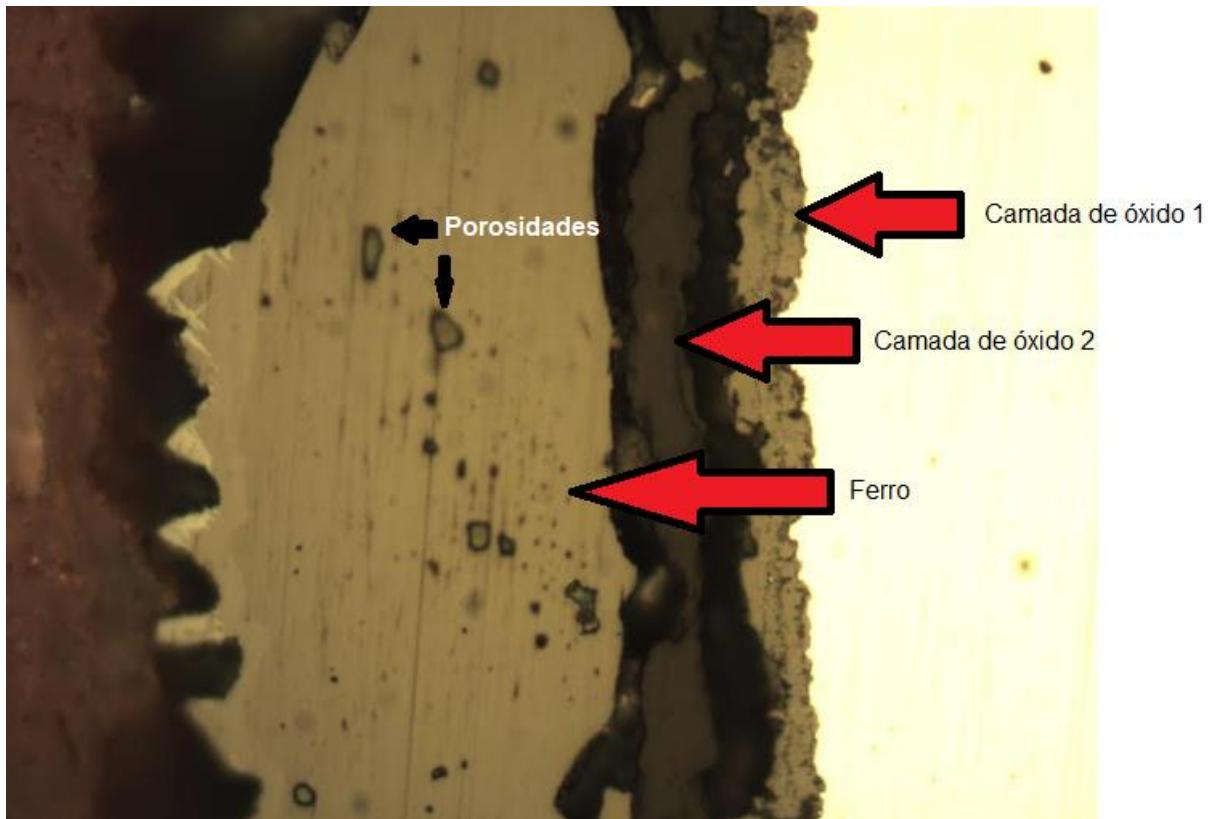


Figura 38 - Imagem da amostra de 900°C obtida no microscópio óptico com aumento 1000x

Novamente temos a presença de oxigênio sob a superfície confirmada pelos EDS apresentados nas Figuras 39 e 40, onde a primeira das duas analisa os elementos da camada de óxido 1 e a segunda analisa a camada de óxido 2. As frações mássicas de oxigênio são 13,79% e 17,54%. Goto et al. (2016) relaciona essa variação de porcentagens de oxigênio a presença de magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3). A porcentagem em massa e em átomos de ambas as camadas é mostrada na Tabela 12.

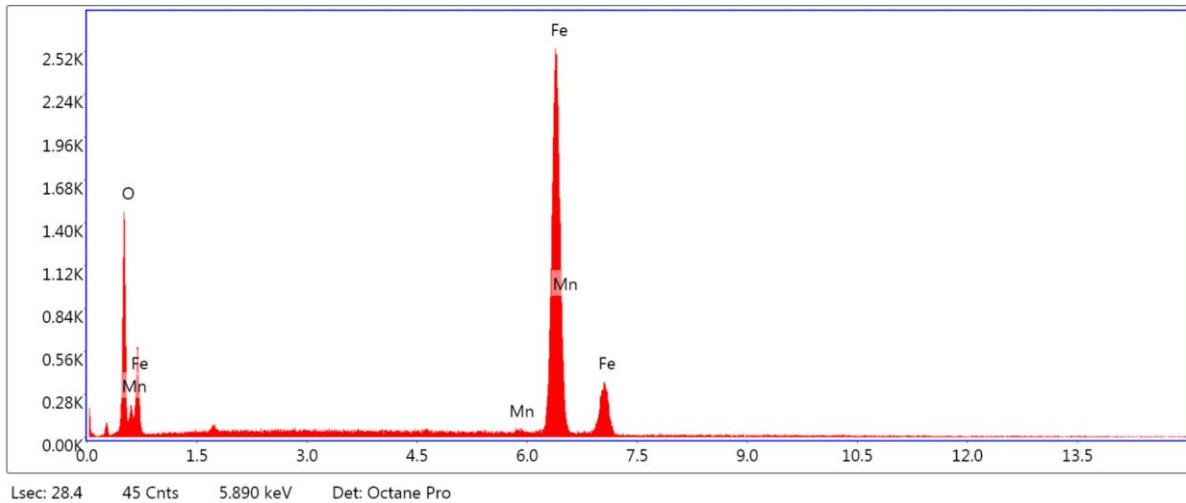


Figura 39 - EDS da camada de óxido 1 da amostra de 900°C

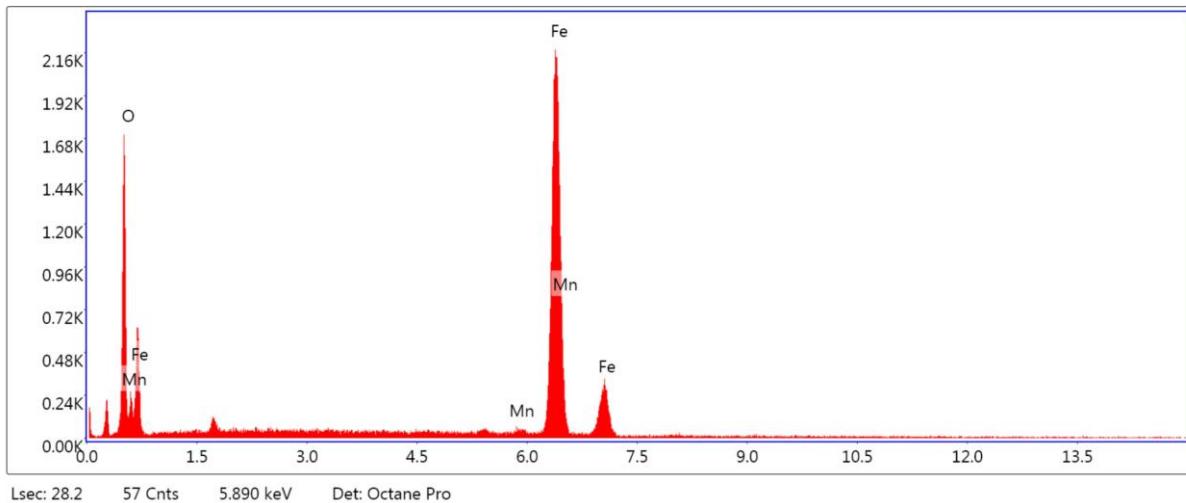


Figura 40 - EDS da camada de óxido 2 da amostra de 900°C

Tabela 12 - Resultados EDS amostra de 900°C

Camada de óxido 1			Camada de óxido 2		
Elemento	% em massa	% em átomos	Elemento	% em massa	% em átomos
O	13,79	35,81	O	17,54	42,61
Mn	1,46	1,12	Mn	1,36	0,96
Fe	84,74	63,07	Fe	81,1	56,43

Em todas as análises realizadas pelo EDS foram analisados diferentes pontos, variando da camada mais externa para a camada mais interna de material. Em todas as análises foi verificado que a quantidade de oxigênio na camada mais externa de óxido é maior em relação às camadas mais internas, com exceção da amostra a 900°C. A hipótese dessa variação nessa amostra é a perda de camada de óxido devido ao descolamento da camada.

Goto et al. (2016) também conclui que o crescimento da camada de óxido pode limitar a produção de gás hidrogênio (H_2) por dificultar a continuação da oxidação. Como são formados óxidos de várias camadas nas camadas mais externas, a formação dessa camada atinge uma espessura suficiente para impor algumas barreiras após um determinado período de tempo, limitando a difusão do oxigênio.

5. CONCLUSÕES

O objetivo do presente estudo foi analisar a produção do gás hidrogênio (H_2) através do processo ferro-vapor, analisando cineticamente o comportamento da reação de oxidação sob diversas temperaturas. Foi possível concluir que o processo é favorecido pelo aumento da temperatura, que possui intensa relação com o ganho de massa por área das amostras.

Para a faixa de temperatura 700-800°C, foi observado um comportamento parabólico de ganho de massa versus tempo, onde o ganho de massa era maior num primeiro momento da reação, seguido por um período onde essa taxa diminuía. O valor da energia de ativação dessa faixa de temperatura, segundo o modelo de Arrhenius, foi 110,47 kJ/mol . Para a faixa de temperatura 900-1000°C foi observado um comportamento linear e a energia de ativação para essa faixa de temperatura, também de acordo com Arrhenius, foi 123,20 kJ/mol . A hipótese para esse fenômeno é que, para temperaturas mais baixas, a camada superficial de óxido formada impede a oxidação do ferro em camadas mais internas e, em temperaturas mais altas, o oxigênio possui maior facilidade de difusão entre as camadas mais superficiais do óxido. Isso está de acordo com a teoria de Cabrera e Mott (1948). A existência de porosidades e fissuras nas amostras também pode favorecer a difusão de oxigênio para camadas mais internas.

Não foi possível determinar os tipos de óxidos exatos formados em cada uma das camadas das diversas temperaturas utilizadas nos experimentos, pois não foi possível a execução de uma espectroscopia de Raman. Porém, foi observada variações nas quantidades de oxigênio nesses óxidos, o que nos permitiu supor a forma de óxido presente em cada ponto analisado. A literatura desenvolvida por Goto et al. (2016) cita os óxidos magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3) como mais predominantes em temperaturas mais baixas (600-800°C) e somente magnetita presente em altas temperaturas ($>900^\circ C$).

Através da medida de gás hidrogênio formado por área de amostra, também vemos um favorecimento da produção de H_2 com o aumento da temperatura. A geometria da peça não foi avaliada para efeito de comparação.

6. BIBLIOGRAFIA

- CABRERA, N.; Mott, N. F. Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*, v. 12, n. 1, p. 163-184, 1948
- FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*. 3. Ed [S.I.]: New York: Mc Graw-Hill Book Company, 1987
- GARCÍA-LABIANO, F. et al. Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based OCs. 1. Fate of sulphur. *Ind Eng Chem Res*, v. 48, p. 2499–508, 2009.
- GO, K. S. et al. Hydrogen production from two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 3, p. 1301–1309, 2009.
- GOTO, Tiago Gonçalves. **Estudo experimental do processo de oxidação do ferro com vapor de água para a produção de gás hidrogênio**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica de Energia de Fluidos) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- GU, H. et al. NO release during chemical looping combustion with iron ore as an oxygen carrier. *Chemical Engineering Journal*, v. 264, p. 211–220, 2015.
- ISHIDA, M.; JIN, H. A novel chemical-looping combustor without NOx formation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 7, p. 2469–2472, 1996.
- JIN, H.; OKAMOTO, T.; ISHIDA, M. Development of a novel chemical-looping combustion: Synthesis of a looping material with a double metal oxide of CoO-NiO. *Energy and Fuels*, v. 12, n. 6, p. 1272–1277, 1998.
- KOTHARI, R.; BUDDHI, D.; SAWHNEY, R. L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, n. 2, p. 553–563, 2008.
- LORENTE, E. et al. Conceptual design and modelling of the Steam-Iron process and fuel cell integrated system. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 13, p. 5554–5562, 2009.

- LORENTE, E.; HERGUIDO, J.; PEÑA, J. A. Steam-iron process: Influence of steam on the kinetics of iron oxide reduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 13425–13434, 2011.
- LORENTE, E.; PEN, J. A.; HERGUIDO, J. Cycle behaviour of iron ores in the steam-iron process. v. 6, p. 1–8, 2011.
- LUO, M. et al. Review of hydrogen production using chemical-looping technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. April 2017, p. 3186–3214, 2018.
- LYNGFELT, A. Transporteurs d'oxygène pour la combustion en boucle chimique: Experience accumulée pendant 4000 h d'opération. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 66, n. 2, p. 161–172, 2011.
- MATTISSON, T.; LYNGFELT, A. Applications of chemical-looping combustion with capture of CO₂. **Control**, n. 1, p. 46–51, 2001.
- NORSKOV, J. K.; CHRISTENSEN, C. H.; ROSENFELD, D. Production at Surfaces. p. 1–3, 2006.
- PEÑA, J. A. et al. Steam-Iron Process for Hydrogen Production : Recent Advances “Steam-Iron” Process for Hydrogen Production : Recent Advances. v. 78, p. 2–6, 2010.
- PINEAU, A.; KANARI, N.; GABALLAH, I. Kinetics of reduction of iron oxides by H₂ Part I : Low temperature reduction of hematite. v. 447, p. 89–100, 2006.
- ROBERGE, P. *Handbook of Corrosion Engineering*. [S.I.] McGraw-Hill Professional, 1999
- ROSS, D. K. Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars. **Vacuum**, v. 80, n. 10, p. 1084–1089, 2006.
- RYDÉN, M.; ARJMAND, M. Continuous hydrogen production via the steam-iron reaction by chemical looping in a circulating fluidized-bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 6, p. 4843–4854, 2012.
- RYDÉN, M.; LYNGFELT, A. Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 10, p. 1271–1283, 2006.

RYDÉN, M.; LYNGFELT, A.; MATTISSON, T. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor. **Fuel**, v. 85, n. 12–13, p. 1631–1641, 2006.

STEHLE, R. C. et al. Oxidation reaction kinetics for the steam-iron process in support of hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 23, p. 15125–15135, 2011.

SVOBODA, K.; BAXTER, D. Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by iron based chemical looping process at lower temperatures. v. 48, p. 3063–3073, 2007.

TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v. 37, n. 3, p. 233–238, 1997.

WEIDENKAFF, A. et al. SOLID STATE Mechanistic studies of the water-splitting reaction for producing solar hydrogen. v. 103, p. 915–922, 1997.