

UFRRJ
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO ENTRE WUSTITA E ÁGUA
DURANTE O PROCESSO DE REFORMA EM LOOP QUÍMICO**

GIULIANO DE MESQUITA CORDEIRO

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO ENTRE WUSTITA E ÁGUA
DURANTE O PROCESSO DE REFORMA EM LOOP QUÍMICO**

GIULIANO DE MESQUITA CORDEIRO

Sob a Orientação da Professora
Clarissa Oliveira da Silva

e Co-orientação do Professor
Márcio Soares Pereira

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

Seropédica - RJ
Março de 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C794e Cordeiro, Giuliano de Mesquita, 1992-
 Estudo teórico da reação entre wustita e água
 durante o processo de reforma em loop químico /
 Giuliano de Mesquita Cordeiro. - 2019.
 85 f.: il.

 Orientadora: Clarissa Oliveira da Silva.
 Coorientador: Márcio Soares Pereira.
 Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em
Química, 2019.

 1. Produção de hidrogênio molecular. 2. Processo de
reforma em loop químico. 3. Óxido de ferro. 4. Teoria
do funcional de densidade. I. Silva, Clarissa
Oliveira da, 1970-, orient. II. Pereira, Márcio
Soares, 1979-, coorient. III Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em
Química. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GIULIANO DE MESQUITA CORDEIRO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química,
no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 29/03/2019

Clarissa Oliveira da Silva. Dr. UFRRJ

Márcio Soares Pereira. Dr. UFRRJ

Antônio Marques da Silva Júnior. Dr. UFRRJ

Victor de Oliveira Rodrigues. Dr. UFRJ

À Deus e à minha família,

AGRADECIMENTOS

À Deus por todo o suporte e orações atendidas ao longo da minha vida.

Aos meus pais, José Edmilson e Maria Auxiliadora, e ao meu irmão Iago, por estarem sempre ao meu lado me dando apoio e incentivo para que eu seguisse meus sonhos.

À Gabriela Nascimento, por todo o carinho, cumplicidade e por dividir comigo essa jornada nem sempre fácil.

À minha orientadora e amiga Clarissa Oliveira, pela amizade, confiança, paciência e pelo aprendizado ao longo do mestrado.

Aos demais professores desta instituição pelos conhecimentos compartilhados.

Ao Glauco, Felipe e Laís pelos momentos alegres e pela companhia nos estudos.

Aos demais amigos por todo o suporte.

Ao Laboratório Nacional de Computação Científica pela infraestrutura concedida, a qual teve fundamental importância no desenvolvimento deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

CORDEIRO, Giuliano de Mesquita. **Estudo teórico da reação entre wustita e água durante o processo de reforma em loop químico**. 2019. 85p Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

Um fornecimento confiável de energia é uma questão chave para o desenvolvimento e crescimento econômico mundial. Atualmente, grande parte da energia global é processada a partir de combustíveis fósseis, constituindo uma escolha ambiental inadequada e uma aposta questionável em um futuro a médio e longo prazo. Neste contexto, a adoção do hidrogênio como uma nova matriz energética surge como uma alternativa promissora para diminuir as emissões de gases que colaborem para o efeito estufa e, consequentemente, acarretem em mudanças climáticas. Nesta dissertação, propõe-se o estudo teórico de um catalisador à base de ferro capaz de realizar de modo eficiente as reações que compõem o processo de reforma em loop químico. Pois este processo, quando assim conduzido, elimina a necessidade de purificação de hidrogênio molecular (produzido puro na primeira etapa do processo) e proporciona o beneficiamento do gás carbônico, que é convertido em CO, por sua vez agora passível de utilização em várias reações de síntese. Os cálculos quanto-mecânicos foram realizados por meio da teoria do funcional de densidade. Na descrição do sistema químico em estudo, optou-se por empregar a abordagem de cluster químico. O modelo de cluster se justifica pela pequena dimensão que as partículas de catalisador devem ter (nanopartículas), para que sejam eficientes no processo em loop químico. Quanto à investigação da reação entre o óxido metálico e a água, verificou-se que esta se processa em duas etapas. Inicialmente, ocorre a adsorção dissociativa da água no cluster metálico. Na sequência, se processa a combinação dos átomos de hidrogênio para formação da molécula de H_2 . A modelagem das estruturas eletrônicas dos clusters apresentados no presente estudo foram realizados tanto pela descrição de orbitais Kohn-Sham de spin restrito (para multiplicidade de spin igual a 1), quanto pela de orbitais Kohn-Sham de spin não restrito. Tendo como critério avaliações energéticas e geométricas, foi possível inferir que o tratamento não restrito se mostra mais adequado na descrição da reação em estudo.

Palavras-chave: Produção de hidrogênio molecular; Processo de reforma em loop químico; Óxido de ferro; Teoria do funcional de densidade.

ABSTRACT

CORDEIRO, Giuliano de Mesquita. **Theoretical study of the reaction between wüstite and water during chemical looping process.** 2019 85p Dissertation (Master Science in Chemistry). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

Reliable energy supply is a key issue for global economic growth and development. Currently, most of the global energy is produced from fossil fuels, constituting an inadequate environmental choice and a questionable bet in a mid and long term future. In this context, the adoption of hydrogen as a new energy matrix emerges as a promising alternative to diminish greenhouse emissions and accordingly the climate change. In this dissertation, it is proposed the theoretical study of an iron-based catalyst that is able to perform efficiently the reactions of chemical looping reforming process. Because this process, when thus driven, eliminates the need for molecular hydrogen purification (produced pure in the first stage of the process) and provides carbon beneficiation, generating CO, which may be used in various synthetic reactions. The quantum-mechanical calculations were performed using the density functional theory. In the description of the chemical system under study, it was decided to employ the chemical cluster approach. The cluster model is justified by the small size that the catalyst particles must have (nanoparticles), so that they are efficient in the chemical loop process. As for the investigation of the reaction between the metal oxide and the water, it was verified that it takes place in two stages. Initially, the dissociative adsorption of the water in the metallic cluster occurs. Subsequently, the combination of the hydrogen atoms is performed to form the H₂ molecule. The modeling of the electronic structures of the clusters presented in this study were performed both by the spin restricted Kohn-Sham orbitals description (for spin multiplicity equals 1) and by the spin unrestricted Kohn-Sham orbitals description. Based on energy and geometric evaluations, it was possible to infer that the unrestricted treatment is more adequate for the description of the reaction under study.

Key words: Molecular hydrogen production; Chemical looping reforming process; Iron Oxide; Density functional theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Matriz Energética Global em 2016	17
Figura 1.2 – Possibilidades de desenvolvimentos tecnológicos na transição para a Economia do Hidrogênio	18
Figura 1.3 – Possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético	20
Figura 1.4 – Esquema geral de um processo de combustão em loop químico	20
Figura 1.5 – Proposta de reatores para realização de reações em loop químico: (a) Reatores de leito fluidizado interconectados (b) Reatores alternados de leito fixo (c) Reator rotativo	21
Figura 1.6 – Representação do processo de reforma em loop químico que utiliza óxido de ferro como carreador de oxigênio, água como agente oxidante e metano como combustível	23
Figura 1.7 – Custo anual médio dos principais materiais utilizados na preparação de carreadores de oxigênio	24
Figura 1.8 – Natureza multidisciplinar dos óxidos de ferro	26
Figura 1.9 – Óxidos de ferro formados por uma rede fechada de ânions O^{2-} , com cátions de Fe tetraédricos e octaédricos ocupando os espaços intermediários	27
Figura 1.10 – Campo de predominância da wustita	29
Figura 1.11 – Representação esquemática da ideia de condições periódicas de contorno	30
Figura 1.12 – Estrutura otimizada de uma molécula de água adsorvida no sítio (a) Fe_{octa} (b) Fe_{tetra}	30
Figura 1.13 – Perfil de energia para o processo quimissorptivo de dissociação de (a) uma molécula de água (b) duas moléculas de água	31
Figura 1.14 – Adsorção de uma molécula de água na terminação A (a) adsorção molecular (b) adsorção dissociativa	32
Figura 2.1 – Orientação dos cinco orbitais d em relação aos ligantes de um complexo octaédrico	39
Figura 2.2 – Divisão dos orbitais d em um campo cristalino de simetria octaédrica	40
Figura 2.3 – Efeito de campos ligantes forte e fraco na ocupação de elétrons para um complexo d^4	41
Figura 2.4 – Orientação dos cinco orbitais d em relação aos ligantes de um complexo tetraédrico	42
Figura 2.5 – (a) complexo que apresenta deformação tetragonal cujos ligantes posicionados ao longo do eixo z se afastam do íon metálico central (b) Complexo que apresenta deformação tetragonal cujos ligantes posicionados ao longo do eixo z se aproximam do íon metálico central	43
Figura 2.6 – Efeito da distorção tetragonal D_{4h} produzida pelo efeito Jahn-Teller em um complexo de configuração d^9 (a) distribuição eletrônica para um complexo de simetria O_h (b) distribuição eletrônica para o complexo de simetria D_{4h}	43
Figura 2.7 – Interseção de duas SEPs de estados eletrônicos de spin distintos (cruzamento intersistema)	46
Figura 2.8 – Alguns cenários possíveis de vias de reação que se processam em SEPs de estados eletrônicos de spin distintos (a) sem cruzamento intersistema (b) cruzamento antes do ponto de sela (c) cruzamento depois do ponto de sela (d) cruzamento antes e depois do ponto de sela (recruzamento)	47
Figura 2.9 – Perfil de energia para a reação entre FeO^+ e H_2 em fase gasosa	48
Figura 3.1 – (a) produção de H_2 durante o processo de oxidação do carreador de oxigênio Fe-BHA por vapor de água a 800 °C (b) curvas normalizadas de conversão do carreador em função do tamanho das partículas de Fe-BHA.	50

Figura 3.2 – Potencial de conversão de FeO em Fe ₃ O ₄ em função do tamanho das partículas de Fe-BHA	51
Figura 3.3 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-O.....	52
Figura 3.4 – Geometria do estado fundamental de clusters Fe _n O _n (n = 1 - 12).....	53
Figura 3.5 – Vistas superior e frontal dos cortes de clusters Fe ₁₂ O ₁₂ (esquerda) e Fe ₁₂ O ₁₆ (direita) empregados na análise	54
Figura 4.1 – Vistas superior e frontal das estruturas das possíveis rotas de adsorção de água no cluster Fe ₁₂ O ₁₂	55
Figura 4.2 – Vistas superior e frontal das estruturas otimizadas do cluster da wustita com até 4 moléculas de água quimissorvidas	57
Figura 4.3 – Vistas superior e frontal das estruturas otimizadas dos clusters Fe ₁₂ O ₁₂ , Fe ₁₂ O ₁₂ +4H ₂ O, Fe ₁₂ O ₁₆	60
Figura 4.4 – Vista superior das estruturas do reagente (R), intermediário (I) e produto (P) referentes ao processo de dessorção de H ₂	62
Figura 4.5 – Razão entre <S ² > _{UHF} e <S ² > _{EXATA} para diversos valores de multiplicidade de spin ao se utilizar B3LYP como funcional.....	65
Figura 4.6 – Geometrias de equilíbrio para os três sítios não equivalentes de adsorção da água considerando multiplicidades de spin iguais a 3 e 5.....	67
Figura 4.7 – Vistas superior e frontal das estruturas otimizadas referentes aos estados eletrônicos de spin que apresentam energia mais favorável conforme é adsorvido água ao sistema	68
Figura 4.8 – Energia relativa para o cluster de FeO com até 4 moléculas de água quimissorvidas em multiplicidades distintas	69
Figura 4.9 – Vistas superior e frontal das estruturas otimizadas dos clusters Fe ₁₂ O ₁₂ (M = 1), Fe ₁₂ O ₁₂ +4H ₂ O (M = 7), Fe ₁₂ O ₁₆ (M=3)	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Propriedades dos principais óxidos de ferro discutidos em estudos sobre o processo de reforma em loop químico.....	27
Tabela 4.1 – Energias absolutas das geometrias que representam a adsorção da água no cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$ pelos três sítios não equivalentes.....	56
Tabela 4.2 – Energias Relativas de adsorção dos três sítios não equivalentes para adsorção de água no cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$	56
Tabela 4.3 – Energias Absolutas das geometrias que representam a adsorção de quatro moléculas de água no cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$	58
Tabela 4.4 – Entalpias de adsorção para o processo de quimissorção de moléculas de água no cluster da wustita	58
Tabela 4.5 – Dados de comprimento referentes às principais ligações dos sistemas $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}+4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$	59
Tabela 4.6 – Informações sobre os principais ângulos entre átomos dos sistemas $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}+4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$	59
Tabela 4.7 – Energias absolutas das geometrias de equilíbrio de reagente, intermediário e produto referente à etapa de dessorção de H_2	61
Tabela 4.8 – Principais parâmetros de ligação associados à etapa de dessorção da molécula de hidrogênio	63
Tabela 4.9 – Energias absolutas em função da multiplicidade de spin $M = 2S+1$ obtidas a partir de distintos funcionais	64
Tabela 4.10 – Informações sobre a contaminação de spin constatada nos cálculos utilizando tratamento de spin não restrito	64
Tabela 4.11 –Energias relativas e informações sobre a contaminação de spin para os cálculos utilizando o tratamento de spin não restrito	66
Tabela 4.12 – Energias absolutas em função do estado eletrônico conforme é adsorvido água ao cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$	69
Tabela 4.13 –Entalpia de adsorção para o processo quimissorção das moléculas de água no cluster da wustita obtidos a partir do tratamento de spin restrito e do não restrito	70
Tabela 4.14 – Informações sobre os principais ângulos entre átomos dos sistemas $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$ ($M=1$), $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}+4\text{H}_2\text{O}$ ($M=5$), $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ ($M=3$).....	72
Tabela 4.15 – Informações sobre os principais ângulos entre átomos dos sistemas $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}+4\text{H}_2\text{O}$ ($M=5$), $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ ($M=3$)	72
Tabela 4.16 – Valores de ΔG calculados para as reações que compõem o processo de reforma em loop químico	74

LISTA DE ABREVIACES E SBOLOS

B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr
BHA	Hexa-aluminato de bário
BP86	Becke 1988, Perdew 86
BPW91	Becke 1988, Perdew-Wang 1991
CFB	Leito Fluidizado Circulante
CLC	Combustão em Loop Químico
CLR	Reforma em Loop Químico
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DOE	Departamento de energia dos Estados Unidos
e	Carga do elétron
E	Energia
E _{ads}	Energia de adsorção
EECL	Energia de estabilização do campo ligante
G	Energia livre de Gibbs
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
\hbar	constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J. s) dividida por 2π
H	Entalpia
\hat{H}	Operador Hamiltoniano
I	Intermediário
IEA	Agência Internacional de Energia
IPHE	Parceria Internacional para a Economia do Hidrogênio
j	Magnitude do momento angular total (orbital + spin)
\hat{K}	Operador de Energia Cinética
l	Número quântico de momento angular
L	Magnitude do momento angular orbital total
m	Massa da partícula
m_l	Número quântico magnético
m_s	Número quântico de spin
M	Multiplicidade de spin

MECP	Ponto de cruzamento de energia mínima
N	Número de elétrons
n	Número quântico principal
P	Produto
P	Energia de emparelhamento
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PW91	Perdew-Wang 1991
r	Posição dos elétrons
R	Reagente
ROHF	Hartree-Fock restrito para camada aberta
S	Magnitude do momento angular de spin total
S	Entropia
$\widehat{S^2}$	Operador para a magnitude do momento angular de spin total ao quadrado
$\langle S^2 \rangle$	Valor médio da magnitude do momento angular de spin total ao quadrado
SEP	Superfície de Energia Potencial
S_z	Componente do momento angular de spin no eixo z
t	Tempo
T	Temperatura
UHF	Hartree-Fock não restrito
\widehat{V}	Operador de Energia Potencial
x	Posição da partícula
Z	Número atômico
Δ_o	Parâmetro de desdobramento cristalino para um sistema octaédrico
Δ_T	Parâmetro de desdobramento cristalino para um sistema tetraédrico
v_{ef}	Potencial Efetivo
ρ	Densidade eletrônica
Ψ	Função de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 HIDROGÊNIO COMO FONTE DE ENERGIA LIMPA	16
1.2 PROCESSO DE REFORMA EM LOOP QUÍMICO	20
1.3 OS ÓXIDOS DE FERRO.....	25
1.3.1 Hematita	27
1.3.2 Magnetita.....	28
1.3.3 Wustita	28
1.4 ABORDAGEM TEÓRICA DE REAÇÕES ENVOLVENDO ÓXIDOS DE FERRO ...	29
1.5 OBJETIVOS	32
1.5.1 Objetivo Geral	32
1.5.2 Objetivos Específicos.....	33
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	33
2.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	33
2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE.....	36
2.2.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	36
2.2.2 As Equações de Kohn-Sham	37
2.3 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO	38
2.3.1 Sistemas Octaédricos.....	39
2.3.2 Sistemas Tetraédricos.....	41
2.3.3 Efeito Jahn-Teller.....	42
2.4 FUNÇÕES DE SPIN	44
2.4.1 A importância do Estado Eletrônico de Spin na Descrição de Reações Químicas	45
2.4.2 Sistemas de Camada Aberta e a Contaminação de Spin	48

3 METODOLOGIA.....	49
3.1 A ESCOLHA DO ÓXIDO DE FERRO COMO CARREADOR DE OXIGÊNIO.....	49
3.2 A ABORDAGEM DE CLUSTER QUÍMICO	49
3.2.1 A Escolha do Modelo de Cluster.....	49
3.2.2 Dimensionamento do Cluster	52
3.3 DETALHES COMPUTACIONAIS	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 DESCRIÇÃO DE ORBITAIS KOHN-SHAM DE SPIN RESTRITO	54
4.1.1 Adsorção de Água	55
4.1.2 Dessorção de Hidrogênio	61
4.2 DESCRIÇÃO DE ORBITAIS KOHN-SHAM DE SPIN NÃO RESTRITO.....	63
4.2.1 Avaliação dos Funcionais.....	63
4.2.2 Adsorção de Água	66
4.3 AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA EM LOOP QUÍMICO A PARTIR DE DADOS TABELADOS.....	72
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
ANEXO - Principais parâmetros termodinâmicos relacionados às espécies químicas envolvidas no sistema reacional em estudo	84

1. INTRODUÇÃO

1.1 HIDROGÊNIO COMO FONTE DE ENERGIA LIMPA

A crescente demanda global de processamento de energia assim como as preocupações ambientais associadas a este fato, estão entre os temas significativos mais citados no século 21. Estima-se que para satisfazer o crescente apetite mundial por energia e manter nosso planeta saudável, pelo menos 10TW (terawatt) de capacidade de energia limpa precisam ser gerados até 2050 (SHARMA & GOSHAL, 2015). O aumento drástico nos preços internacionais do petróleo nos últimos anos, a natureza finita dos combustíveis fósseis, preocupações relacionadas aos impactos ambientais atrelados ao uso de combustíveis fósseis nas emissões de gases de efeito estufa e considerações de saúde e segurança estão forçando a comunidade científica internacional a procurar novas fontes de energia e desenvolver formas alternativas de alimentar o crescente consumo energético mundial (SINGH *et al.*, 2015).

Países com maior demanda de energia promovem elevadas emissões de gases de efeito estufa, porque o atual desenvolvimento econômico é baseado no uso intensivo de fontes de energia a partir de combustíveis fósseis. Além disso, os indicadores de desenvolvimento social e econômico estão diretamente relacionados aos altos níveis de consumo de energia per capita. Assim, a sociedade moderna é caracterizada por uma crescente dependência do uso de energia (VERAS *et al.*, 2017).

Os combustíveis fósseis têm suprido as demandas energéticas da sociedade desde o século XVIII até os dias de hoje. A indústria, de maneira geral, requer alto consumo de energia e os principais insumos energéticos são: petróleo, gás natural e carvão. Atualmente, estes combustíveis fornecem aproximadamente 80% da energia global (VERAS *et al.*, 2017). Em 2017, o petróleo foi a principal fonte, seguido por carvão mineral e gás natural, como mostra a Figura 1.1.

O dióxido de carbono (produzido na queima de combustíveis fósseis) é um gás de efeito estufa e provoca o aumento na temperatura média da Terra. Contabiliza-se que o consumo de combustíveis fósseis seja responsável pelo aumento da concentração de CO₂ na atmosfera em aproximadamente 3×10^{12} kg/ano. O problema está centrado no fato de que uma grande quantidade de CO₂ em nosso planeta é dissolvido na água dos oceanos. A solubilidade do dióxido de carbono diminui com o aumento da temperatura da água do mar em aproximadamente 3%/K. Se a temperatura média dos oceanos se elevar, o equilíbrio de dióxido de carbono entre a atmosfera e o oceano será deslocado para a atmosfera, o que leva a uma redução do fluxo de CO₂ para o oceano e, conseqüentemente, a um aumento adicional do gás de efeito estufa na atmosfera (SHARMA & GOSHAL, 2015).

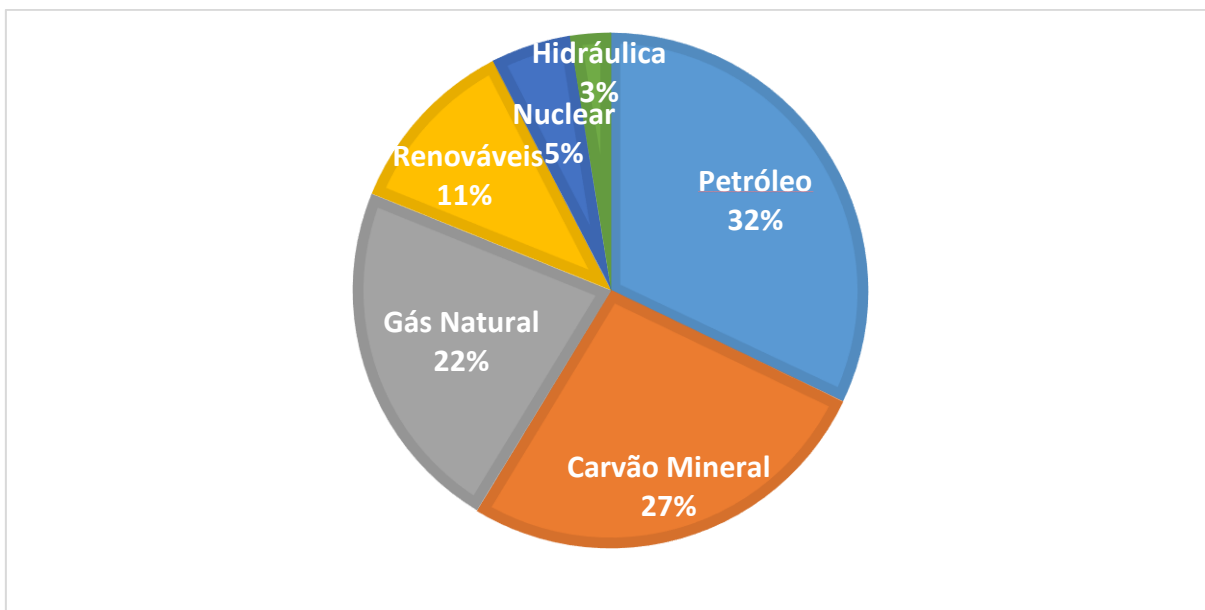


Figura 1.1 – Matriz Energética Global em 2017.

Adaptado de MME – Ministério das Minas e Energia. *Resenha Energética Brasileira*, 2018.

A Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency* ou IEA) reafirmou muitas vezes a necessidade de uma revolução no campo da energia, baseada na implementação de tecnologias de baixa emissão de carbono e incentivando os governos a repensarem o atual modelo energético (VERAS *et al.*, 2017). O elevado potencial das fontes renováveis em nosso planeta evidencia a oportunidade de se desfrutar daqueles cujos impactos ambientais são menores, em particular no Brasil, onde os potenciais hidráulico, solar e eólico são elevados e o etanol da cana-de-açúcar é produzido a preços competitivos (CGEE, 2010).

Neste contexto, a aplicação das tecnologias do hidrogênio é considerada por muitos especialistas como uma opção para uma transição a médio e longo prazo para sistemas de energia e transporte mais limpos. A utilização do hidrogênio como um vetor energético vem sendo avaliada como uma das formas mais eficientes e ambientalmente interessantes, principalmente quando associada à utilização de células a combustível para conversão do hidrogênio em energia elétrica (CGEE, 2010).

Uma célula a combustível é um dispositivo eletroquímico do qual se pode aproveitar a energia liberada numa transformação química (entre combustível e oxidante) como trabalho elétrico. É considerada uma bateria em que os reagentes são alimentados continuamente. Os reagentes típicos são o hidrogênio e o oxigênio. O hidrogênio é fornecido do lado do anodo enquanto o oxigênio é fornecido do lado do catodo (CARRETTE *et al.*, 2001).

As células a combustível são dispositivos ecologicamente corretos para conversão e geração de energia, e são um dos candidatos mais promissores como fonte de energia sem emissões de carbono, principalmente quando utilizado hidrogênio como combustível. Ao se utilizar hidrogênio puro, as células a combustível produzem apenas água como subproduto, eliminando assim localmente todas as emissões causadas na produção de eletricidade (CARRETTE *et al.*, 2001).

A aplicação energética do hidrogênio molecular pode ocorrer em diversos sistemas e tecnologias. Há atualmente grande interesse nas aplicações veiculares e na geração distribuída de eletricidade. A tecnologia de células a combustível para uso veicular demonstra interessantes

vantagens, tendo em vista as maiores eficiências desses sistemas, alcançadas pelo conjunto célula a combustível e motor elétrico e, principalmente, pelo fato de apresentar emissões locais praticamente nulas (CGEE, 2010).

O hidrogênio tem a mais alta energia por unidade de peso comparativamente com qualquer combustível fóssil, uma vez que o hidrogênio é o elemento mais leve e não tem os pesados átomos de carbono em sua composição. Especificamente, a quantidade de energia liberada durante a reação do hidrogênio é cerca de 2,5 vezes maior que a combustão de um hidrocarboneto (gasolina, gásóleo, metano, propano) (SANTOS & SANTOS, 2005). Por esta razão, não é surpresa o fato do uso do hidrogênio como combustível estar progredindo tanto nos últimos anos, de modo que já é possível ver protótipos de carros movidos a hidrogênio em países desenvolvidos. (PRINCE, 2018).

Iniciativas globais promovidas pela Parceria Internacional para a Economia do Hidrogênio (*International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy* ou IPHE) buscaram ações para contribuir com o desenvolvimento do hidrogênio como portador de energia e a transição do atual modelo energético para a Economia do Hidrogênio - expressão introduzida pelo General Motors Co. em 1970 para nomear uma nova economia baseada no uso de hidrogênio como fonte de energia. Assim, os governos têm financiado projetos de desenvolvimento e estudos sobre a economia do hidrogênio para uso industrial local (VERAS *et al.*, 2017). A evolução da Economia do Hidrogênio proposta pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (*Department of Energy* ou DOE) é apresentada na Figura 1.2.

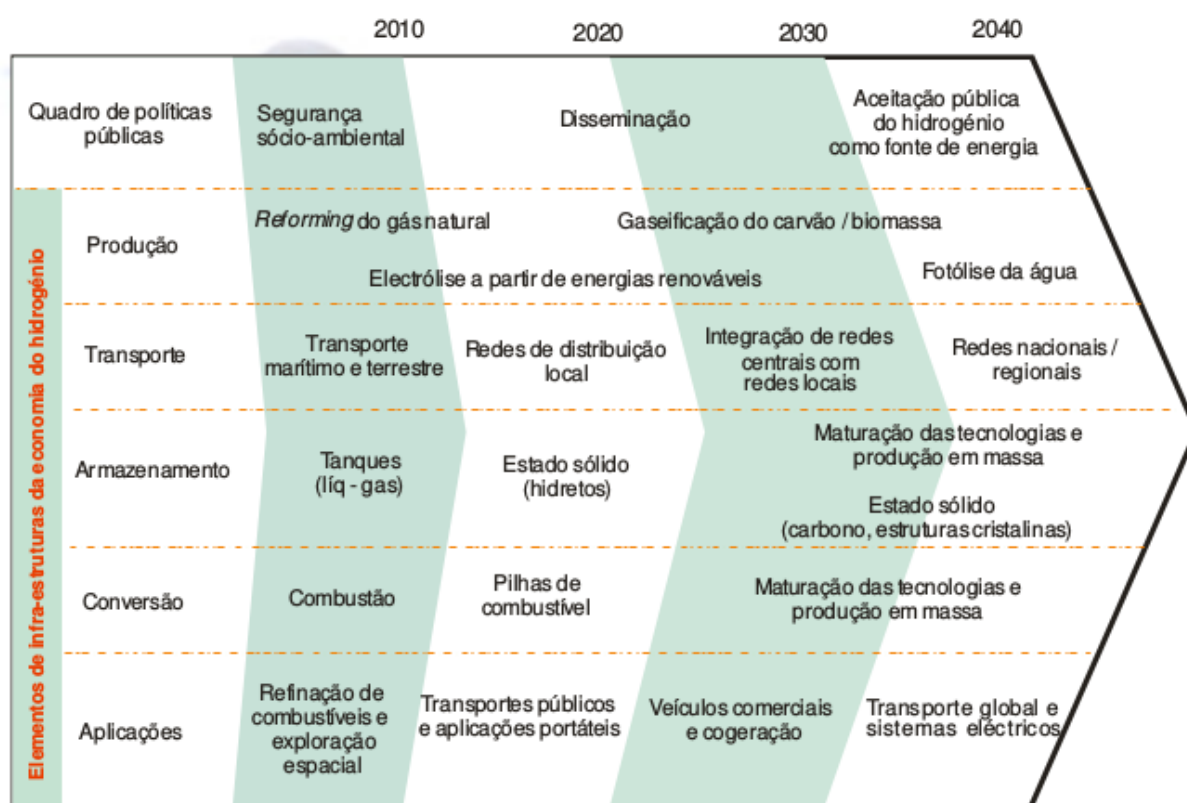


Figura 1.2 – Possibilidades de desenvolvimentos tecnológicos na transição para a Economia do Hidrogênio. Agência Regional da Energia e Ambiente da Região Autónoma da Madeira. A Economia do Hidrogênio, 2006.

Com o intuito de desenvolver a tecnologia de produção de hidrogênio, a IPHE propõe várias ações que visam criar uma cadeia da economia do hidrogênio em todo o mundo, tais quais: integrar entidades governamentais e a iniciativa privada para investimentos nas áreas de pesquisa básica, pesquisa aplicada e no desenvolvimento de produtos e serviços; inserir o governo como o grande incentivador destes projetos; e a criação de códigos, normas e padrões semelhantes em todo o mundo e desta forma, reduzir os custos de adaptação da tecnologia de um país para o outro (LUBE, 2012).

Atualmente dezenove parceiros compõem a IPHE: África do Sul, Alemanha, Austrália, Áustria, Brasil, Canadá, China, Comissão Europeia, Federação Russa, Estados Unidos, França, Índia, Islândia, Itália, Japão, Noruega, Nova Zelândia, República da Coreia e o Reino Unido. Por meio da assinatura dos termos de cooperação, os parceiros têm se comprometido a juntos, acelerar o desenvolvimento das tecnologias do hidrogênio e das células a combustível, buscando a melhoria da segurança energética, de padrões ambientais e promoção da economia. Os governos integrantes dessa parceria internacional, incluindo o Brasil, patrocinaram a elaboração de roteiros dedicados à economia do hidrogênio, tendo como público alvo os próprios governos e as indústrias locais (CGEE, 2010).

Quanto à produção do hidrogênio, esta pode ser alcançada a partir de qualquer matéria-prima (renovável ou não) que contenha o átomo hidrogênio em sua composição. No entanto, o hidrogênio não existe na natureza no seu estado molecular em quantidades consideráveis (AREAM, 2006). Uma série de técnicas podem ser utilizadas para geração do hidrogênio, incluindo processos químicos, biológicos, eletrolíticos, fotolíticos e termoquímicos (SINGH *et al.*, 2015), como mostra a Figura 1.3. Uma revisão detalhada das várias tecnologias de produção de hidrogênio foi publicada por Holladay *et. al.* (2009).

Todos os métodos de produção de hidrogênio consistem na sua separação a partir dos materiais que o contêm. Na Europa, grande parte do hidrogênio é extraído do gás natural, através do processo de reforma a vapor de metano. No Brasil, o hidrogênio pode ser produzido a partir de biomassas e biocombustíveis (como o etanol) pela tecnologia de reforma a vapor, ou ainda pela técnica de eletrólise da água utilizando a energia elétrica gerada a partir fontes renováveis (hidráulica, eólica e solar fotovoltaica). As tecnologias de exploração das energias renováveis, como os aerogeradores, podem gerar eletricidade para produzir hidrogênio a partir da eletrólise da água, sem qualquer emissão de gases de efeito de estufa (AREAM, 2006).

Esta característica do hidrogênio, que é a possibilidade de sua produção através de diversos insumos e processos, permite a cada país ou região utilizar os que mais se adequem à sua realidade (AREAM, 2006).

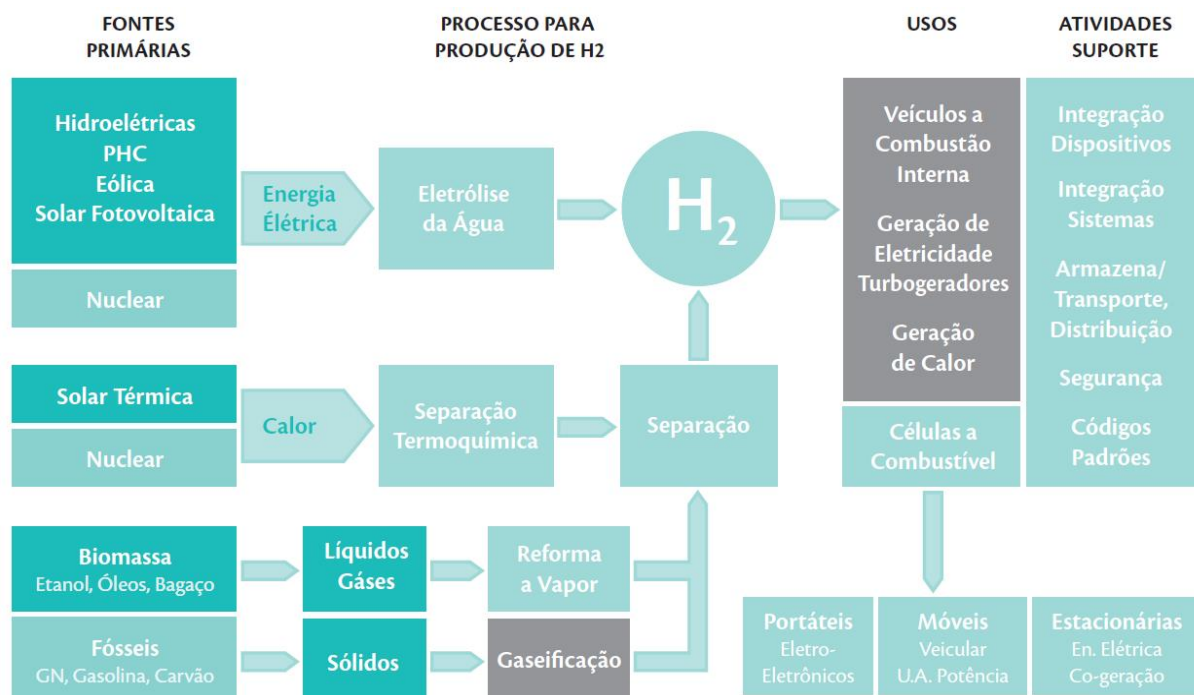


Figura 1.3 – Possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético. CGEE – Centro de Gestão e Estudos Energéticos. Hidrogênio energético no Brasil, 2010.

1.2 PROCESSO DE REFORMA EM LOOP QUÍMICO

Processos em loop químico oferecem um esquema de oxirredução, eficaz e versátil, que pode converter combustíveis a base de carbono, em hidrogênio e outros produtos químicos valiosos, ao mesmo tempo em que fornece captação de CO_2 a um baixo custo (HUANG *et al.*, 2015). O conceito de loop químico foi inicialmente desenvolvido para combustão, no processo conhecido como combustão em loop químico (*chemical looping combustion* ou CLC), e consiste na transferência de oxigênio do ar para o combustível por meio de um carreador de oxigênio sólido, evitando o contato direto entre combustível e o ar (ADANEZ *et al.*, 2012). A Figura 1.4 mostra um esquema geral do processo. A combustão em loop químico pode simultaneamente contribuir com a eficiência das usinas termoeletricas, e aumentar a capacidade de captura de CO_2 durante a combustão de hidrocarbonetos (HUANG *et al.*, 2015).

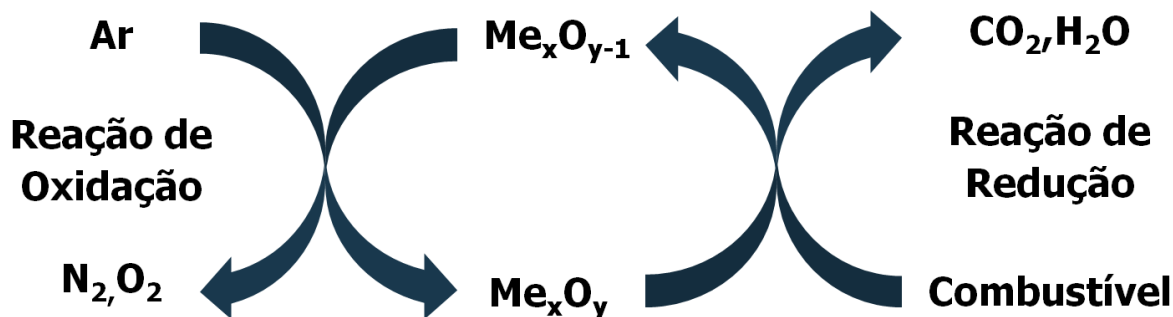


Figura 1.4 – Esquema geral de um processo de combustão em loop químico. Por convenção os termos “oxidação” e “redução” se referem ao óxido metálico.

Adaptado de ADANEZ *et al.*, 2012.

É importante ressaltar que ao se observar o processo como um todo, o carreador de oxigênio sofre o mesmo ciclo de oxirredução que um catalisador no estabelecido mecanismo Mars-van Krevelen e, de fato, cumpre a mesma função de um catalisador na medida que este facilita as reações sem ser formado ou consumido ao fim do ciclo (BHAVSAR *et al.*, 2014).

O conceito de reação em loop químico foi proposto para ser realizado em diferentes tipos de reatores e configurações, a saber: (a) reatores de leito fluidizado interconectados; (b) reatores alternados de leito fixo; (c) reatores rotativos. A Figura 1.5 apresenta o esquema das diferentes configurações possíveis. Atualmente, a maioria dos processos de combustão em loop químico ao redor do mundo utiliza a configuração composta de dois reatores de leito fluidizado interconectados. No entanto, devido às questões associadas ao transporte de elevadas quantidades de sólido (em particular o atrito entre o carreador de oxigênio e as paredes dos reatores), os reatores de leito fixo e de tambor rotativo vem sendo ativamente investigados (ADANEZ *et al.*, 2012).

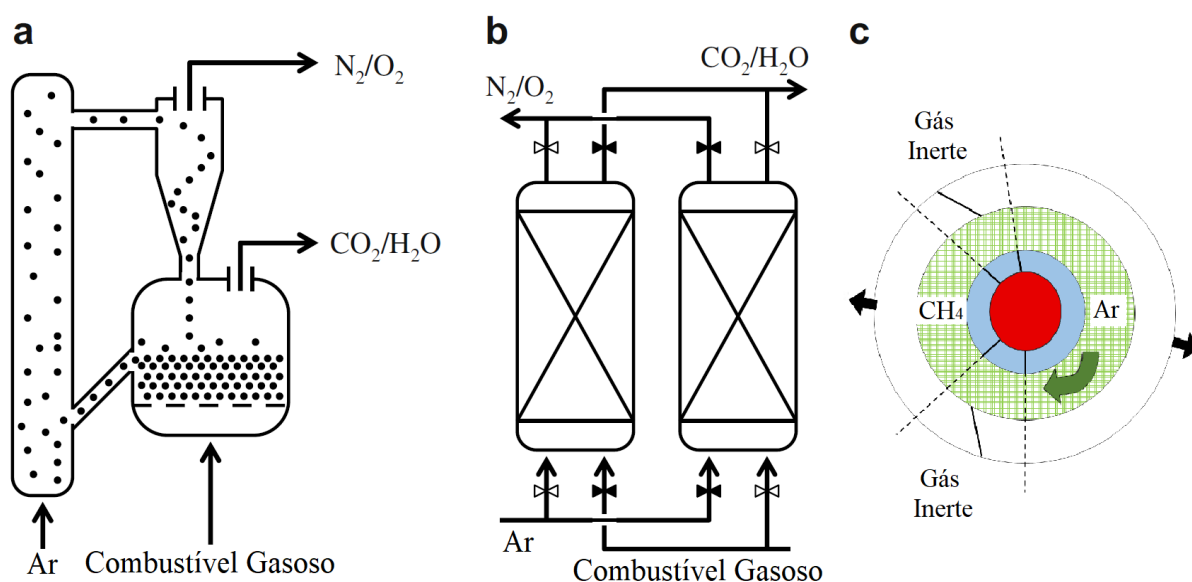


Figura 1.5 – Proposta de reatores para realização de reações em loop químico: (a) Reatores de leito fluidizado interconectados; (b) Reatores alternados de leito fixo; (c) Reator rotativo. Adaptado de ADANEZ *et al.*, 2012.

Os primeiros projetos usando reatores de leito fluidizado em processos de combustão em loop químico foram desenvolvidos para combustão de combustíveis gasosos à pressão atmosférica. Diversos estudos foram realizados com o intuito de definir o projeto mais apropriado a esse sistema. Em 2001, Lyngfelt *et al.* propuseram um projeto baseado no princípio de leito fluidizado circulante (*circulating fluidized bed* ou CFB). Esta configuração apresenta várias vantagens em relação a projetos alternativos, uma vez que este oferece um bom contato entre os gases oxidantes e redutores e o sólido, bem como facilita o fluxo de carreador de oxigênio entre os reatores que compõem o sistema.

Noorman *et al.* (2011) desenvolveram um projeto utilizando um reator de leito fixo com mudança periódica na alimentação do reator entre gás oxidante (ar) e gás redutor (combustível), ou seja, o sistema promovia uma separação temporal e não espacial entre as duas reações envolvidas no processo de combustão em loop químico. Enquanto esta configuração

minimiza os problemas associados à resistência mecânica do carreador, o controle da temperatura no reator de leito fixo permanece um desafio.

Finalmente, um reator rotativo foi proposto por Dahl *et al.* (2009). Neste reator o carreador de oxigênio é conduzido ao longo do reator por diferentes correntes de gases que fluem radialmente através do leito de óxido metálico. Entre os dois fluxos de reação, um gás inerte é introduzido para evitar a mistura dos gases reagentes. O principal obstáculo enfrentado pelos autores nesse projeto foi evitar a mistura de gases entre os fluxos de combustível e ar, que se mostrou inevitável.

Embora a grande maioria dos estudos de reações em loop químico tenham se concentrado na aplicação deste conceito em processos de combustão, esta tecnologia vem apresentando aplicação crescente na produção de correntes puras de hidrogênio, na metodologia conhecida como processo de reforma em loop químico (*chemical looping reforming* ou CLR) (BHAVSAR *et al.*, 2014).

O processo de reforma em loop químico utiliza o mesmo princípio básico da combustão em loop químico, e pode ser descrito como um processo de oxidação de um combustível em que se tem um óxido metálico como fonte de oxigênio. A principal diferença é que o resultado desejado não é o calor, mas uma corrente pura de H₂ que pode ser gerada a partir da substituição de ar por vapor de água na etapa de oxidação. (HUANG *et al.*, 2015).

O processo de reforma em loop químico, ilustrado na Figura 1.6, consiste em dois reatores interconectados, um de combustível e outro de ar, pelos quais circula um fluxo de carreadores de oxigênio. O carreador de oxigênio é oxidado no reator de ar produzindo uma corrente pura de H₂. Após a oxidação, o carreador é transportado ao reator de combustível onde é regenerado, podendo ser aplicado novamente na etapa de oxidação. O esquema da reação é descrito abaixo, utilizando óxido de ferro como carreador de oxigênio, água como agente oxidante e metano como combustível:

Oxidação: $12\text{FeO} + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$

Redução: $4\text{CH}_4 + 4\text{Fe}_3\text{O}_4 = 4\text{CO} + 8\text{H}_2 + 12\text{FeO}$

O fato do oxidante gasoso e o combustível nunca estarem diretamente em contato, resulta em uma corrente de hidrogênio pura, eliminando a necessidade de purificação (BHAVSAR *et al.*, 2014).

Embora vários pesquisadores tenham demonstrado nos últimos anos a viabilidade desse “novo” processo (MOGHTADERI, 2012), este constitui um dos mais antigos processos de larga escala na indústria química, conhecido como processo de ferro e vapor (*steam-iron process*) (HURST, 1939). Este processo foi amplamente estudado no fim do século XIX e início do século XX antes de ser substituído pela reforma a vapor de metano. A principal razão para o desaparecimento desta técnica foi a falta de estabilidade e reatividade do material de ferro bruto utilizado no processo, que sofria deposição de coque com rapidez e era suscetível à sinterização térmica, por conta das altas temperaturas em que as reações devem acontecer (800~1000 °C) (BHAVSAR *et al.*, 2014).

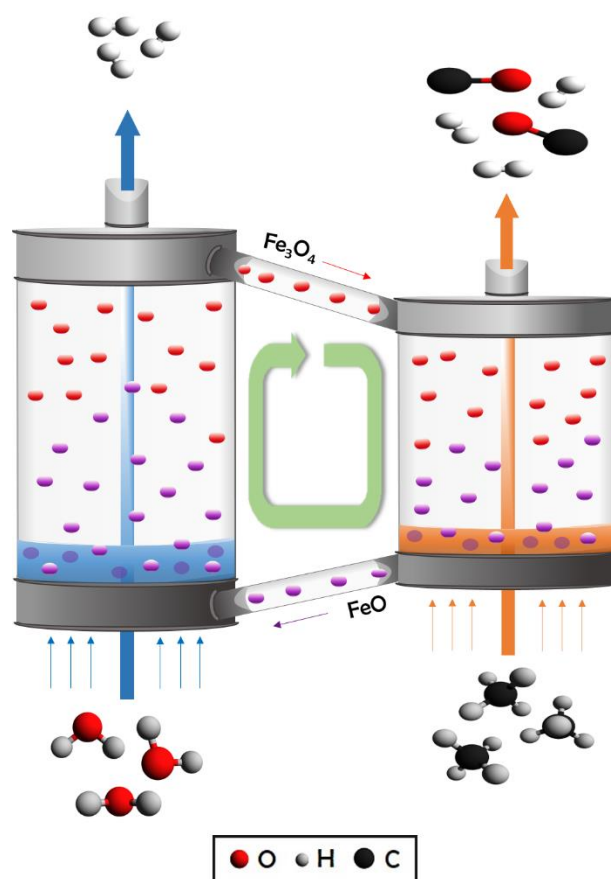


Figura 1.6 – Representação do processo de reforma em loop químico que utiliza óxido de ferro como carreador de oxigênio, água como agente oxidante e metano como combustível.

Um ponto chave para o sucesso dos processos em loop químico é o carreador de oxigênio. O carreador necessita atender a uma série de requisitos que incluem: alta reatividade nas reações de oxidação e de redução; boa seletividade para a oxidação desejada (total ou parcial) do combustível; excelente estabilidade térmica durante milhares de ciclos redox; resistência a formação de coque; considerável resistência ao atrito. Portanto, grandes esforços são empregados na identificação de materiais que podem ser candidatos a atuar como carreador de oxigênio (ADANEZ *et al.*, 2012).

Geralmente os óxidos metálicos puros não cumprem as características descritas acima, e a eficiência do processo costuma decrescer rapidamente após poucos ciclos, mostrando a necessidade da utilização de suportes ao carreador. Um suporte fornece uma área superficial maior para que ocorra a reação, aumenta a resistência mecânica assim como a resistência ao atrito e promove um incremento na condutividade iônica dos sólidos (ADANEZ *et al.*, 2012). Dentre os principais suportes utilizados em processos de loop químico pode-se destacar Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ e CeO₂ (HUANG *et al.*, 2015).

Neste contexto, o método utilizado na preparação dos materiais afeta consideravelmente as propriedades do carreador de oxigênio. A distribuição do óxido no suporte e a possível interação entre eles afetarão a reatividade do carreador, bem como a resistência e estabilidade do material ao longo dos ciclos redox sucessivos. Vários métodos de preparação podem ser encontrados na literatura. Existem métodos em que o pó do óxido metálico e do suporte são simplesmente misturados, seja por mistura mecânica (BAEK *et al.*, 2011), granulação por congelamento (JERN DAL *et al.*, 2009) ou spin flash (LEION *et al.*, 2009). Em outros métodos

são utilizadas soluções do metal e suporte. Neste caso, os compostos sólidos são obtidos por precipitação, através de técnicas como co-precipitação (TREVISANUT *et al.*, 2016), dissolução (LEE *et al.*, 2005) ou sol-gel (ZHAO *et al.*, 2008). Finalmente, há métodos de impregnação onde uma solução contendo o óxido metálico é depositada em um suporte sólido (DIEGO *et al.*, 2007).

Além da reatividade, outra característica importante a se considerar na escolha de um material que será utilizado como carreador de oxigênio é o custo econômico, principalmente para materiais sintéticos. O custo de um carreador resultará da soma de vários fatores, incluindo o custo do óxido metálico, o suporte e o custo de fabricação. Quando métodos industriais são utilizados, os custos de fabricação se mostram relativamente baixos e o custo final é dado principalmente pelo preço das matérias-primas (ADANEZ *et al.*, 2012). A Figura 1.7 apresenta a evolução dos preços dos principais metais empregados na produção de carreadores de oxigênio durante os últimos anos. O cobalto e o níquel são os metais mais caros, seguidos pelo cobre. O manganês e o ferro apresentam os preços mais atrativos.

Abad *et. al* (2007) apresentaram uma avaliação do impacto do custo dos óxidos metálicos no custo de captura de CO₂ com base na reatividade e vida útil dos materiais. Considerando o fluxo de composição das partículas como o principal custo associado ao processo, uma vida útil das partículas de aproximadamente 300h representa o mesmo custo de material que a composição de amina na já estabelecida tecnologia de captura de CO₂ por adsorção com N-metil-etanoamina. Portanto, os autores concluem que o custo dos óxidos não representa qualquer limitação ao desenvolvimento de tecnologias em loop químico.

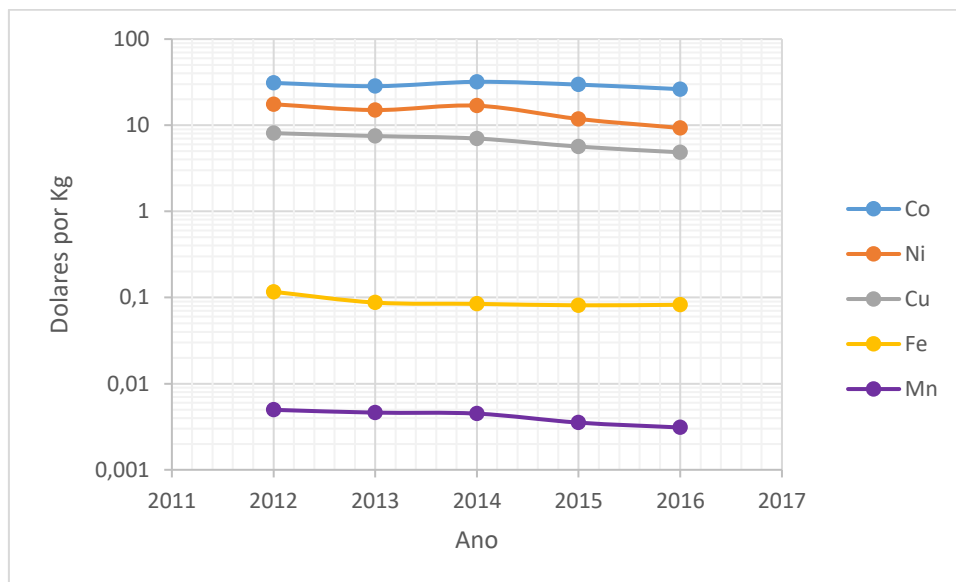


Figura 1.7 – Custo anual médio dos principais materiais utilizados na preparação de carreadores de oxigênio. Adaptado de U.S. Geological Survey - Mineral Commodity Summaries 2017.

Questões ambientais e de saúde devem ser consideradas para garantir que os processos em loop químico atendam aos altos padrões de desempenho ambiental e de segurança no local de trabalho. Entretanto, até o momento pouca informação foi publicada com relação aos possíveis problemas derivados do uso dos materiais apresentados na Figura 1.7 nos processos em loop químico.

Em geral, níquel e cobalto são considerados os materiais que apresentam maior risco durante a operação. As emissões contendo partículas de níquel do reator de ar merecem atenção especial, uma vez que os compostos derivados do níquel possuem propriedades carcinogênicas. O cobalto além de caro requer cuidados especiais com relação à saúde e segurança, assim como o níquel. Em contrapartida, ferro e manganês se mostram materiais não tóxicos, logo são considerados excelentes candidatos para aplicações em processos em loop químico (ADANEZ *et al.*, 2012).

Um dos poucos trabalhos encontrados na literatura que aborda os aspectos ambientais no manuseio de materiais úteis para os processos em loop químico foi desenvolvido por García-Labiano. *et al.* (2007), que realizaram um estudo de resíduos sólidos de uma planta de combustão em loop químico utilizando carreadores de oxigênio feitos a partir de cobre. Eles concluíram que o resíduo sólido obtido após um processo de recuperação pode ser classificado como não reativo, ou seja, pode ser aceito em aterros para resíduos não perigosos.

Embora sejam necessários mais trabalhos que abordem os aspectos ambientais para que se tenha uma conclusão concreta em relação a este assunto, pode-se inferir que até a presente data esse aspecto não foi identificado como obstáculo imediato ao processo.

1.3 OS ÓXIDOS DE FERRO

Os óxidos de ferro têm servido à humanidade há séculos. Uma vez que os ocre, ricos em óxidos de ferro (hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e goethita, $\alpha\text{-FeOOH}$), foram utilizados pela primeira vez em pinturas rupestres, o papel dos óxidos de ferro expandiu-se enormemente. Sua aplicação como pigmento, sua capacidade de catalisar várias reações e seu papel como precursores de ferro e aço, são apenas alguns exemplos da contribuição desses compostos ao bem-estar do homem (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Os óxidos de ferro são compostos comuns que são facilmente encontrados na natureza e podem ser sintetizados em laboratório sem muitos empecilhos. Eles estão presentes em quase todos os diferentes compartimentos do sistema global: atmosfera, pedosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera. A consequência lógica dessa distribuição generalizada de óxidos de Fe é que muitas disciplinas científicas diferentes têm apresentado interesse neles (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003), como ilustra a Figura 1.8.



Figura 1.8 – Natureza multidisciplinar dos óxidos de ferro.
BADOCH, 2015.

Existem dezesseis tipos de minérios de ferro, entre óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos. Os óxidos de ferro naturais e sintéticos, dependendo da estrutura cristalina e estado de oxidação, apresentam-se de várias formas. Praticamente todos os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro possuem estrutura cristalina. Porém, o grau de ordenamento estrutural e o tamanho do cristal variam de acordo com as condições sob as quais os cristais foram formados (BADOCH, 2015).

As estruturas dos óxidos de ferro foram determinadas principalmente por difração de raios-X ou por difração de nêutrons, com informações suplementares provenientes de espectroscopia de infravermelho, difração de elétrons e microscopia eletrônica de alta resolução (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Alguns anos após a primeira aplicação bem-sucedida da difração de raios-X na determinação da estrutura cristalina, essa técnica foi usada para estabelecer as principais características das estruturas da magnetita (BRAGG, 1915) e da hematita (BRAGG & BRAGG, 1918).

Os óxidos de ferro são formados por uma rede fechada de ânions O^{2-} , em que se tem cátions menores de Fe, divalentes ou trivalentes, ocupando os espaços intermediários. Geralmente estes cátions de Fe possuem coordenação tetraédrica ou octaédrica (PARKINSON, 2016), como mostra a Figura 1.9.

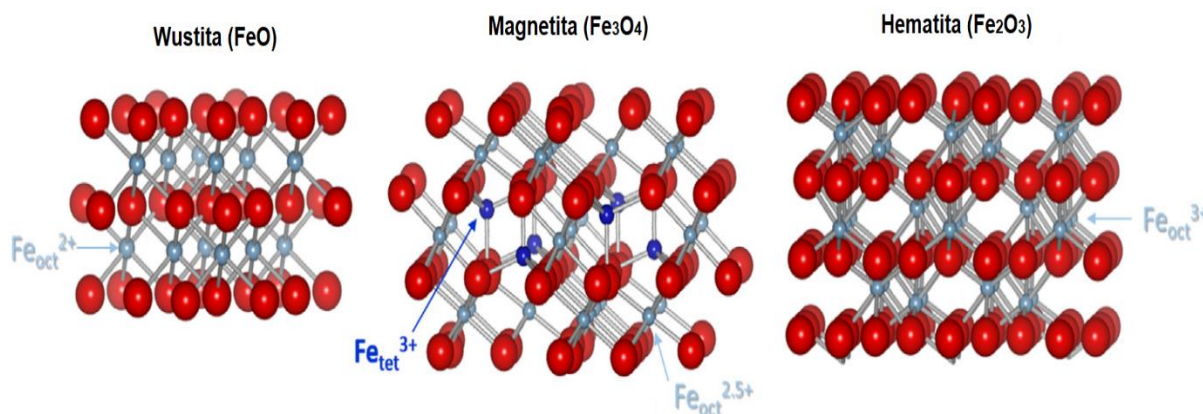


Figura 1.9– Óxidos de ferro formados por uma rede fechada de ânions O²⁻, com cátions de Fe tetraédricos e octaédricos ocupando os espaços intermediários.
Adaptado de PARKINSON, 2016.

Dentre os principais óxidos de ferro abordados em trabalhos sobre processos de reforma em loop químico, destacam-se a hematita, a magnetita e a wustita. Algumas das principais propriedades destes óxidos de ferro estão presentes na tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Propriedades dos principais óxidos de ferro discutidos em estudos sobre o processo de reforma em loop químico.

Mineral	Wustita	Magnetita	Hematita
Fórmula Química	Fe _x O	Fe ₃ O ₄	α-Fe ₂ O ₃
Cátion	Fe ²⁺	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	Fe ³⁺
Sistema Cristalino	Cúbico	Cúbico	Hexagonal
Cor	Preto	Preto	Vermelho
Densidade (g m ⁻³)	5,9-5,99	5,18	5,26
Ponto de Fusão (°C)	1377	1583-1597	1350
Ponto de Ebulição (°C)	2512	2623	-
Magnetismo	Antiferro-	Ferri-	Ferro-
Calor de Formação (KJ mol ⁻¹)	-251	-1012,6	-742,7

Adaptado de PARKINSON, 2016.

1.3.1 Hematita

O maior estado de oxidação do ferro é a hematita, cuja composição química Fe₂O₃ corresponde à aproximadamente 69,94% de ferro e 30,06% de oxigênio. Sua coloração é vermelho-sangue (daí o nome hematita, que é derivado do grego haima que significa sangue) quando em pó e acinzentado quando em seu estado cristalino. A hematita apresenta célula unitária hexagonal, com parâmetros de rede a=b=5,0317Å, c=13,737Å e é formado por pares geométricos (não moleculares) de FeO₆ octaédricos (JEZINI, 2015), como mostra a Figura 1.9.

Além da abundância na natureza, este óxido pode ser facilmente obtido em laboratório por diversos métodos, tais quais, oxidação do ferro a temperaturas elevadas; aquecimento de soluções aquosas de cloreto férrico ou nitrato férrico, mantendo-se baixo o valor de pH e temperatura elevada; e transformação lenta da espécie amorfa Fe(OH)₃ (JEZINI, 2015).

Uma maneira alternativa para obtenção da hematita é através da oxidação da magnetita. Ao se realizar esta oxidação são obtidos dois diferentes tipos de óxidos com a mesma notação estequiométrica (Fe_2O_3): maguemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Deve-se salientar que na redução da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) à magnetita (Fe_3O_4) ocorre o efeito do crescimento anisotrópico da estrutura de espinélio invertido cúbica de face centrada, o que geralmente acarreta em geração de trincas e microtrincas. Como a superfície resultante desta reação é maior, a magnetita formada a partir desta reação é mais reativa do que a magnetita mineral, porém, apresenta menor resistência mecânica (JÚNIOR, 2002).

Com o intuito de diferenciar a maguemita da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a primeira passou a ser chamada de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A maguemita possui estrutura cristalina cúbica de face centrada, é um espinélio normal, e se mostra muito parecida com a magnetita, sendo inclusive ferrimagnética, e, por conseguinte, capaz de sofrer separação magnética (JÚNIOR, 2002).

1.3.2 Magnetita

A composição química da magnetita é Fe_3O_4 , correspondendo a 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio quando pura. A magnetita apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada de espinélio invertido, com parâmetros de rede $a=b=c=8,39\text{\AA}$ (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

É um mineral de coloração preta e destaca-se dos outros óxidos de ferro por conter ambos Fe^{II} e Fe^{III} . Sua fórmula estrutural pode ser escrita como $\{\text{Fe}^{\text{III}}\}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$, onde $\{\}$ representa sítios tetraédricos e $[\]$ sítios octaédricos (Figura 1.9) (MAGALHÃES, 2008).

1.3.3 Wustita

A wustita, FeO , é um óxido de ferro que contém apenas cátions Fe divalentes. Apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada ($a=b=c=4,31\text{\AA}$), com íons Fe^{II} arranjados nos interstícios octaédricos entre os íons O^{2-} (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Geralmente não é estequiométrico, ou seja, apesar da fórmula da wustita ser comumente descrita como “ FeO ”, na realidade este óxido se mostra insuficiente em ferro, logo o correto seria se referir a wustita pela fórmula Fe_xO , em que x está por volta de 0.95 (JÚNIOR, 2002).

É um intermediário importante na redução de minérios de ferro. A wustita pode ser obtida através da redução da magnetita, ou pela oxidação do ferro metálico (JÚNIOR, 2002).

A wustita se mostra instável em temperaturas abaixo de 560°C , quando ela se decompõe em $\text{Fe}\alpha$ + magnetita ($4\text{''FeO''} \Rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}\alpha$), embora seja fácil resfriá-la e mantê-la num estado metaestável (JÚNIOR, 2002). O campo de predominância da wustita é apresentado na figura 1.10.

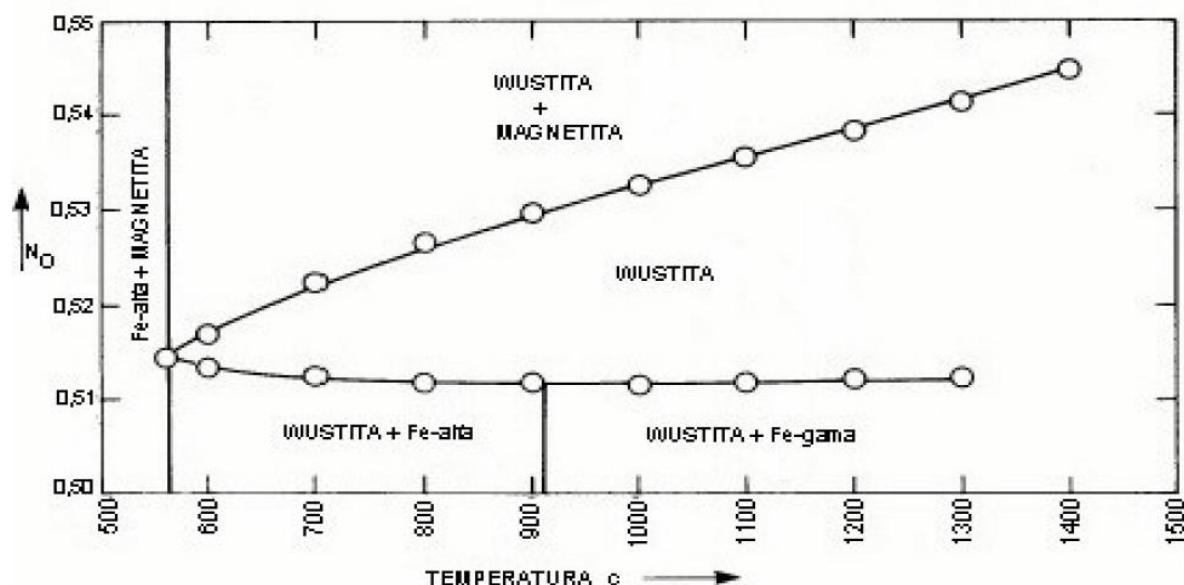


Figura 1.10– Campo de predominância da wustita.
JÚNIOR, 2002.

1.4 ABORDAGEM TEÓRICA DE REAÇÕES ENVOLVENDO ÓXIDOS DE FERRO

A interação da água com superfícies de óxidos metálicos desempenha um papel importante em diversas áreas como na geologia, na eletroquímica, na corrosão, na catálise, dentre outros; o que torna este fenômeno alvo de estudo de diversos trabalhos (MIRABELLA *et al.*, 2018). Neste contexto, os óxidos de ferro, em especial a magnetita (Fe_3O_4), estão entre os óxidos mais estudados, principalmente ao se considerar a aproximação de superfície com condições periódicas de contorno (GRILLO *et al.*, 2008; ZAKI *et al.*, 2018).

A utilização de condições periódicas de contorno é uma estratégia muito usada para diminuir os efeitos advindos de se tratar um sistema pequeno. Nessa aproximação, a amostra tratada simula um pequeno pedaço no interior de uma porção maior do mesmo material. O procedimento consiste em considerar como continuação de cada extremidade da amostra a extremidade oposta. Ou seja, os átomos que se encontram na coluna de células mais à direita interagem com os que se encontram na coluna do extremo esquerdo, como se esta estivesse imediatamente à direita daquela, ou equivalentemente, como se a última coluna, à direita, estivesse imediatamente à esquerda da primeira. Semelhantemente, os átomos da fila superior de célula, interagem com os da fila no extremo inferior, e igualmente se houver uma terceira dimensão (SCHERER, 2005). A Figura 1.11 apresenta uma representação esquemática da ideia de condições periódicas de contorno.

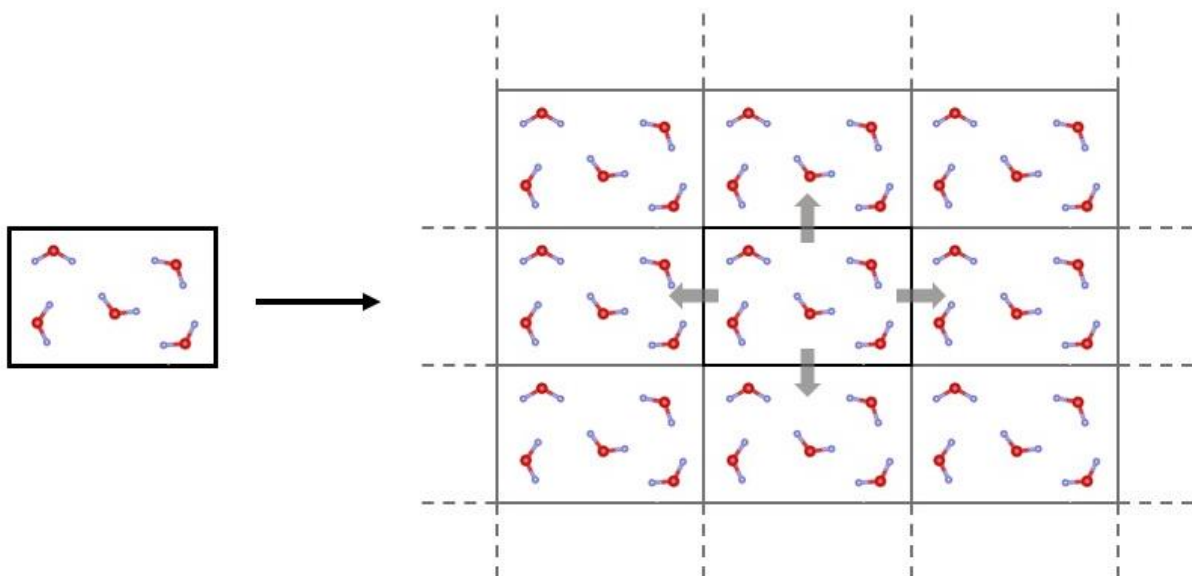


Figura 1.11 – Representação esquemática da ideia de condições periódicas de contorno.

Zhou *et al.* (2010) desenvolveram um estudo acerca da quimissorção dissociativa da água em uma superfície de magnetita Fe_3O_4 (111) terminada em ferros tetraédricos e octaédricos. Os cálculos quanto-mecânicos foram realizados por meio da teoria do funcional de densidade (DFT) segundo a metodologia GGA com funcional de troca e correlação PW91.

Inicialmente, os autores buscaram examinar os locais de adsorção preferidos para a pré-dissociação da água ao longo da superfície da magnetita. Em geral, a água adsorve preferencialmente na superfície de átomos que possuem elevada deficiência eletrônica. Sendo assim, os dois sítios possíveis para a adsorção da água neste sistema são os átomos de Fe_{octa} e os átomos de Fe_{tetra} . Foi descoberto que energeticamente o local mais favorável para adsorção pré-dissociativa da água é o átomo de Fe_{octa} , como mostra a Figura 1.12.

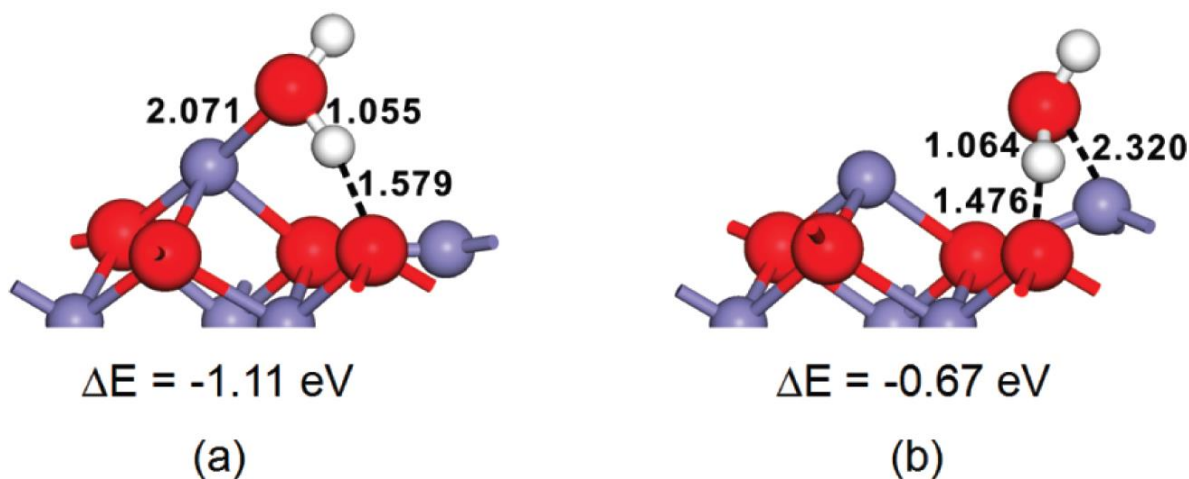


Figura 1.12 – Estrutura otimizada de uma molécula de água adsorvida no sítio: (a) Fe_{octa} (b) Fe_{tetra} . ZHOU *et al.*, 2010.

Em seguida, foi investigado o caminho de mínimo de energia que leva à quimissorção dissociativa da água. Este processo culmina na formação de uma superfície com átomos de H e grupo hidroxila, ligados, respectivamente, ao oxigênio e ao ferro presentes na superfície da magnetita. Em particular, foi dada atenção para abordar o papel da água na catálise da

quimissorção dissociativa. Os autores mostram que a dissociação de uma única molécula de água requer considerável energia de ativação. No entanto, a barreira da reação diminui substancialmente quando há interação com outras moléculas de água. Este fenômeno pode ser observado na Figura 1.13.

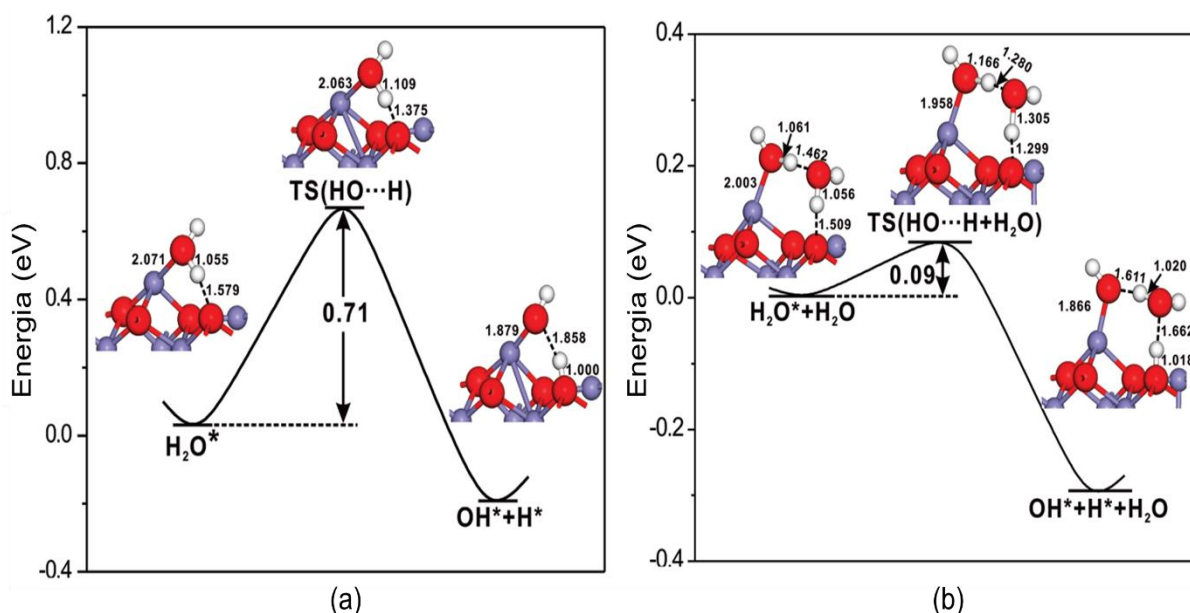


Figura 1.13 – Perfil de energia para o processo quimissorção de dissociação de (a) uma molécula de água (b) duas moléculas de água.

Adaptado de ZHOU *et al.*, 2010.

Em contraste com o extenso número de estudos que abordam a interação da água com as superfícies de Fe_3O_4 (111) e Fe_3O_4 (001), poucos são os trabalhos encontrados na literatura que tem como enfoque a adsorção de água na superfície de Fe_3O_4 (110). Um destes poucos trabalhos foi realizado por Yu *et al.* (2013). Neste estudo foi utilizado a metodologia DFT + U (com PBE como funcional), que, segundo os autores, apresenta bons resultados quanto a modelagem de óxidos de metais de transição.

A superfície de Fe_3O_4 (110) possui duas terminações, as quais foram denominadas de A e B. A terminação A apresenta apenas ferros octaédricos em sua superfície enquanto que a terminação B apresenta ferros octaédricos e tetraédricos. Os autores investigaram a adsorção de até quatro moléculas de água em cada uma destas terminações.

Foi observado na identificação das configurações mais estáveis que há uma competição entre a adsorção molecular (não dissociativa) e a dissociativa. As estruturas eletrônicas de mais baixa energia referente às adsorções molecular e dissociativa para uma molécula de água na terminação A estão ilustradas na Figura 1.14.

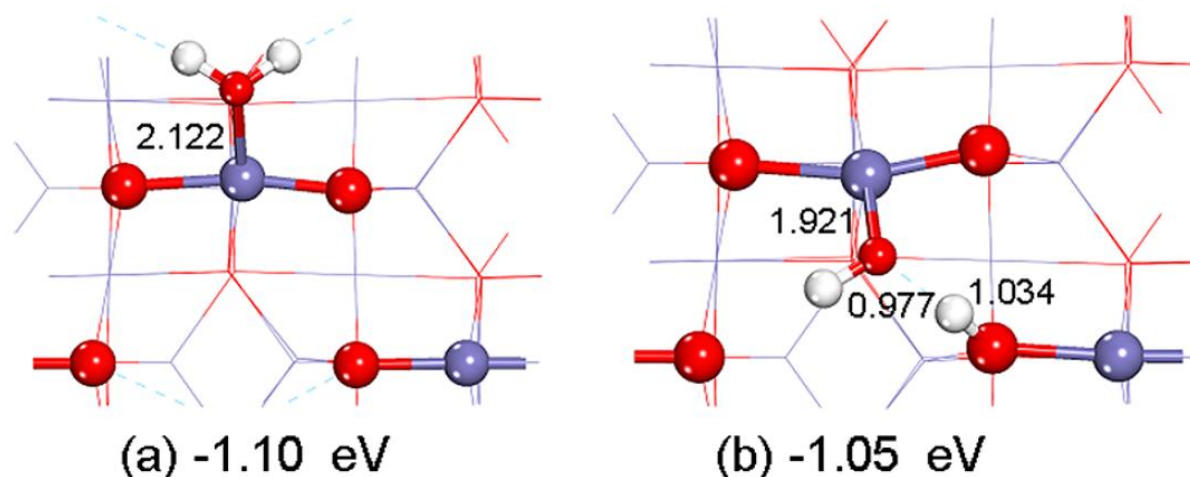


Figura 1.14 – Adsorção de uma molécula de água na terminação A (a) adsorção molecular (b) adsorção dissociativa. A energia de adsorção revela que para este sistema a adsorção molecular é a preferencial. Adaptado de YU *et al.*, 2013.

Em relação a terminação A, os autores concluem que a adsorção molecular se mostra preferencial para adsorção de uma e duas moléculas de água, enquanto que para a adsorção de três e quatro moléculas de água o que se obtém como preferencial é uma configuração mista em que se observa adsorções moleculares e dissociativas. Já em relação a terminação B, é observado a adsorção dissociativa como preferencial para uma e duas moléculas de água adsorvidas, e a adsorção mista molecular e dissociativa se mostra a configuração mais estável para três e quatro moléculas adsorvidas.

Devido à crescente popularização dos processos em loop químico, é perceptível o aumento do número de publicações nos últimos anos que buscam investigar a interação de óxidos metálicos com moléculas orgânicas como o metano, visando informações capazes de auxiliar na confecção de carreadores de oxigênio mais eficientes. Um exemplo interessante dentre estas publicações é um trabalho desenvolvido por Cheng *et al.* (2016), que teve como objetivo explorar a adsorção de CH_4 e radicais CH_x ($x = 0-3$) na superfície de hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001). Os cálculos foram realizados através da metodologia DFT+U com funcional de troca e correlação PBE.

Neste trabalho, foi levado em consideração o processo de adsorção nas superfícies $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001) estequiométrica e defeituosa (na presença de vacâncias de oxigênio). A justificativa para a avaliação da adsorção na superfície defeituosa se baseia no fato de que durante a etapa de redução do processo de reforma em loop químico há transferência de oxigênio da superfície do óxido metálico para o metano, promovendo assim a formação dos defeitos na superfície do carreador de oxigênio.

Como conclusão, os autores relatam que na presença das vacâncias os processos adsorptivos dos radicais CH_3 , CH_2 e CH se mostraram mais favoráveis. No entanto, o efeito oposto foi observado para a adsorção do metano e do radical C.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo Geral

O conhecimento a respeito das reações envolvendo óxidos de ferro e água é de grande importância no planejamento de processos de reação em loop químico, e muitos trabalhos

experimentais têm sido realizados sobre a reatividade destas espécies químicas. Entretanto, ainda falta uma compreensão detalhada do mecanismo de reação entre óxidos de ferro e água por uma abordagem teórica. Isto posto, a presente dissertação tem como objetivo apresentar um estudo utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) para modelar a reação da etapa de oxidação do processo de reforma em loop químico, com a wustita como carreador de oxigênio e a água como agente oxidante, empregando a abordagem de cluster.

Reações que compõem o processo de reforma em loop químico:

Etapa de Oxidação: $12\text{FeO} + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$

Etapa de Redução: $4\text{CH}_4 + 4\text{Fe}_3\text{O}_4 = 4\text{CO} + 8\text{H}_2 + 12\text{FeO}$

1.5.2 Objetivos Específicos

- Promover o dimensionamento do cluster da wustita determinando o número mínimo de átomos de ferro e oxigênio capaz de atender as duas reações do processo de reforma em loop químico.
- Avaliar os distintos processos quimissortivos possíveis para a molécula de águas nos diferentes sítios do cluster em estudo e definir rotas preferenciais.
- Comparar os valores calculados de entalpia de reação referente a etapa de adsorção com os dados experimentais presentes na literatura.
- Avaliar a partir de critérios geométricos o grau de conversão dos ferros octaédricos em tetraédricos.
- Investigar os possíveis caminhos para dessorção do hidrogênio molecular.
- Propor uma análise termodinâmica da reação em estudo para estabelecer uma referência termodinâmica para o modelo de cluster empregado.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A mecânica quântica fornece uma base para melhor descrever, explicar e prever o comportamento da matéria nos níveis atômico e molecular. Como acontece com muitas teorias, a mecânica quântica é baseada em uma série de afirmações, chamadas de postulados. (BALL, 2005). O postulado fundamental da mecânica quântica estabelece que, para qualquer sistema químico, existe uma função de onda, Ψ , e que os operadores apropriados ao atuarem sobre esta função de onda, retornam propriedades observáveis deste sistema (CRAMER, 2004). Em notação matemática:

$$\hat{\theta}\Psi = \alpha\Psi \quad (1)$$

onde $\hat{\theta}$ é um operador e α é o valor escalar de alguma propriedade do sistema. Quando o efeito de operar em alguma função de onda Ψ com o operador $\hat{\theta}$ é simplesmente multiplicar esta função de onda por uma determinada constante, diz-se que Ψ é uma autofunção de $\hat{\theta}$ com autovalor equivalente a α (LEVINE, 2014).

A função de onda Ψ é uma função das posições eletrônica e nuclear. Como o nome indica, esta é a descrição de um elétron como uma onda. Esta é uma descrição probabilística do

comportamento do elétron. Como tal, pode descrever a probabilidade de elétrons estarem em certos locais, mas não pode prever exatamente onde os elétrons estão localizados. É importante ressaltar que o produto da função de onda com seu complexo conjugado ($|\Psi^*\Psi|$) possui unidades de densidade de probabilidade. A integração da densidade de probabilidade no espaço fornece a probabilidade de se encontrar a partícula naquela região. Este é rigorosamente o único significado físico de uma função de onda (YOUNG, 2001).

Os postulados da mecânica quântica apresentam certas restrições sobre o que constitui uma função de onda aceitável. Para uma dada partícula, a integral normalizada de $|\Psi^*\Psi|$ sobre todo o espaço deve ser unitária, o que requer que Ψ seja quadraticamente integrável. Além disso, Ψ deve ser uma função contínua e unívoca (CRAMER, 2004).

Uma das ideias mais notáveis na mecânica quântica é a equação de Schrödinger, que lida com a observável mais importante: a energia (BALL, 2005). O operador que retorna a energia do sistema, E , é chamado de operador Hamiltoniano, \hat{H} . Sendo assim, a equação de Schrödinger pode ser expressa como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2)$$

O operador Hamiltoniano é formado a partir das contribuições de energia cinética e potencial do sistema, logo:

$$[\hat{K} + \hat{V}]\Psi = E\Psi \quad (3)$$

onde \hat{K} é o operador energia cinética e \hat{V} é o operador energia potencial.

Sendo assim, a equação de Schrödinger unidimensional dependente do tempo, que representa o movimento de uma partícula de massa m sob a ação de um potencial $V(x,t)$, pode ser representada da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x,t) \right] \Psi(x,t) = E\Psi(x,t) \quad (4)$$

onde \hbar é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s) dividida por 2π .

A equação de Schrödinger dependente do tempo (Equação 4), reflete o balanço de energia de um sistema quanto-mecânico e sua evolução no tempo, escrita em forma de uma função de onda. Em princípio, essa equação é absolutamente geral, valendo para qualquer fenômeno quântico microscópico para as quais as energias não exigem tratamento relativístico. O fato de o potencial depender tanto das coordenadas espaciais quanto do tempo é encontrado em muitos problemas tais como o da interação da luz com a matéria (a luz é descrita por um potencial oscilatório no tempo), problemas de espalhamento e sistemas dinâmicos de maneira geral. Todavia, há uma classe de problemas, ditos estacionários, nos quais o potencial não depende do tempo, ou seja, $V(x)$ é uma função exclusiva das coordenadas espaciais. Neste caso é possível separar a função de onda em dois movimentos interdependentes, um ligado as coordenadas espaciais e outro a coordenada temporal. Esta separação transforma a equação de Schrödinger, uma equação diferencial parcial nas variáveis x e t , em duas equações diferenciais ordinárias, cada qual dependendo de apenas uma variável, assumindo um espaço unidimensional (HOLLAUER, 2007).

Desta forma, propõe-se uma separação de variáveis, onde toda a dependência espacial da função de onda é representada por $X(x)$, enquanto o comportamento temporal é dado por $T(t)$, como mostra a Equação 5:

$$\Psi(x, t) = X(x)T(t) \quad (5)$$

Ao se empregar essa separação na Equação 4, obtém-se como resultado:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x) \right] X(x) = EX(x) \quad (6)$$

e

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} T(t) = ET(t) \quad (7)$$

A Equação 6 é conhecida como equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula de massa m movendo-se unidimensionalmente (LEVINE, 2014).

A forma típica do operador Hamiltoniano para um sistema molecular leva em consideração cinco contribuições para a energia total de um sistema: as energias cinéticas dos elétrons e núcleos, a atração dos elétrons ao núcleo, e as repulsões intereletrônicas e internucleares (CRAMER, 2004). Em notação matemática, o operador Hamiltoniano pode ser expresso da seguinte forma:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k<l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (8)$$

onde i e j representam elétrons, k e l representam núcleos, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , m_e é a massa do elétron, m_k é a massa do núcleo k , ∇^2 é o operador Laplaciano, e é a carga do elétron, Z é o número atômico, e r_{ab} é a distância entre as partículas a e b .

Termos adicionais são requeridos à Equação 8 quando se deseja considerar a relatividade ou interações com campos magnéticos/elétricos externos (YOUNG, 2001).

Na realidade, nos softwares atualmente disponíveis, o Hamiltoniano na forma apresentada acima quase nunca é utilizado (YOUNG, 2001). De fato, funções de onda precisas para sistemas moleculares são extremamente difíceis de serem obtidas devido aos movimentos correlacionados das partículas que a compõe. Isto é, o Hamiltoniano na Equação (8) contém termos de atração e repulsão entre os elétrons e núcleos, implicando que nenhuma partícula está se movendo independentemente de todas as outras (o termo "correlação" é usado para descrever essa interdependência). Para simplificar um pouco este problema, considera-se a chamada aproximação Born-Oppenheimer (CRAMER, 2004).

A aproximação Born-Oppenheimer se baseia no fato de que, em condições físicas típicas, os núcleos dos sistemas moleculares estão se movendo muito mais lentamente que os elétrons (a massa de um próton é 1836 vezes maior que de um elétron) (BALL, 2005). Como tal, é conveniente desassociar esses dois movimentos e computar a energia eletrônica para posições nucleares fixas. Ou seja, o termo de energia cinética nuclear é considerado independente dos elétrons, a correlação no termo de energia potencial atrativo elétron-núcleo é

eliminada e o termo de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo torna-se uma simples constante para uma dada geometria (CRAMER, 2004).

Matematicamente, a aproximação de Born-Oppenheimer é escrita como:

$$\Psi_{\text{molécula}} = \Psi_{\text{núcleo}} \times \Psi_{\text{elétron}} \quad (9)$$

que diz que a função de onda molecular completa é o produto de uma função de onda nuclear por uma função de onda eletrônica (BALL, 2005).

É importante destacar que a aproximação de Born-Oppenheimer apresenta consequências interessantes do ponto de vista conceitual. Sem esta aproximação, não seria possível a formulação do conceito de superfície de energia potencial (SEP), que é a superfície definida pela energia eletrônica sob todas as possíveis coordenadas nucleares. Não teríamos ainda conceitos importantes como geometrias de estado de equilíbrio e transição, uma vez que estas geometrias são definidas como pontos críticos presentes na superfície de energia potencial (CRAMER, 2004).

2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A teoria do funcional de densidade (Density Functional Theory ou DFT) tornou-se muito popular nas últimas décadas. Isso pode ser atribuído ao fato desta metodologia apresentar um custo computacional mais atrativo que outros métodos com precisão semelhante (YOUNG, 2001).

A premissa por trás da DFT baseia-se em dois teoremas matemáticos fundamentais provados por Kohn e Hohenberg em 1964, e na derivação de um conjunto equações estabelecidas por Kohn e Sham, em 1965 (SHOLL & STECKEL, 2009).

2.2.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema, provado por Hohenberg-Kohn, aponta que a energia eletrônica do estado fundamental de um sistema é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$. Um funcional pode ser entendido como uma função de uma função. Sendo assim, a energia eletrônica é uma função da densidade eletrônica, que por sua vez é uma função das posições dos elétrons (SHOLL & STECKEL, 2009).

A importância do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn é talvez melhor ilustrada ao compará-las com a abordagem de função de onda. Uma função de onda para um sistema com N elétrons depende de $4N$ variáveis; três coordenadas espaciais e uma de spin para cada elétron. A densidade eletrônica é o quadrado da função de onda real, integrada por $N-1$ coordenadas eletrônicas, e cada densidade de spin depende apenas de três coordenadas, independentemente do número de elétrons presente no sistema. Enquanto a complexidade de uma função de onda aumenta exponencialmente com o aumento do número de elétrons, a densidade eletrônica tem o mesmo número de variáveis, independentemente do tamanho do sistema (JENSEN, 2007).

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn é um teorema existencial. Como tal, prova que existe um funcional da densidade eletrônica que pode ser usado para resolver a equação de

Schroödinger. Todavia, este teorema se mostra inútil em fornecer qualquer informação a respeito deste funcional (CRAMER, 2004).

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn define uma propriedade importante do funcional, ao determinar que a densidade eletrônica que minimiza a energia total do funcional é a densidade eletrônica real correspondente à solução completa da equação de Schroödinger (SHOLL & STECKEL, 2009). A partir deste conceito, Hohenberg-Kohn mostraram que a densidade eletrônica obedece a um princípio variacional, isto é, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\check{\rho}(r)$, de modo que $\check{\rho}(r) \geq 0$ e a integral de $\check{\rho}(r)$ determina o número total de elétrons ($\int \check{\rho}(r)dr = N$), a energia será sempre maior ou igual a energia exata do sistema (E_0), ou seja, $E(\check{\rho}) \geq E(\rho) = E_0$ (MORGON & COUTINHO, 2007).

Assim, em princípio, é possível selecionar diversas densidades eletrônicas, e aquelas que fornecerem energias mais baixas estão mais próximas da correta. Todavia, tal procedimento se mostra insatisfatório, na medida que não há qualquer prescrição de como escolher uma melhor densidade eletrônica (CRAMER, 2004). Um passo fundamental neste estudo foi dado em 1965, quando Kohn e Sham estabeleceram uma forma de contornar este problema (MORGON & COUTINHO, 2007).

2.2.2 As Equações de Kohn-Sham

A realização de cálculos DFT só passou a ser possível a partir da introdução do método KS, desenvolvido por Walter Kohn e Lu Jeu Sham (JENSEN, 2007). Em seu trabalho de 1965, estes pesquisadores determinaram que a resolução da equação de Schroödinger seria simplificada significativamente se o operador Hamiltoniano fosse expresso para um sistema de elétrons não interagentes (CRAMER, 2004).

Fundamentados nesta ideia, Kohn-Sham consideraram como ponto de partida para resolução da equação de Schroödinger, um sistema fictício de elétrons não interagentes que apresenta a mesma densidade eletrônica de um sistema real, onde há a interação entre os elétrons. Esta premissa se baseia no fato de que a densidade eletrônica determina a posição e os núcleos dos átomos, logo, esses parâmetros são necessariamente iguais para sistemas não interagentes e sistemas reais (CRAMER, 2004).

Assim, Kohn-Sham reescreveram a equação para obtenção da energia total de um sistema, tornando explícito o termo de repulsão elétron-elétron de Coulomb e definindo uma nova função de onda universal $G[\rho]$:

$$E[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r) v(r) \quad (10)$$

em que

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (11)$$

onde $T_s[\rho]$ é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes que apresenta a mesma densidade eletrônica de um sistema real, e $E_{xc}[\rho]$ é um termo que inclui não só o termo de interação elétron-elétron não clássica (troca e correlação) mas também a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem.

Para um sistema de elétrons não interagentes, o Hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (12)$$

Para que seja obtida a função de onda, Ψ^{KS} , do estado fundamental desse sistema fictício de referência, descrito pelo Hamiltoniano da Equação 10, é necessário utilizar a mesma equação empregada no método Hartree-Fock. Isto é, Ψ^{KS} será aproximada por um produto anti-simetrizado de N funções de onda de um elétron, $\Psi_i(r_i)$, representado pelo determinante de Slater (MORGON & COUTINHO, 2007).

Sendo assim, os orbitais Kohn-Sham (KS), Ψ_i^{KS} , são determinados a partir da equação de Schroödinger de um elétron:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r)\right)\Psi_i^{KS} = \epsilon_i \Psi_i^{KS} \quad (13)$$

A conexão entre o sistema hipotético e o real pode ser estabelecida escolhendo-se o potencial efetivo, de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual à densidade eletrônica fundamental:

$$\rho_s(r) = \sum_i^N n_i |\Psi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_o \quad (14)$$

Então, a energia cinética é calculada, precisamente, mediante um procedimento autoconsistente:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \Psi_i^{KS} | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \Psi_i^{KS} \rangle \quad (15)$$

O potencial efetivo é obtido minimizando-se a expressão da energia descrita na Equação 10, com a restrição de que as funções de um elétron sejam ortonormais, isto é, $\langle \Psi_i^{KS} | \Psi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}$. Assim:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r-r_1|} dr_1 + v_{xc}(r) \quad (16)$$

onde

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (17)$$

As Equações 13, 14 e 16 constituem o esquema Kohn-Sham autoconsistente (Kohn-Sham Self Consistent Field ou KS-SCF). Por fim, a energia total é determinada utilizando a Equação 10 (MORGON & COUTINHO, 2007).

2.3 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

Existem dois modelos amplamente empregados na descrição da estrutura eletrônica de complexos de metais do bloco d, a saber: teoria do campo cristalino e a teoria do campo ligante. A teoria do campo cristalino emergiu de análises dos espectros de íons metálicos do bloco d em sólidos, enquanto que a teoria do campo ligante surgiu da aplicação da teoria do orbital molecular concentrada nos orbitais d do átomo metálico central. A teoria do campo cristalino é

mais primitiva, sendo aplicada apenas a íons em cristais. No entanto, esta se mostra eficiente na captura da essência da estrutura eletrônica dos complexos, de uma maneira geral (ATKINS *et al.*, 2010).

Na teoria do campo cristalino, um par de elétrons ligante é modelado como uma carga pontual negativa (ou como uma carga parcial negativa de um dipolo elétrico) que repele elétrons nos orbitais d do íon metálico central. Esta abordagem resulta na divisão dos orbitais d em grupos de energias diferentes e usa essa divisão para correlacionar os espectros ópticos, a estabilidade termodinâmica e as propriedades magnéticas dos complexos (ATKINS *et al.*, 2010).

2.3.1 Sistemas Octaédricos

No modelo de um complexo octaédrico usado na teoria do campo cristalino, seis cargas pontuais negativas representando os ligantes são colocadas em um arranjo octaédrico ao redor do íon metálico central. Essas cargas interagem fortemente com o íon metálico central, e a estabilidade do complexo deriva em grande parte desta interação atraente entre cargas opostas. Entretanto, há um efeito secundário menor, mas muito importante, decorrente do fato de que elétrons em diferentes orbitais d interagem com os ligantes em diferentes magnitudes. Embora essa interação diferencial represente pouco mais de 10% da energia total de interação global metal-ligante, ela tem consequências importantes para as propriedades do complexo (ATKINS *et al.*, 2010). A orientação dos cinco orbitais d em relação aos ligantes de um complexo octaédrico é ilustrado na Figura 2.1.

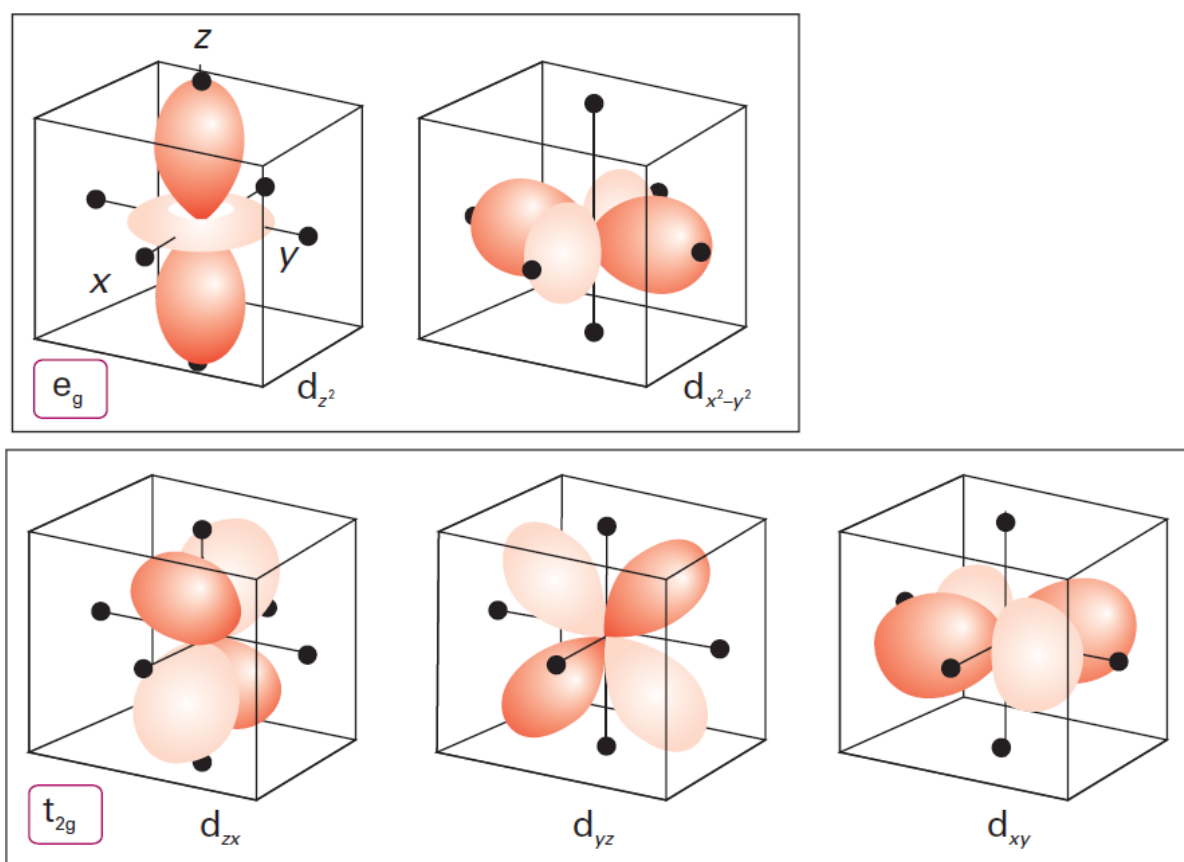


Figura 2.1– Orientação dos cinco orbitais d em relação aos ligantes de um complexo octaédrico. ATKINS *et al.*, 2010.

Como pode ser observado na Figura 2.1, os elétrons nos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ (que são de simetria do tipo e_g em O_h) são concentrados próximos aos ligantes, ao longo dos eixos, enquanto os elétrons nos orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} (que são de simetria do tipo t_{2g}) concentram-se nas regiões que se situam entre os ligantes. Como resultado, os elétrons nos orbitais de simetria e_g são repelidos mais fortemente pela carga negativa nos ligantes do que aqueles nos orbitais de simetria t_{2g} (HOUSE, 2008).

A teoria de grupo mostra que os dois orbitais e_g são duplamente degenerados, e que os três orbitais t_{2g} são triplamente degenerados. Este modelo simples leva a um diagrama de nível de energia no qual os três orbitais t_{2g} encontram-se abaixo dos dois orbitais e_g , como mostra a Figura 2.2. A diferença de energia entre os dois conjuntos de orbitais é chamada de parâmetro de desdobramento de campo cristalino, que é comumente representado na literatura por $10Dq$ ou Δ_o (onde o subscrito O significa um campo cristalino octaédrico).

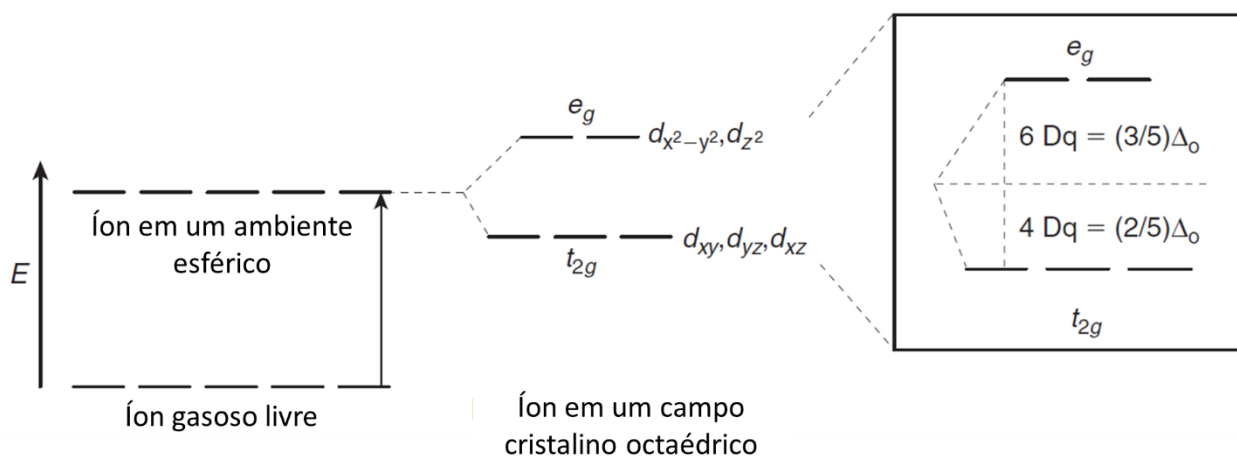


Figura 2.2– Divisão dos orbitais d em um campo cristalino de simetria octaédrica. Adaptado de HOUSE, 2008.

A divisão dos orbitais d, conforme indicado na Figura 2.2, ocorre de tal forma que a energia total permanece inalterada. Como há três orbitais t_{2g} e dois e_g , os orbitais t_{2g} encontram-se $\frac{2}{5}\Delta_o$ abaixo do valor médio de energia enquanto que os orbitais e_g encontram-se $\frac{3}{5}\Delta_o$ acima deste valor médio (HOUSE, 2008). É importante ressaltar que na literatura um sobrescrito é utilizado para indicar o número de elétrons em cada conjunto de orbitais, por exemplo t_{2g}^3 .

A energia resultante de uma configuração $t_{2g}^x e_g^y$ em relação à energia média dos orbitais, é chamada de energia de estabilização do campo ligante (EECL), e pode ser expressa segundo a Equação 18.

$$EECL = (-0,4x + 0,6y)\Delta_o \quad (18)$$

Uma vez que os orbitais d de um complexo não têm todos a mesma energia, a obtenção da configuração eletrônica do estado fundamental destes sistemas não é algo trivial. Para prever isso, é utilizado o diagrama de nível de energia ilustrado na Figura 2.2. Isto é, identifica-se a menor configuração de energia sujeita ao princípio de exclusão de Pauli (um máximo de dois elétrons em cada orbital) e (se mais de um orbital degenerado estiver disponível) à exigência de que os elétrons ocupem orbitais separados e o façam com spins paralelos (ATKINS *et al.*, 2010).

Metais com configuração d^1 , d^2 e d^3 formam complexos octaédricos estáveis, preenchem os orbitais t_{2g} de menor energia, e assim o fazem com spins paralelos. Para um metal com configuração d^4 há, em princípio, duas opções para o preenchimento dos orbitais, como ilustra a Figura 2.3.

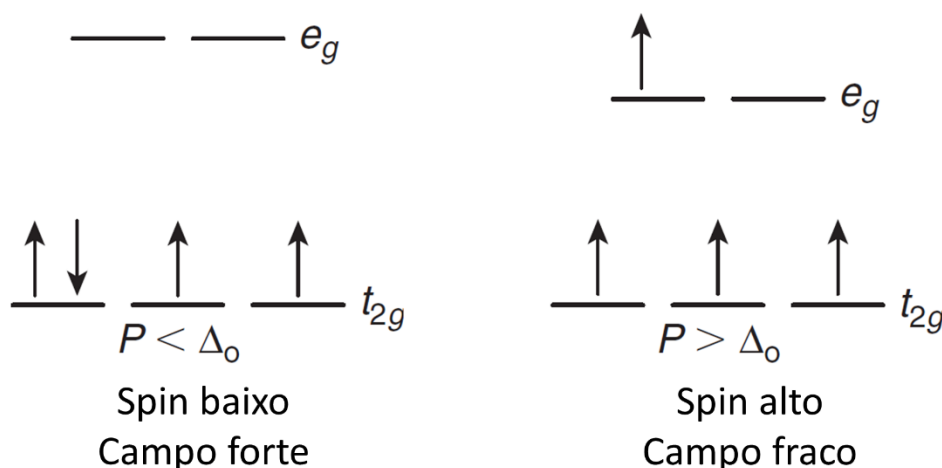


Figura 2.3 – Efeito de campos ligantes forte e fraco na ocupação de elétrons para um complexo d^4 . Adaptado de HOUSE, 2008.

O quarto elétron pode ocupar um dos orbitais t_{2g} e emparelhar com o elétron que já se encontra lá, formando um complexo de spin baixo. Entretanto, se ele assim o fizer, experimentará uma repulsão forte, conhecida como energia de emparelhamento, P . Alternativamente, este elétron pode ocupar um dos orbitais e_g , formando assim um complexo de spin alto. Embora a penalidade de emparelhamento seja evitada, a energia do orbital é maior pelo fator Δ_o . Na primeira situação (t_{2g}^4), a EECL é $-1,6\Delta_o$, a energia de emparelhamento é P , resultando numa estabilização líquida de $-1,6\Delta_o + P$. Na segunda situação ($t_{2g}^3 e_g^1$), a EECL é $-0,6\Delta_o$, e não há energia de emparelhamento a ser considerada. A configuração a ser adotada dependerá de qual dentre estes dois fatores acarreta num sistema de mais baixa energia (ATKINS *et al.*, 2010).

Caso $P < \Delta_o$, a situação obtida é a de campo forte, em que a energia mais baixa é alcançada ocupando somente os orbitais inferiores apesar do custo de energia de emparelhamento, isto é, uma configuração t_{2g}^4 . Caso $P > \Delta_o$, tem-se uma situação de campo fraco, em que a energia mais baixa é alcançada se o orbital superior estiver ocupado, resultando na configuração $t_{2g}^3 e_g^1$. (ATKINS *et al.*, 2010).

2.3.2 Sistemas Tetraédricos

O mesmo tipo de argumento, dentro do contexto da teoria do campo cristalino, empregado na discussão de complexos octaédricos pode ser utilizado na análise da estrutura eletrônica de complexos tetraédricos.

Assim como ocorre em complexos octaédricos, um campo cristalino tetraédrico divide os orbitais d em dois conjuntos, um duplamente degenerado com orbitais de simetria do tipo e (dz^2 e dx^2-y^2), e um conjunto triplamente degenerado com orbitais de simetria do tipo t_2 (d_{xy} , d_{yz} e d_{zx}). Entretanto, o que se observa é que, diferentemente dos sistemas octaédricos, os orbitais e apresentam energia mais baixa que os orbitais t_2 . Em outras palavras, o padrão de

divisão dos orbitais d observado num campo cristalino octaédrico é invertido em um campo tetraédrico (HOUSE, 2008).

Esta diferença pode ser entendida a partir de uma análise detalhada do arranjo espacial destes orbitais, apresentado na Figura 2.4. Os dois orbitais e apontam para as posições entre os ligantes e suas cargas negativas parciais, enquanto que os três orbitais t_2 apontam mais diretamente para os ligantes.

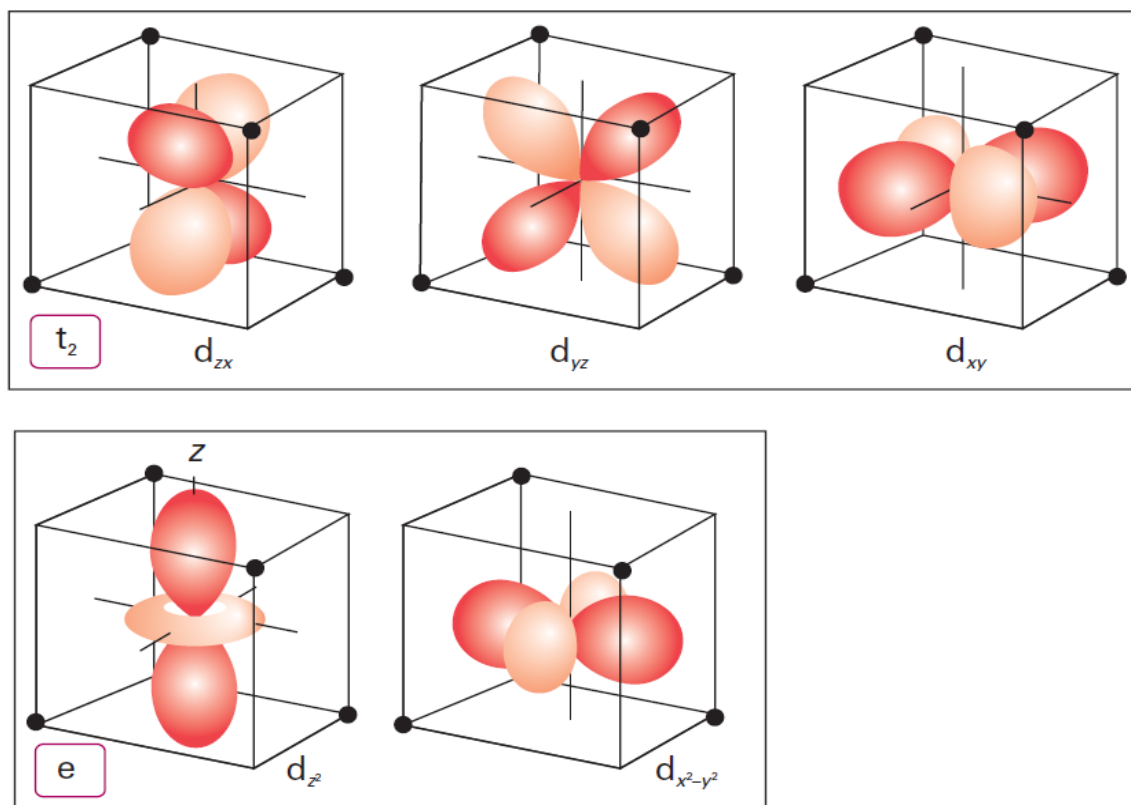


Figura 2.4 – Orientação dos cinco orbitais d em relação aos ligantes de um complexo tetraédrico. ATKINS *et al.*, 2010.

É importante esclarecer que o desdobramento de campo cristalino para um complexo tetraédrico, Δ_T , é menor que Δ_o , pois o número de ligantes presentes no sistema é menor ($\Delta_T \approx \frac{4}{9}\Delta_o$). A energia de emparelhamento é invariavelmente mais desfavorável que Δ_T , o que acarreta em que somente complexos tetraédricos de campo fraco sejam comuns (ATKINS *et al.*, 2010).

2.3.3 Efeito Jahn-Teller

Embora a aplicação da teoria do campo cristalino, como abordado nos tópicos anteriores, seja adequado para explicar muitas propriedades dos complexos de metais de transição, existem ainda outros fatores que se mostram importantes em alguns casos específicos.

Complexos hexacoordenados de cobre (II) com configuração d^9 costumam deformar consideravelmente de uma geometria octaédrica e apresentam pronunciadas distorções tetragonais (Figura 2.5). Estas distorções tetragonais representam exemplos específicos do efeito Jahn-Teller, que afirma que se a configuração eletrônica fundamental de um complexo não linear é orbitalmente degenerada, o complexo distorcerá para remover a degenerescência e alcançar energia menor (ATKINS *et al.*, 2010).

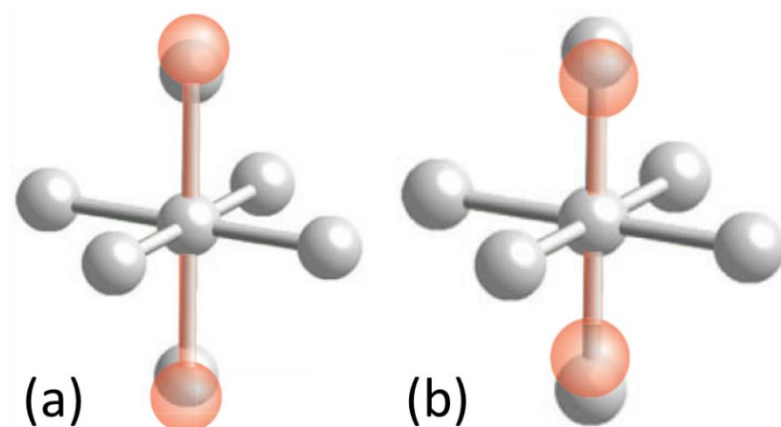


Figura 2.5 – (a) complexo que apresenta deformação tetragonal cujos ligantes posicionados ao longo do eixo z se afastam do íon metálico central (b) complexo que apresenta deformação tetragonal cujos ligantes posicionados ao longo do eixo z se aproximam do íon metálico central.
Adaptado de ATKINS *et al.*, 2010.

Uma distorção tetragonal D_{4h} pode corresponder, por exemplo, a uma extensão das ligações metal-ligante ao longo do eixo z e a uma compressão das ligações ao longo dos eixos x e y, como ilustra a Figura 2.5(a). Este fenômeno acarretaria em um decréscimo de energia do orbital d_{z^2} enquanto promoveria um acréscimo de energia ao orbital $d_{x^2-y^2}$ em números equivalentes. Haveria ainda uma quebra na degenerescência dos orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} , entretanto, por estes orbitais estarem preenchidos, não haveria mudança líquida de energia com base nessa divisão (HOUSE, 2008).

Para o exemplo do complexo hexacoordenado de cobre (II), o que se observa é que esta configuração resulta em dois elétrons ocupando preferencialmente o orbital de mais baixa energia d_{z^2} , e um elétron ocupando o orbital $d_{x^2-y^2}$, num esquema representado na Figura 2.6.

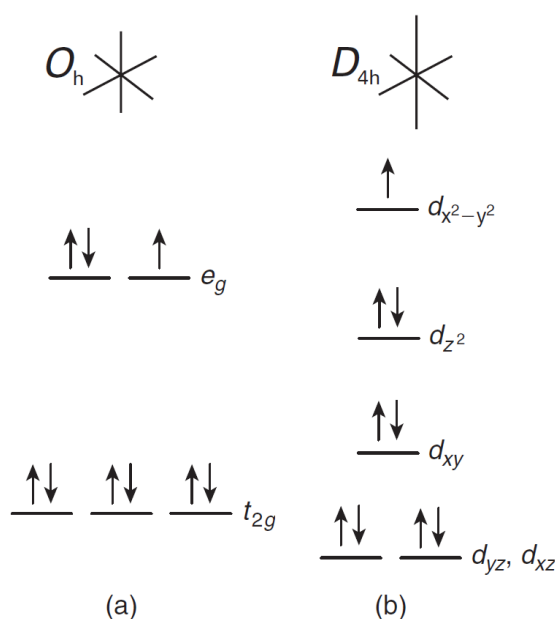


Figura 2.6 – Efeito da distorção tetragonal D_{4h} (extensão da ligação ao longo do eixo z e compressão ao longo dos eixos x e y) produzida pelo efeito Jahn-Teller em um complexo de configuração d^9 (a) distribuição eletrônica para um complexo de simetria O_h (b) distribuição eletrônica para um complexo de simetria D_{4h} .
Adaptado de HOUSE, 2008.

É importante esclarecer que o efeito Jahn-Teller apenas identifica uma geometria instável, porém este efeito não prediz a distorção preferida. Alternativamente ao que foi discutido no exemplo ilustrado na Figura 2.6, há casos em que pode ocorrer a compressão das ligações ligante-metal ao longo do eixo z e o alongamento das ligações nos eixos x e y (Figura X6(b)). Qual distorção ocorre na prática é uma questão energética, não de simetria. Entretanto, como o alongamento das ligações no eixo z enfraquecem somente duas ligações, enquanto que o alongamento das ligações no plano xy enfraqueceriam quatro, o alongamento ao longo do eixo z é mais comum. Distorções similares podem ocorrer também em sistemas tetraédricos (ATKINS *et al.*, 2010).

2.4 FUNÇÕES DE SPIN

Os números quânticos principal, n , de momento angular (secundário ou azimutal), l , e magnético, m_l , são resultados naturais da resolução da equação de Schrödinger aplicada à função de onda do átomo hidrogenóide. Contudo, para uma descrição completa do estado eletrônico de um sistema, se faz necessário a consideração de um quarto número quântico: o número quântico de spin, m_s (ATKINS *et al.*, 2010).

Ao se expressar a estrutura eletrônica de átomos através de sua configuração eletrônica, é atribuído um dado número de elétrons a um determinado número de orbitais (por exemplo, para o Li: $1s^2 2s^1$). Todavia, esta configuração é uma descrição incompleta de todos os possíveis arranjos dos elétrons nestes orbitais. Numa configuração $2p^2$, por exemplo, os dois elétrons podem ocupar orbitais com diferentes orientações de momento angular, isto é, com diferentes valores de m_l dentre as possibilidades +1, 0, -1 que são permitidas quando $l=1$. Similarmente, a designação $2p^2$ não apresenta qualquer informação a respeito da orientação de spin dos dois elétrons, que pode ser $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $m_s = -\frac{1}{2}$. O átomo pode, de fato, apresentar vários estados diferentes de momento angular e de spin, cada um correspondendo à ocupação dos orbitais com valores diferentes de m_l por elétrons com diferentes valores de m_s . As diversas maneiras pelas quais os elétrons podem ocupar os orbitais são conhecidas como microestados. Por exemplo, um microestado para a configuração $2p^2$ é $(-1^+, 0^+)$. Neste microestado, ambos os elétrons possuem $m_s = +\frac{1}{2}$ mas um ocupa o orbital 2p com $m_l = -1$ e o outro ocupa o orbital com $m_l = 0$ (ATKINS *et al.*, 2010).

Os microestados de uma determinada configuração têm a mesma energia apenas se as repulsões elétron-elétron na espécie química forem insignificantes. No entanto, como os átomos e a maioria das moléculas são compactas, as repulsões intereletrônicas são fortes e não podem ser ignoradas. Como resultado, os microestados que correspondem a diferentes distribuições espaciais relativas de elétrons apresentam energias diferentes. Ao se agrupar os microestados que possuem a mesma energia quando as repulsões elétron-elétron são levadas em consideração, obtém-se os níveis de energia distinguíveis chamados de termos espectroscópicos (ATKINS *et al.*, 2010).

Para átomos leves e os da série 3d, a propriedade mais importante de um microestado para definição de sua energia é a orientação relativa dos spins. Na sequência em importância está a orientação relativa do momento angular orbital dos elétrons. Sendo assim, é possível identificar os termos espectroscópicos de átomos leves e coloca-los em ordem de energia ao se classificar os microestados de acordo com seu número quântico de spin total, S , e relacioná-lo com seu número quântico de momento angular orbital total, L . Para átomos pesados, como os das séries 4d e 5d, as orientações relativas do momento angular orbital ou de spin são menos

importantes. Nesses átomos, o spin e o momento angular orbital de elétrons individuais são fortemente acoplados (acoplamento spin-órbita), de modo que a orientação relativa do spin e momento angular de cada elétron é a característica mais importante para a determinação da energia. Os termos espectroscópicos de átomos pesados são, portanto, classificados com base nos valores do número quântico de momento angular total j para um elétron em cada microestado (ATKINS *et al.*, 2010).

Por analogia à notação s, p, d, ... para os orbitais com $l=0, 1, 2, \dots$, o momento angular orbital total de um termo atômico é denotado pela letra maiúscula equivalente:

$$\begin{array}{cccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ & S & P & D & F & G \end{array}$$

O spin total é normalmente expresso pelo número de orientações possíveis de S, $2S + 1$, que é conhecido como multiplicidade de spin (ou estado eletrônico de spin):

$$\begin{array}{cccccc} S = & 0 & \frac{1}{2} & 1 & \frac{3}{2} & 2 \\ 2S + 1 = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \end{array}$$

A multiplicidade é escrita no canto superior esquerdo da letra que representa o momento angular orbital total. Assim, para o termo 3P que denota o termo com $L = 1$ e $S = 1$, é chamado de tripleto P (ATKINS *et al.*, 2010).

2.4.1 A Importância do Estado Eletrônico de Spin na Descrição de Reações Químicas

No que diz respeito à obtenção de estruturas eletrônicas, deve-se atentar ao tipo de sistema reacional que está sendo investigado. Existem reações químicas que se processam sob uma única superfície de energia potencial (SEP), que pode ser a de mais baixa energia (referente ao estado fundamental) ou de energias mais elevadas (referentes aos estados excitados), bem como há reações que ocorrem envolvendo mais de uma superfície de energia potencial (LEITÃO, 2017).

É muito comum que durante estas reações químicas que envolvem mais de uma SEP, ocorram mudanças de estado eletrônico de spin nas espécies químicas envolvidas. Essa mudança pode ser um fator crucial para a compreensão dos diversos canais reativos possíveis e a consequente obtenção dos produtos. Ou seja, para estes casos, o mapeamento de uma única superfície reacional relacionada a um único estado eletrônico de spin pode não ser suficiente para explicar o sentido da reação (LEITÃO, 2017).

Cruzamento intersistema (intersystem crossing) é o termo utilizado para descrever as transições não-radiativas entre estados eletrônicos de spin diferentes (LYKHIN *et al.*, 2016). Dentre os muitos exemplos de processos em que os cruzamentos intersistemas desempenham um papel central estão a combustão (BALUCANI *et al.*, 2015), algumas reações atmosféricas (MAEDA *et al.*, 2015) e catálise baseada em metais de transição (GOODROW *et al.*, 2009).

De fato, o cruzamento intersistema pode ser entendido como a interseção de duas SEPs de distintas multiplicidades de spin. A linha de cruzamento entre as duas SEPs de dimensão M é uma superfície de dimensão $M - 1$. O mínimo na região onde ocorre o cruzamento das duas SEPs é chamado de ponto de cruzamento de energia mínima (minimum energy crossing point ou MECP), e desempenha um papel similar ao estado de transição nas reações que se processam

em um único estado eletrônico. As características estruturais do MECP são utilizadas para explicar a facilidade ou não de mudança de estado eletrônico de spin durante a reação (LYKHIN *et al.*, 2016). A Figura 2.7 ilustra a representação do MECP no cruzamento de duas SEPs de estados de spin diferentes.

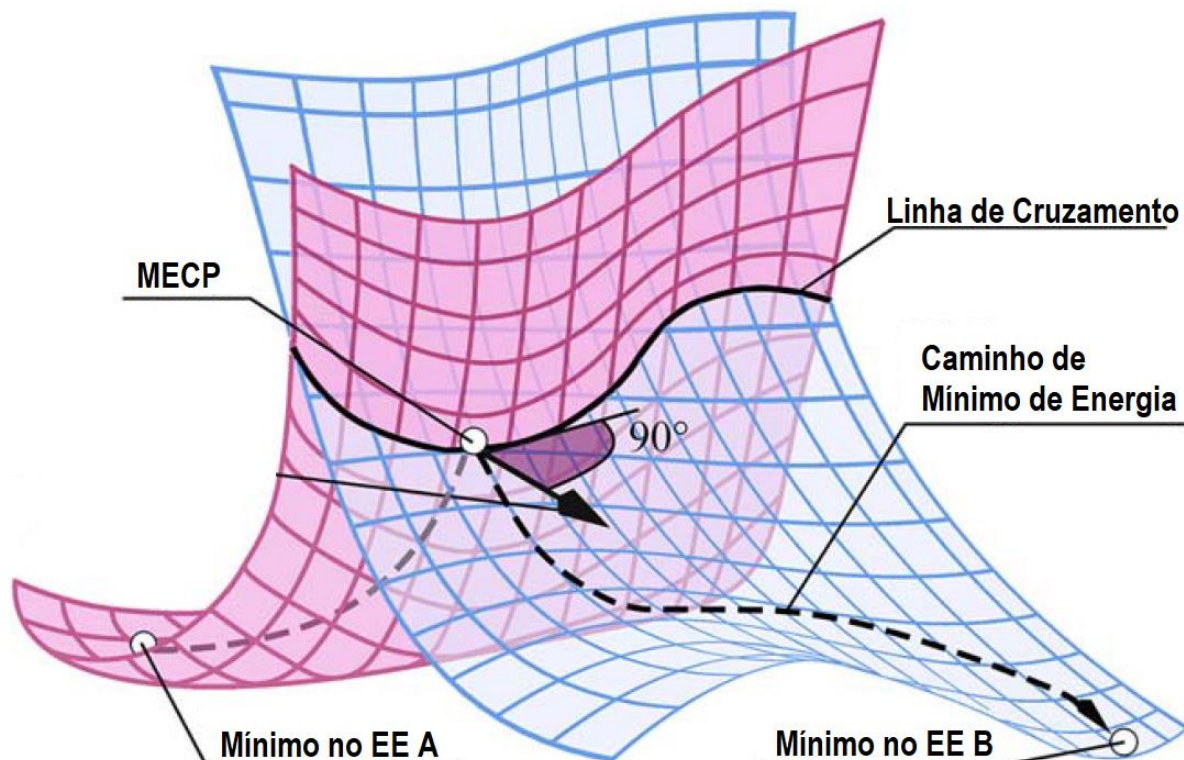


Figura 2.7 – Interseção de duas SEPs de estados eletrônicos de spin distintos (cruzamento intersistema). Adaptado de LYKHIN *et al.*, 2016.

As reações nas quais se observa o cruzamento intersistema são denominadas reações proibidas por spin (spin-forbidden reactions) (DZIK *et al.*, 2015). Isto porque as transições entre SEPs com spins diferentes são formalmente proibidas devido à ortogonalidade das partes de spin das funções de onda. O cruzamento intersistema só é possível devido a existência do acoplamento spin-órbita e de possíveis outros acoplamentos relativísticos de elevada ordem entre tais SEPs (LYKHIN *et al.*, 2016).

É importante ressaltar que a avaliação da topologia das SEPs nas quais ocorre o cruzamento é extremamente relevante para uma melhor compreensão de reações proibidas por spin (DZIK *et al.*, 2015). A Figura 2.8 apresenta alguns cenários possíveis de vias de reação que se processam em SEPs de estados eletrônicos de spin distintos, porém próximas em energia.

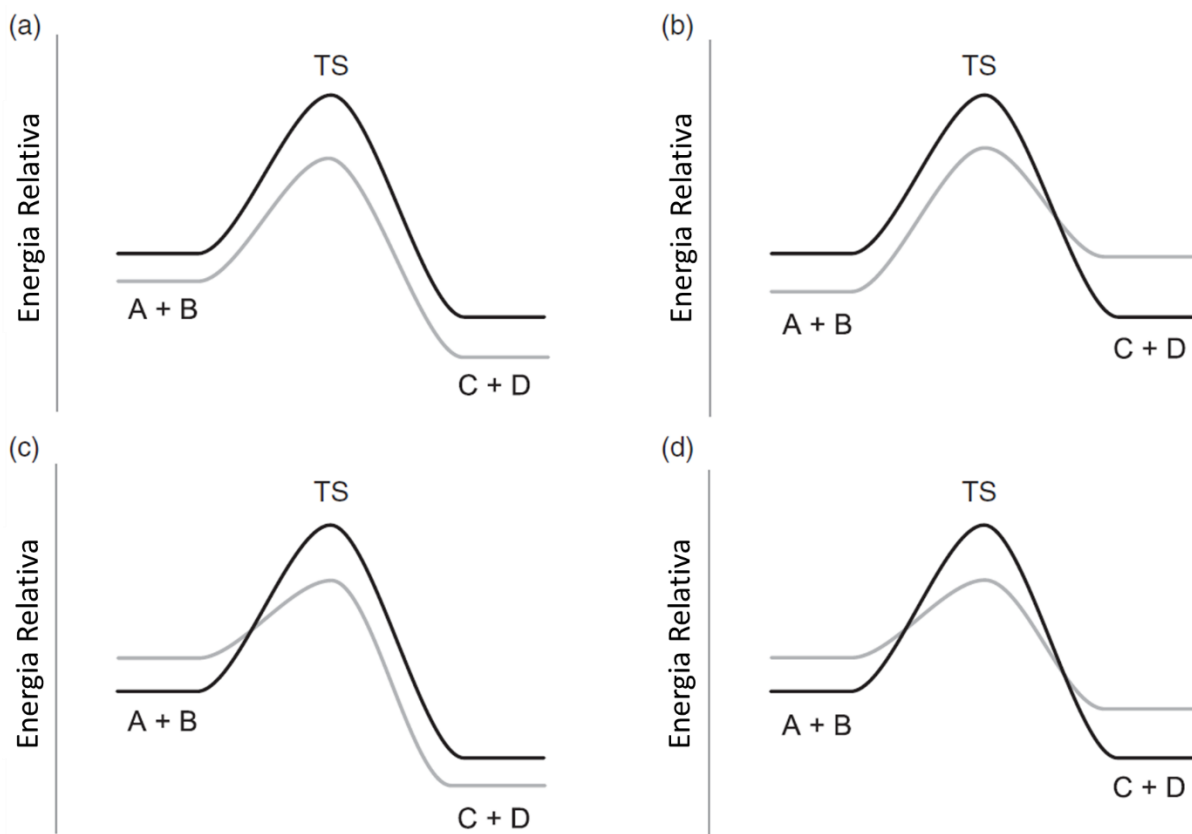


Figura 2.8 – Alguns cenários possíveis de vias de reação que se processam em SEPs de estados eletrônicos de spin distintos (a) sem cruzamento intersistema (b) cruzamento depois do ponto de sela (c) cruzamento antes do ponto de sela (d) cruzamento antes e depois do ponto de sela (recruzamento). Adaptado de DZIK *et al.*, 2015.

No caso expresso em (a) não ocorre o cruzamento entre as SEPs e a reação se processa ao longo de uma única SEP. Em (b) se observa o cruzamento depois do ponto de sela, o que geralmente não acarreta mudanças consideráveis na taxa de reação. Diferentemente do que ocorre quando as SEPs se cruzam antes do ponto de sela (c), ou ambos antes e depois do ponto de sela (d), em que a taxa de reação pode ser alterada substancialmente (DZIK *et al.*, 2015).

Algumas reações que aparentemente prosseguem em uma única SEP podem ser aceleradas ao acessar um caminho alternativo alterando seu estado eletrônico de spin. Este é o conceito da aceleração por spin (spin acceleration). Um exemplo representativo disto é a reação entre FeO^+ e H_2 , como mostra a Figura 2.9. Na reação global há a conservação de multiplicidade de spin, no entanto, quando os reagentes sexteto $\text{FeO}^+ + \text{H}_2$ passam por um intermediário quarteto $[\text{HFeOH}]^+$, é observado um caminho de reação em que as barreiras energéticas são menos exigentes (DZIK *et al.*, 2015).

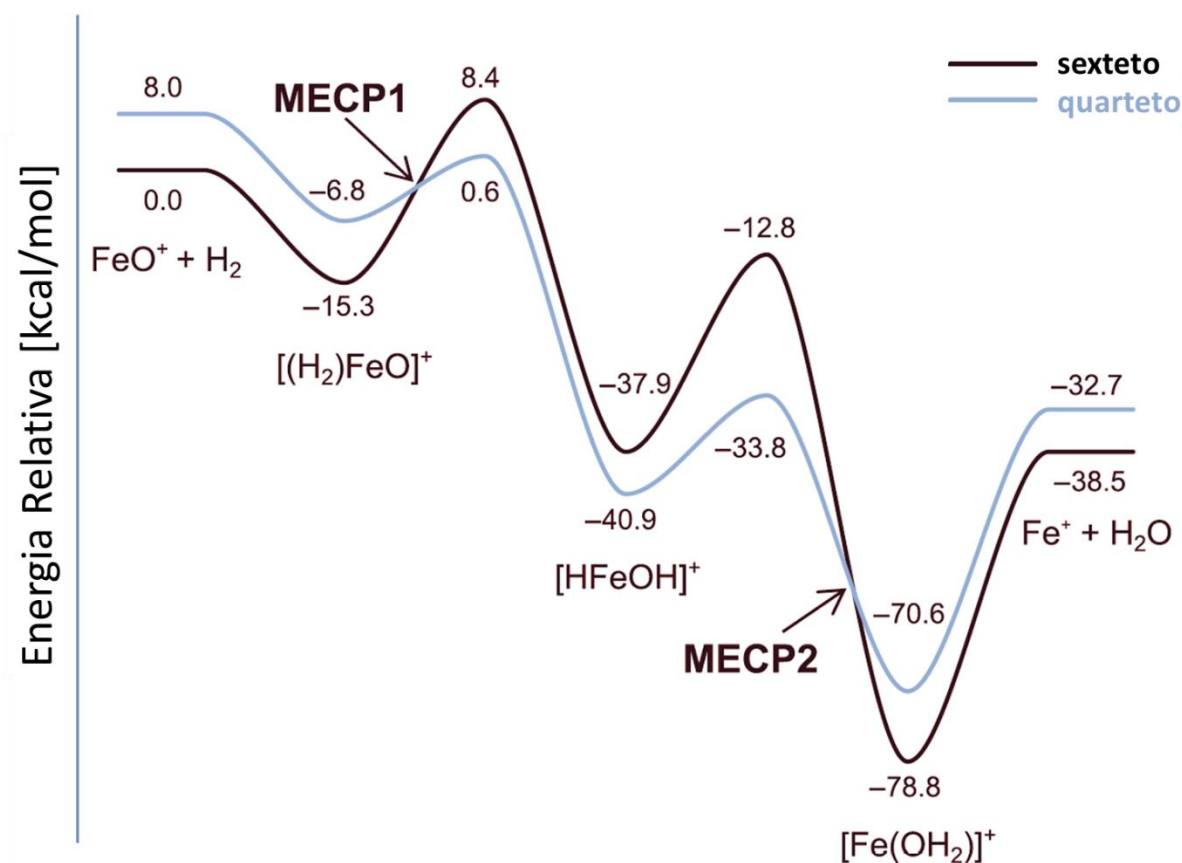


Figura 2.9 – Perfil de energia para a reação entre FeO^+ e H_2 em fase gasosa. Adaptado de DZIK *et al.*, 2015.

2.4.2 Sistemas de Camada Aberta e a Contaminação de Spin

Cálculos de orbitais moleculares em sistemas de camada aberta podem ser realizados a partir de duas metodologias para funções de onda monodeterminantis. Quando é considerada a restrição de que cada orbital espacial está associado a dois elétrons, um com autofunção de spin denominada α (convencionada para cima) com autovalor de $S_z = +\frac{1}{2}\hbar$ e outro com autofunção de spin denominada β (convencionada para baixo) com autovalor de $S_z = -\frac{1}{2}\hbar$, diz-se que está sendo empregado uma função de onda restrita, na metodologia conhecida como Hartree-Fock Restrito para Camada Aberta (Restricted Open-shell Hartree-Fock, ou ROHF). A metodologia ROHF apresenta como vantagem a obtenção de funções de onda com estados eletrônicos de spin puros, que são autofunções do operador de spin, \hat{S}^2 (LEVINE, 2014). Na função de onda Hartree-Fock não restrita (Unrestricted Hartree-Fock wave function, ou UHF), cada elétron é representado por um único orbital espacial. Esta maior flexibilidade acarreta automaticamente em uma energia igual ou menor que a energia ROHF. Embora a metodologia UHF produza uma descrição mais realista da distribuição de spin em sistemas de camada aberta, as funções de onda não restritas não são autofunções de \hat{S}^2 , logo, estão contaminadas por estados de maior multiplicidade de spin (SZABO & OSTLUND, 1996).

O valor médio $\langle S^2 \rangle$ esperado ao se realizar uma abordagem não restrita pode ser obtido segundo a Equação 19. O desvio entre os valores de $\langle S^2 \rangle_{\text{UHF}}$ e $\langle S^2 \rangle_{\text{Exata}}$ é comumente utilizado como identificação da contaminação de spin em uma função de onda não restrita (MENON & RADOM, 2008).

$$\langle S^2 \rangle_{\text{UHF}} = \langle S^2 \rangle_{\text{Exata}} + N^\beta - \sum_i^N \sum_j^N |S_{ij}^{\alpha\beta}|^2 \quad (19)$$

onde se assume que $N^\alpha \geq N^\beta$ e que:

$$\langle S^2 \rangle_{\text{Exata}} = \left(\frac{N^\alpha - N^\beta}{2} \right) \left(\frac{N^\alpha - N^\beta}{2} + 1 \right) \quad (20)$$

Apesar da contaminação de spin, o procedimento não restrito é tido como preferencial por diversos autores, na descrição de sistemas de camada aberta (SZABO & OSTLUND, 1996; MORGON & COUTINHO, 2007).

Vale a pena mencionar que a Teoria do Funcional de Densidade explora estes conceitos de forma análoga a metodologia Hartree-Fock através da introdução das ideias de orbitais Kohn-Sham de spin restrito e orbitais Kohn-Sham de spin não restrito (GRITSENKO & BAERENDS, 2004).

3. METODOLOGIA

3.1 A ESCOLHA DO ÓXIDO DE FERRO COMO CARREADOR DE OXIGÊNIO

Como mencionado no item 1.2 desta dissertação, a natureza do sólido empregado como carreador de oxigênio é uma questão crucial nas aplicações em processos em loop químico. Uma vez que os processos em loop químico requerem que o carreador de oxigênio seja capaz de sofrer inúmeras reações redox cíclicas a temperaturas elevadas, os materiais que apresentam reatividade apenas próximo de seus pontos de fusão, devem ser descartados imediatamente. Além da reatividade, o custo, a toxicidade, estabilidade térmica e a resistência ao atrito também se mostram critérios críticos na seleção de um carreador de oxigênio (TANG *et al.*, 2015).

Os carreadores de oxigênio baseados em ferro são considerados candidatos promissores para aplicação em processos de reforma em loop químico, principalmente pelo fato destes materiais apresentarem considerável estabilidade térmica e forte resistência a aglomeração, se comparados a outros óxidos metálicos. Além disso, as grandes reservas naturais, a baixa toxicidade e a relação custo-benefício destes óxidos, também os tornam adequados para a implementação neste tipo de processo (TANG *et al.*, 2015).

Quanto a reatividade, diversos trabalhos mostram que os óxidos de ferro atuando como carreadores de oxigênio possuem reatividade adequada tanto em condições atmosféricas (ABAD *et al.*, 2007; PLOU *et al.*, 2014; ZHENG *et al.*, 2017) quanto em condições hiperbáricas (GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2006).

Estudos realizados com óxidos de ferro, Fe_3O_4 nano-estruturado e suportado, (BHAVSAR *et al.*, 2014; TREVISANUT *et al.*, 2015; TREVISANUT *et al.*, 2016) têm resultado em taxas de conversão promissoras para estas reações, com vida útil para o carreador de oxigênio longa o suficiente que justifique seu estudo para que se torne economicamente viável num futuro breve.

3.2 ABORDAGEM DE CLUSTER QUÍMICO

3.2.1 A Escolha do Modelo de Cluster

No idioma inglês, a palavra “cluster” pode possuir diversos significados dependendo da disciplina em que este conceito está sendo abordado. Na química, um cluster pode ser definido como um conjunto de átomos ligados de tamanho intermediário entre uma molécula e um sólido bulk (YANG & HUANG, 2017).

O modelo de cluster aplicado no presente estudo se justifica pela pequena dimensão que as partículas dos carreadores de oxigênio devem ter (nanopartículas), para que sejam eficientes nas reações que compõem a reforma em loop químico.

Bhavsar *et al.*, (2014) sintetizaram um carreador de oxigênio nanoestruturado, Fe-BHA (onde BHA significa hexa-aluminato de bário), para averiguar a influência do tamanho das partículas do carreador no rendimento de formação de H₂, num processo de reforma em loop químico. Segundo os autores, a nano-estruturação do carreador de oxigênio se mostra muito importante, uma vez que os materiais sintetizados desta maneira tendem a apresentar cinética redox rápida, ou seja, utilizam eficientemente o potencial de transporte de oxigênio dos óxidos metálicos empregados no processo. A Figura 3.1 apresenta informações sobre a influência do tamanho da partícula de carreador de oxigênio na produção de H₂ e na cinética da reação de oxidação do processo de reforma em loop químico.

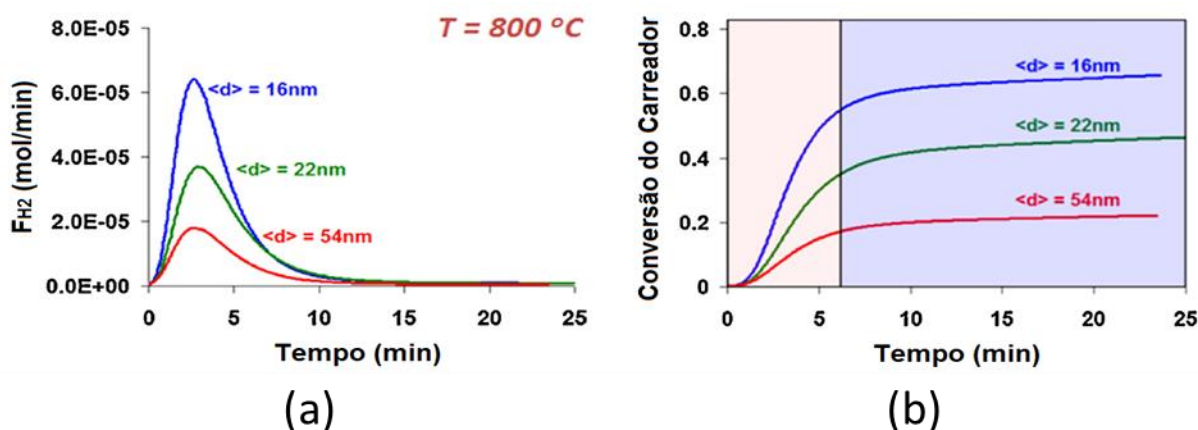


Figura 3.1 – (a) Produção de H₂ durante o processo de oxidação do carreador de oxigênio Fe-BHA por vapor de água a 800°C utilizando um reator de leito fixo. (b) Curvas normalizadas de conversão do carreador em função do tamanho das partículas de Fe-BHA.

Adaptado de BHAVSAR *et al.*, 2014.

Ao se observar a Figura 3.1(a), claramente se constata que a diminuição no tamanho das partículas de Fe-BHA resulta em um considerável aumento da produção de H₂ durante a etapa de oxidação do processo de reforma em loop químico. A razão para isto se torna evidente ao se calcular a conversão do carreador durante este processo (Figura 3.1(b)). A conversão do carreador é calculado como $X = (w(t) - w_M) / (w_{MO} - w_M)$, onde $w(t)$ é a massa do carreador ao longo do tempo, w_{MO} é o peso do carreador totalmente oxidado e w_M é o peso do carreador totalmente reduzido.

O que se verifica é que há uma transição de um regime de cinética bastante rápida durante os primeiros 5~6 min, para um regime muito lento posteriormente. A razão para esta transição pode ser explicada pela formação de uma densa camada de óxido sob as partículas ativas do carreador, resultando em fortes limitações difusionais intrapartícula e, portanto, diminuindo a cinética aparente da reação. Este fenômeno se mostra intimamente ligado ao

tamanho das partículas do carreador de oxigênio empregadas no processo, na medida que para partículas com aproximadamente 10nm, essas limitações de difusão se mostram praticamente ausentes, permitindo assim a plena utilização da rápida cinética de oxidação associada às nanopartículas de Fe altamente ativas, como ilustra a Figura 3.2.

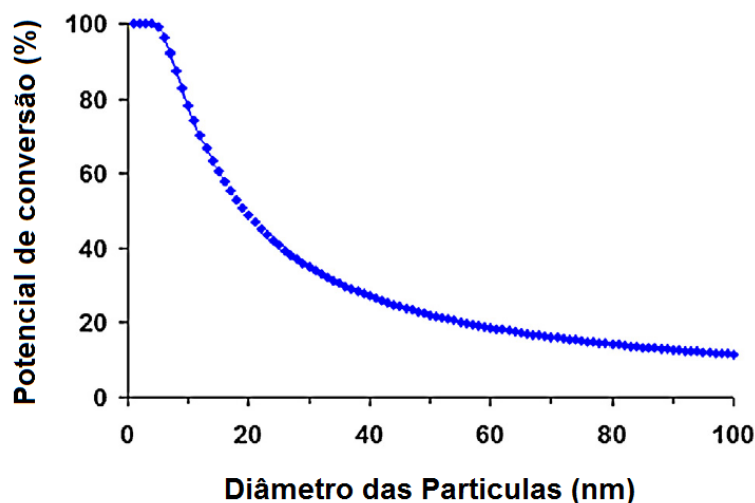


Figura 3.2 – Potencial de conversão de FeO em Fe₃O₄ em função do tamanho das partículas de Fe-BHA. Adaptado de BHAVSAR *et al.*, 2014.

Assumindo que a transição para o regime de difusão limitada constitui o limite de conversão utilizável em uma aplicação prática (devido à oxidação drasticamente mais lenta além deste ponto), isto significa que são necessárias partículas de óxido de ferro de cerca de 20nm para atingir pelo menos de 50% do potencial de conversão do carreador, na etapa de oxidação.

A maioria dos trabalhos acerca de processos em loop químico encontrados na literatura são experimentais, enquanto que os poucos trabalhos teóricos disponíveis atualmente apresentam descrição de superfície com condições periódicas de contorno (HUANG *et al.*, 2015; CHENG *et al.*, 2016), sem demonstrar preocupação em investigar as mudanças estruturais que ocorrem no óxido metálico empregado como carreador de oxigênio.

A segunda justificativa para adoção da abordagem de cluster no presente trabalho se baseia na premissa de que existe um equilíbrio de fases entre a wustita (FeO), a magnetita (Fe₃O₄) e a hematita (Fe₂O₃), exatamente na região de temperatura em que as reações acontecem (800 -1000°C), sendo a estrutura mais estável variando de acordo com o percentual de oxigênio do sistema.

A Figura 3.3 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema ferro-oxigênio. Este diagrama mostra as fases Fe-O existindo em seis fases condensadas. Estas fases são o ferro metálico (subdividido em ferrita- α , ferrita- γ e ferrita- δ), wustita, magnetita, hematita, ferro líquido e óxido de ferro líquido.

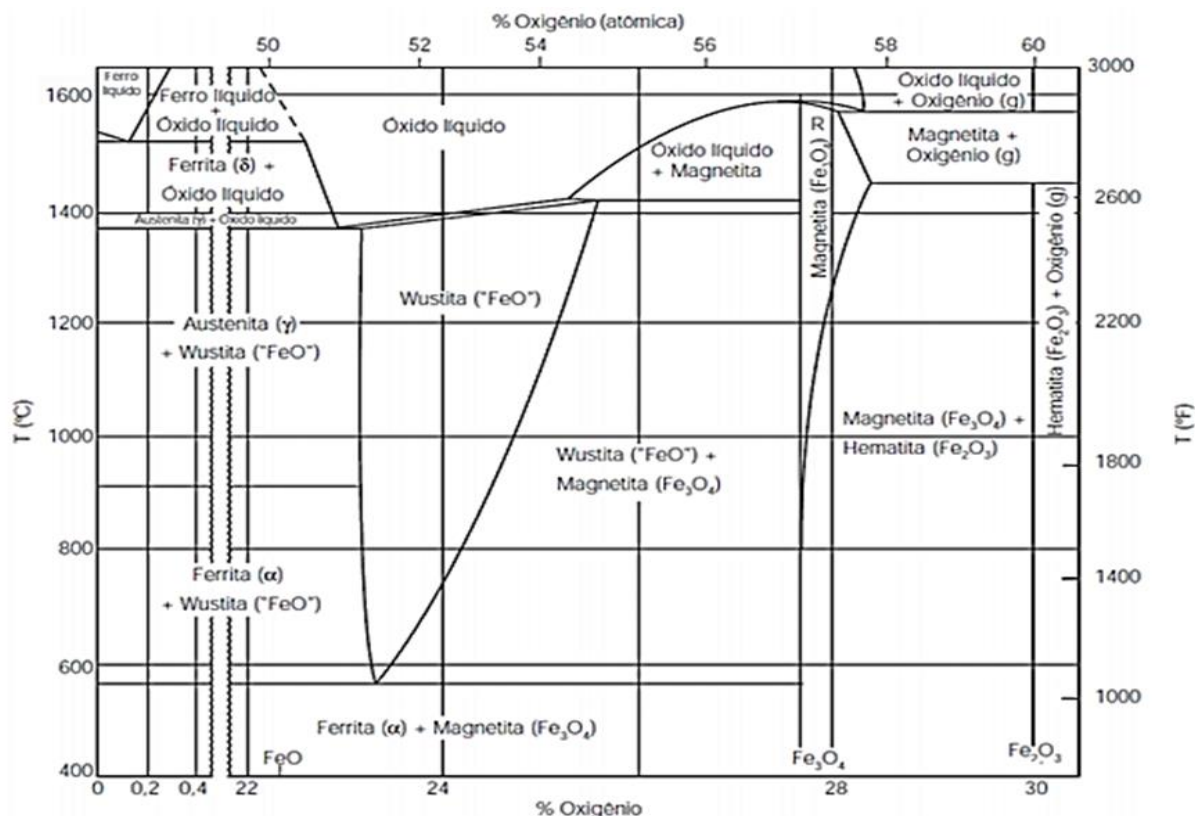


Figura 3.3 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-O.
Adaptado de JÚNIOR, 2012.

Em consonância com as informações expostas na Figura 3.3, é previsto que durante a reação de oxidação ocorra a transformação de sítios octaédricos da wustita em tetraédricos, para que assim seja formada a magnetita (Figura 1.9). O que se espera é que num sistema formado por um pequeno aglomerado de átomos, como ocorre numa abordagem de cluster, seja possível observar este fenômeno com maior facilidade.

3.2.2 Dimensionamento do Cluster

Uma questão importante em pesquisas utilizando estruturas de dimensão de cluster é investigar o tamanho mínimo no qual o cluster começa a mimetizar o comportamento do sólido. Os arranjos atômicos em sistemas pequenos podem se mostrar diferentes daqueles observados no bulk, levando a uma classe inteiramente nova de propriedades e comportamentos (KHANNA & CASTLEMAN, 2003).

Jones *et al.*, (2005) desenvolveram um trabalho de crescimento estrutural de clusters da wustita, F_nO_n ($n = 1-12$). A Figura 3.4 apresenta as geometrias do estado fundamental encontradas para os diversos tamanhos de cluster avaliados.

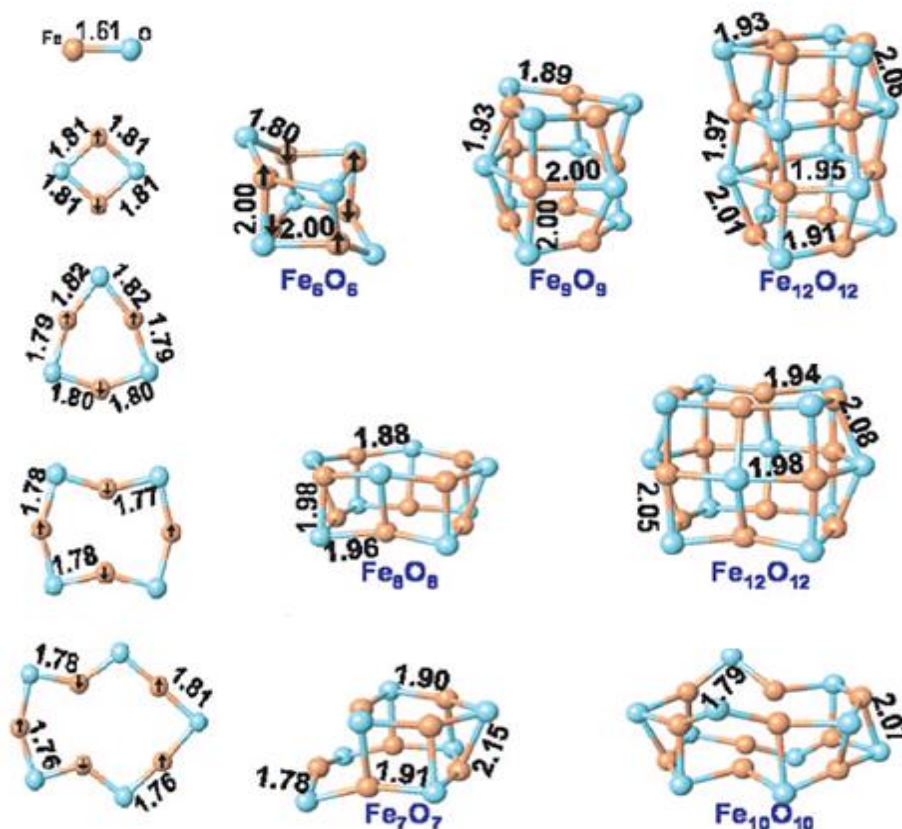


Figura 3.4 – Geometria do estado fundamental de clusters F_nO_n ($n = 1--12$).

Adaptado de JONES *et al.*, 2005.

Os autores demonstraram que enquanto o FeO bulk apresenta sistema cristalino cúbico, as geometrias dos estados fundamentais de pequenos clusters F_nO_n , para $n=2,3,4$ e 5 , se mostram anéis abertos. O sistema só passa a apresentar características cúbicas a partir de $n=6$, como mostra a Figura 3.4.

Em nossas análises, buscou-se a seleção de clusters com o número mínimo de átomos de ferro e oxigênio, que apresentassem características estruturais próximas àquelas observadas nos sólidos da wustita e da magnetita, e que fossem capazes de atender às duas reações que compõem o processo de reforma em loop químico, permitindo assim a identificação das transformações dos sítios octaédricos em tetraédricos. Desta forma, foi possível chegar a um número ótimo de 12 átomos de ferro e 12 átomos de oxigênio para o cluster de FeO, e 12 átomos de ferro e 16 átomos de oxigênio para o cluster de Fe_3O_4 . As estruturas dos clusters empregados nesta pesquisa, ilustradas na Figura 3.5, foram obtidas a partir de recorte de dados cristalográficos.

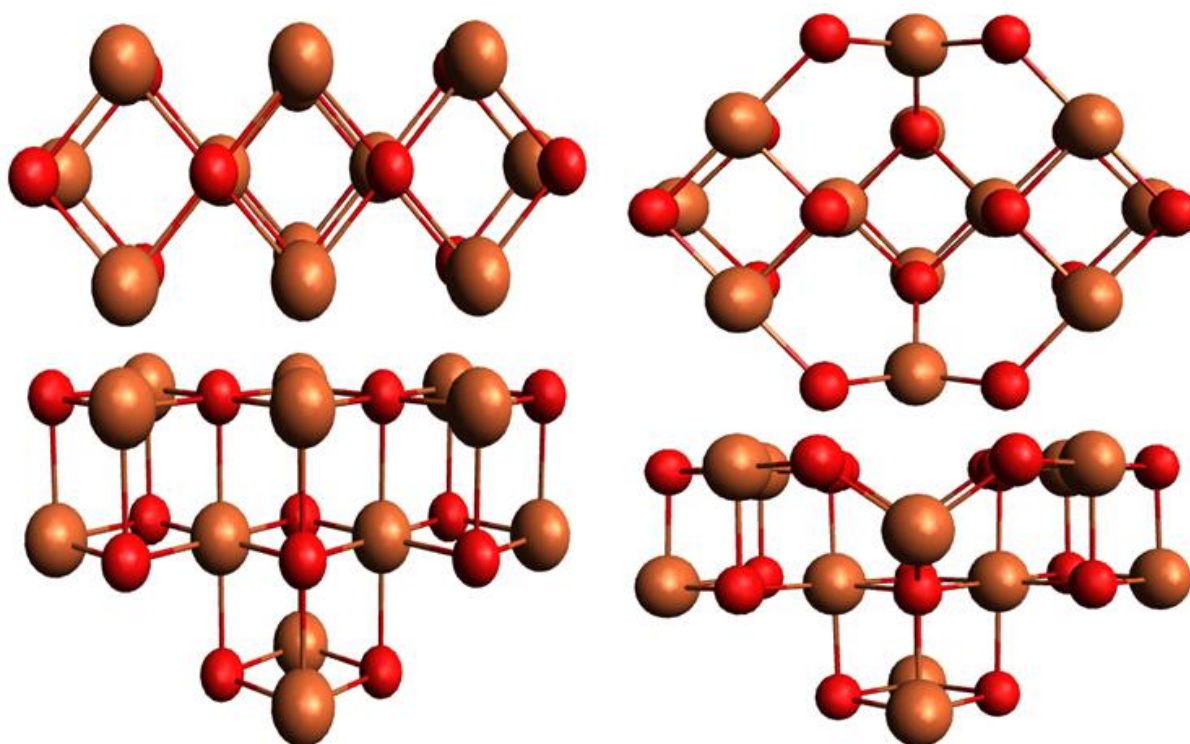


Figura 3.5– Vistas superior e frontal dos cortes de clusters $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$ (esquerda) e $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ (direita) empregados na análise. Um dos objetivos da pesquisa é a investigação das transições de sítios octaédricos em tetraédricos, que caracterizam a conversão da wustita em magnetita.

3.3 DETALHES COMPUTACIONAIS

Na modelagem do sistema químico em estudo foi utilizado o programa Jaguar 10.0 (BOCHEVAROV *et al.*, 2013). Todos os cálculos descritos no presente trabalho foram realizados por meio da teoria do funcional de densidade (DFT).

Os cálculos quanto-mecânicos das estruturas dos clusters foram realizados tanto pela descrição de orbitais Kohn-Sham de spin restrito (para multiplicidade de spin igual a 1), quanto pela de orbitais Kohn-Sham de spin não restrito.

Na abordagem de spin restrito foi utilizado o funcional B3LYP e a base LAV2P** para obtenção das estruturas eletrônicas.

Para o tratamento de spin não restrito foram realizados cálculos de energia em função do estado eletrônico de spin utilizando os funcionais de troca e correlação B3LYP, BP86, PBE e BPW91 com a base LAV2P**.

Os clusters estudados nesta dissertação possuem um número par de elétrons, assim, os estados eletrônicos considerados para as diferentes multiplicidades de spin foram: 1, 3, 5 e 7 ($M = 2S + 1$, onde S é a soma do número quântico de spin de todos os elétrons do sistema).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DESCRIÇÃO DE ORBITAIS KOHN-SHAM DE SPIN RESTRITO

A reação de oxidação do processo de reforma em loop químico pode ser resumida em duas etapas. Inicialmente, verifica-se a adsorção dissociativa da água sobre o carreador de oxigênio, com incorporação desta molécula na estrutura cristalina do sistema. Na sequência, ocorre a combinação dos átomos de hidrogênio para formação da molécula de H_2 .

4.1.1 Adsorção de Água

Na investigação da reação, constatou-se que a água adsorve dissociativamente sobre o cluster, numa conformação onde o grupo hidroxila proveniente da água está posicionado em ponte, entre os átomos de ferro do óxido, enquanto que o átomo de hidrogênio remanescente permanece adsorvido sobre um átomo de oxigênio do cluster.

Neste estudo, foi de extrema importância a consideração dos distintos processos quimissortivos possíveis para a molécula de água, nos diferentes sítios do óxido metálico.

Foi observado a presença de três sítios não equivalentes para a adsorção da água, considerando a simetria C_{2v} do cluster $Fe_{12}O_{12}$. As geometrias de equilíbrio que expressam os três sítios não equivalentes estão apresentadas na Figura 4.1. É importante esclarecer que, de fato, há mais sítios não equivalentes possíveis para adsorção de água no cluster, porém, estes três seriam aqueles com maior proximidade do fenômeno de interesse, que é a conversão dos sítios Fe-octaédrico em Fe-tetraédrico.

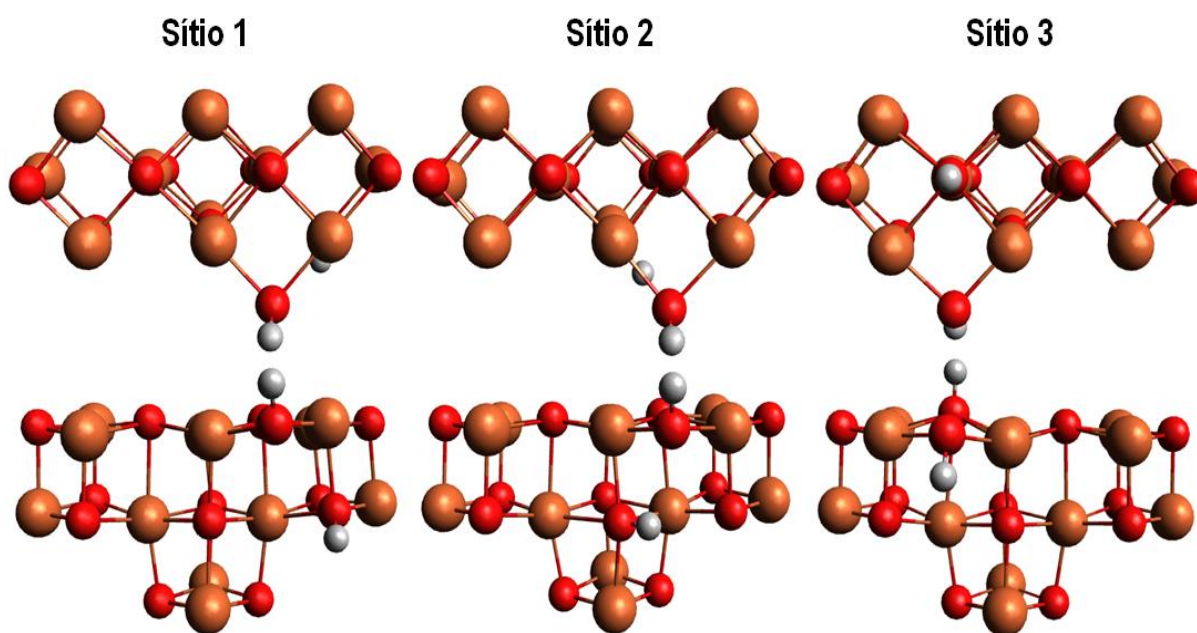


Figura 4.1– Vistas superior e frontal das estruturas de três das possíveis rotas de adsorção de água no cluster $Fe_{12}O_{12}$.

As energias absolutas das geometrias de equilíbrio dos clusters da wustita ($E[Fe_{12}O_{12}]$), da água ($E[H_2O]$), assim como dos sistemas que representam os três sítios não equivalentes para a adsorção de água no óxido de ferro ($E[Fe_{12}O_{12}+H_2O]$), estão expressas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1– Energias absolutas das geometrias que representam a adsorção da água no cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$ pelos três sítios não equivalentes ($E[\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}+\text{H}_2\text{O}]$).

Sistema	E (hartree)
$\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$	-1171,99478
H_2O	-76,41813
Sítio 1	-1248,82997
Sítio 2	-1248,81897
Sítio 3	-1248,77628

Com o objetivo de definir qual dentre os três sítios é o preferencial para adsorção da molécula de água, foi tomado como critério a energia de adsorção do sistema. A energia de adsorção foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$E_{\text{ads}} = E[\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}+\text{H}_2\text{O}] - E[\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}] - E[\text{H}_2\text{O}] \quad (21)$$

A Tabela 4.2 apresenta os valores de energia relativa (ΔE_{ads}) referentes à adsorção, para cada um dos sistemas ilustrados na Figura 4.1.

Tabela 4.2– Energias relativas de adsorção dos três sítios não equivalentes para adsorção de água no cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$.

Sítio	ΔE_{ads} (kcal/mol)
1	0
2	6,90271
3	33,68819

(1hartree=627,51 kcal/mol)

Segundo os dados apresentados na Tabela 4.2, o sítio 1 se mostrou a rota mais favorável para a adsorção da molécula de água no cluster da wustita.

Na presente pesquisa, buscou-se respeitar a estequiometria da reação de oxidação do processo de reforma em loop químico ($12\text{FeO} + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$). Sendo assim, foi necessário a averiguação das geometrias de equilíbrio conforme se processa a adsorção de quatro moléculas de água ao sistema, que uma vez incorporadas, conduzem neste modelo estudado, a um cluster com 16 átomos de oxigênio, isto é, ao cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$, que representa na reação acima a magnetita ($4\text{Fe}_3\text{O}_4$). Nesta análise, foi levada em consideração a adsorção das moléculas de água pelos três sítios não equivalentes discutidos anteriormente. Como a etapa seguinte consiste na eliminação dos átomos de hidrogênio da superfície do cluster, a posição em que os estes átomos se encontram adsorvidos se mostra um fator chave para a avaliação dos possíveis mecanismos desta etapa da reação. Portanto, acredita-se que considerar os três distintos sítios para a adsorção das moléculas de água permitirá a exploração de distintas rotas de eliminação de hidrogênio.

A Figura 4.2 apresenta as geometrias otimizadas dos clusters da wustita conforme é promovida a quimissorção das quatro moléculas de água. As energias absolutas relacionadas a estas estruturas se encontram na Tabela 4.3.

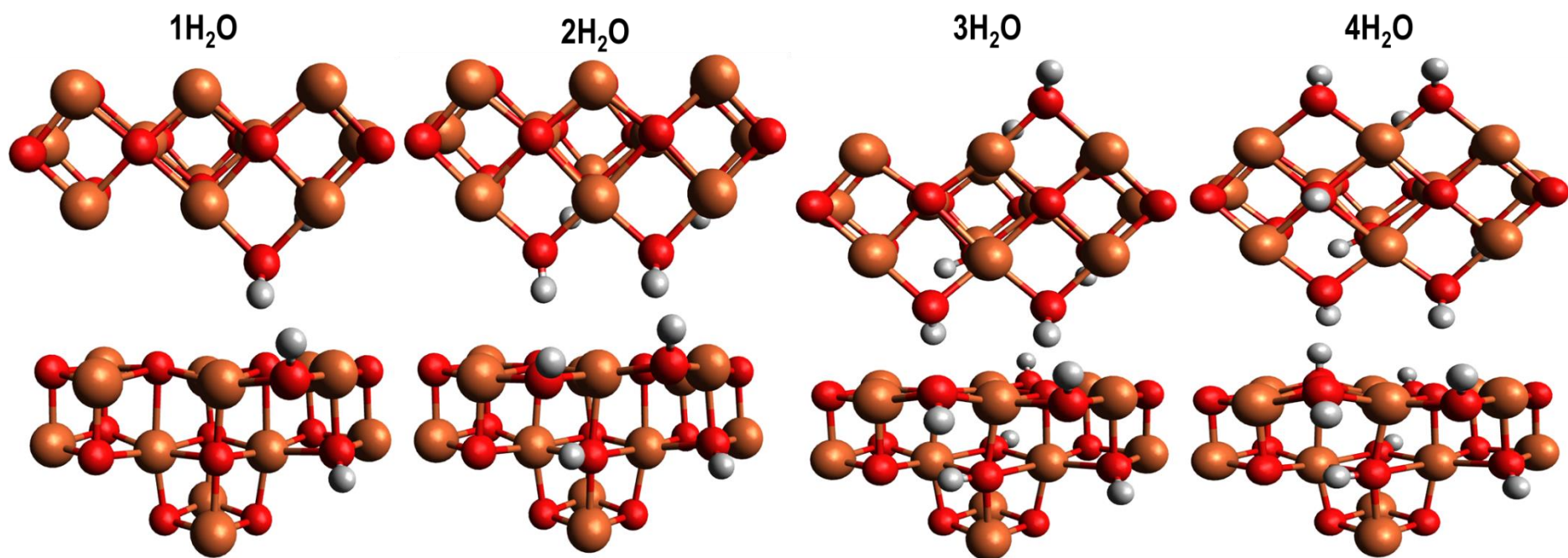


Figura 4.2 – Vistas superior e frontal das estruturas otimizadas do cluster da wustita com até 4 moléculas de água quimissorvidas.

Tabela 4.3– Energias absolutas das geometrias que representam a adsorção de quatro moléculas de água no cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$.

Sistema	E (hartree)
$1\text{H}_2\text{O}$	-1248,82997
$2\text{H}_2\text{O}$	-1325,34052
$3\text{H}_2\text{O}$	-1401,85371
$4\text{H}_2\text{O}$	-1478,32979

As entalpias de adsorção para o processo quimissorção das moléculas de água no cluster da wustita foram calculadas segundo a Equação (22). Estes resultados podem ser observados na Tabela 4.4.

$$\Delta H = E[\text{Fe}_{12}\text{O}_{12} + n\text{H}_2\text{O}] - E[\text{Fe}_{12}\text{O}_{12} + (n-1)\text{H}_2\text{O}] - E[\text{H}_2\text{O}] \quad (22)$$

Tabela 4.4 – Entalpias de adsorção para o processo de quimissorção de moléculas de água no cluster da wustita.

ΔH (kcal/mol)			
$1\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O}$	$3\text{H}_2\text{O}$	$4\text{H}_2\text{O}$
-261,70166	-57,99313	-59,64652	-36,36522

(1hartree=627,51 kcal/mol)

Resultados da literatura apontam que a entalpia de adsorção de uma molécula de água num óxido de ferro (Fe_3O_4) apresenta valores na ordem de -31,788 kcal/mol (DEMENTYEV *et al.*, 2015). O valor descrito na Tabela 3.4, referente a adsorção de uma molécula de água no cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$, indica uma entalpia de reação consideravelmente menor (-261,70166 kcal/mol). Este erro sistemático pode ser atribuído ao tamanho do cluster empregado na análise, que por ser relativamente pequeno, se mostra instável, de modo que a simples incorporação de uma molécula de água ao sistema, diminui significativamente a sua energia. É possível observar ainda que a estabilização do sistema só passa a apresentar números próximos ao observado na literatura após a quimissorção da quarta molécula de água. Isso pode significar que o sistema está próximo da saturação, ou seja, a adsorção de uma quinta molécula de água ao cluster provavelmente resultaria numa estabilização mínima do sistema, indicando que o cluster com quatro moléculas de água adsorvidas se mostra um ótimo ponto de partida para a dessorção das moléculas de H_2 . Esta suposição encontra reforço quando outras multiplicidades para o sistema forem consideradas, mais adiante.

No decorrer da reação da reação em estudo, é esperado que ocorra a transformação de alguns sítios Fe-octaédricos em Fe-tetraédricos, para que assim seja formada a magnetita. Com o objetivo de acompanhar a ocorrência desse fenômeno, realizou-se uma comparação das geometrias otimizadas dos clusters $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12} + 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$, como mostra a Figura 4.3.

Valores relacionados aos principais parâmetros de comprimento de ligação e ângulo entre os átomos são mostrados nas Tabelas 4.5 e 4.6. Os números entre parênteses apresentam o desvio relativo ao cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$, isto é, o quanto este valor se afasta daquele respectivo ao cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$.

Tabela 4.5 – Dados de comprimento referentes às principais ligações dos sistemas $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$.

	Comprimento de Ligação (Å)		
	$\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$	$\text{Fe}_{12}\text{O}_{12} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$
1-2	2,00 (41,69%)	2,27 (33,82%)	3,43
2-3	2,00 (41,69%)	2,13 (37,90%)	3,43
2-4	1,83 (1,08%)	2,06 (11,35%)	1,85
2-6	-	1,98 (20,00%)	1,65
2-7	-	1,98 (20,00%)	1,65

Tabela 4.6 – Informações sobre os principais ângulos entre os átomos dos sistemas $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12} + 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$.

	Ângulos entre os Átomos (°)	
	$\text{Fe}_{12}\text{O}_{12} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$
6-2-4	94,9 (14,27%)	110,7
4-2-7	100,5 (9,21%)	110,7
6-2-7	99,6 (9,37%)	109,9

A Figura 4.3, assim como os resultados expressos na Tabela 4.5, evidenciam que mesmo após a conclusão da etapa de adsorção das moléculas de água no cluster da wustita, ainda existe uma apreciável diferença entre as geometrias dos sistemas $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12} + 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$. Esta diferença se mostra mais branda no tocante aos principais ângulos destes sistemas, como mostra a Tabela 4.6. Uma hipótese que venha justificar esta diferença geométrica entre estes sistemas seria a possibilidade da etapa de dessorção de hidrogênio ser a determinante no que concerne as alterações que resultam na conversão da wustita em magnetita. Outra hipótese seria a possibilidade de o tratamento de spin restrito não ser o mais adequado para a realização desta análise, por ter o sistema uma multiplicidade diferente daquela singlete, até o presente momento a única aqui considerada.

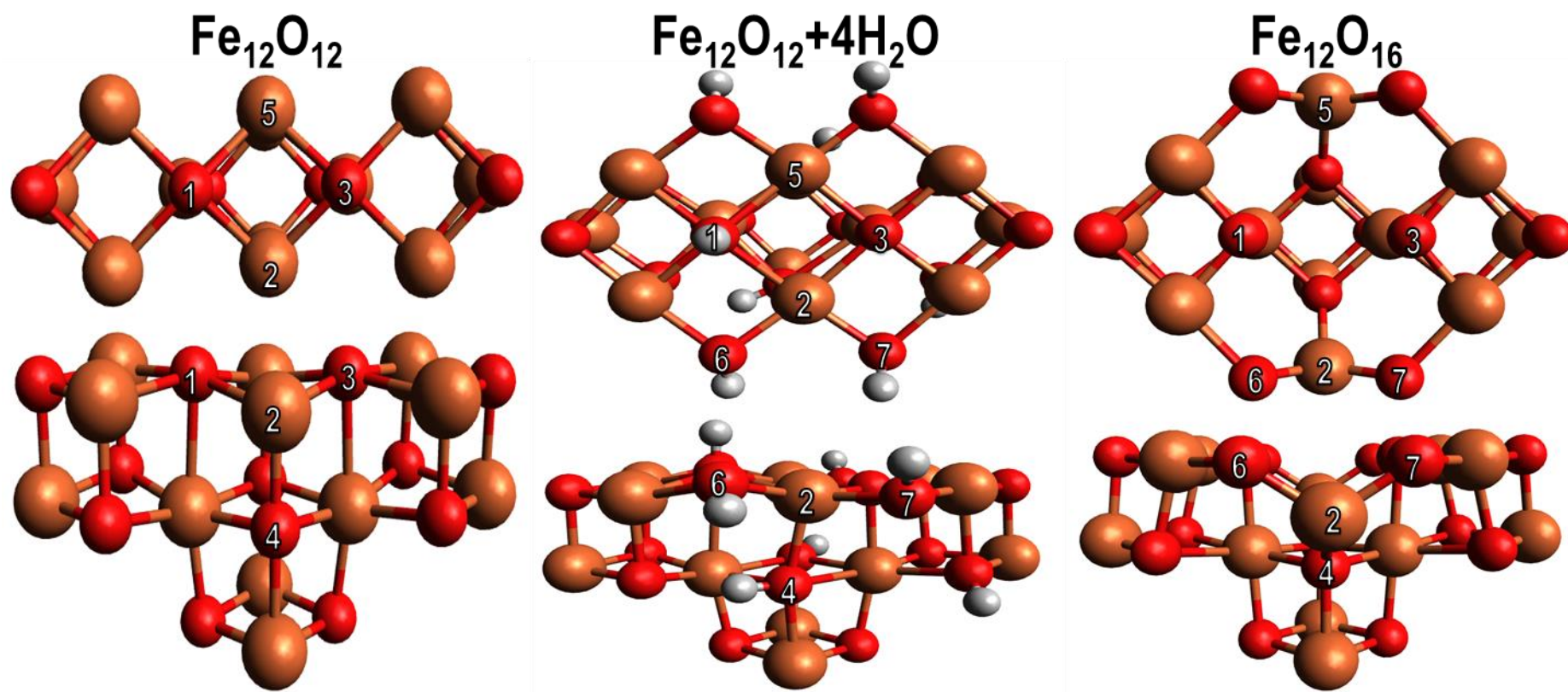


Figura 4.3 – Vistas superior e frontal das estruturas otimizadas dos clusters $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}+4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$.

4.1.2 Dessorção de Hidrogênio

O produto principal da reação de reforma em loop químico é o hidrogênio molecular que é formado via combinação dos átomos de hidrogênio na superfície do cluster.

Nesta avaliação, partiu-se do cluster da wustita já com quatro moléculas de água adsorvidas em sua superfície (Figura 4.3).

Inicialmente, investigou-se a possibilidade da ocorrência do fenômeno de migração dos átomos de hidrogênios na superfície do cluster. Em princípio, existem duas possibilidades de sítios de adsorção para o átomo de hidrogênio, quanto à natureza química do óxido metálico: átomos de oxigênio ou átomos de ferro. Os resultados referentes a adsorção da água ao cluster mostram que o átomo de hidrogênio adsorve preferencialmente sobre os átomos de oxigênio. Apesar disso, foi possível constatar a viabilidade da migração do átomo de hidrogênio adsorvido sobre o oxigênio do cluster para o átomo de ferro vizinho.

A ocorrência da migração do hidrogênio é um aspecto interessante, visto que o acontecimento deste fenômeno eleva o número de rotas alternativas para a obtenção do hidrogênio molecular.

Na sequência, foi investigada a combinação dos átomos de hidrogênio para o caso em que um deles está adsorvido sobre o oxigênio do cluster e o outro átomo de hidrogênio está adsorvido sobre o átomo de ferro.

As geometrias de estados de equilíbrio de reagente, intermediário e produto relacionadas ao processo de dessorção da molécula de hidrogênio estão apresentadas na Figura 4.4. Os valores de energia absoluta referente a estes sistemas se encontram na Tabela 4.7.

Tabela 4.7– Energias absolutas das geometrias de equilíbrio de reagente, intermediário e produto referentes à etapa de dessorção de H_2 .

Sistema	E (hartree)
R	-1478,32979
I	-1478,18739
P	-1478,18199

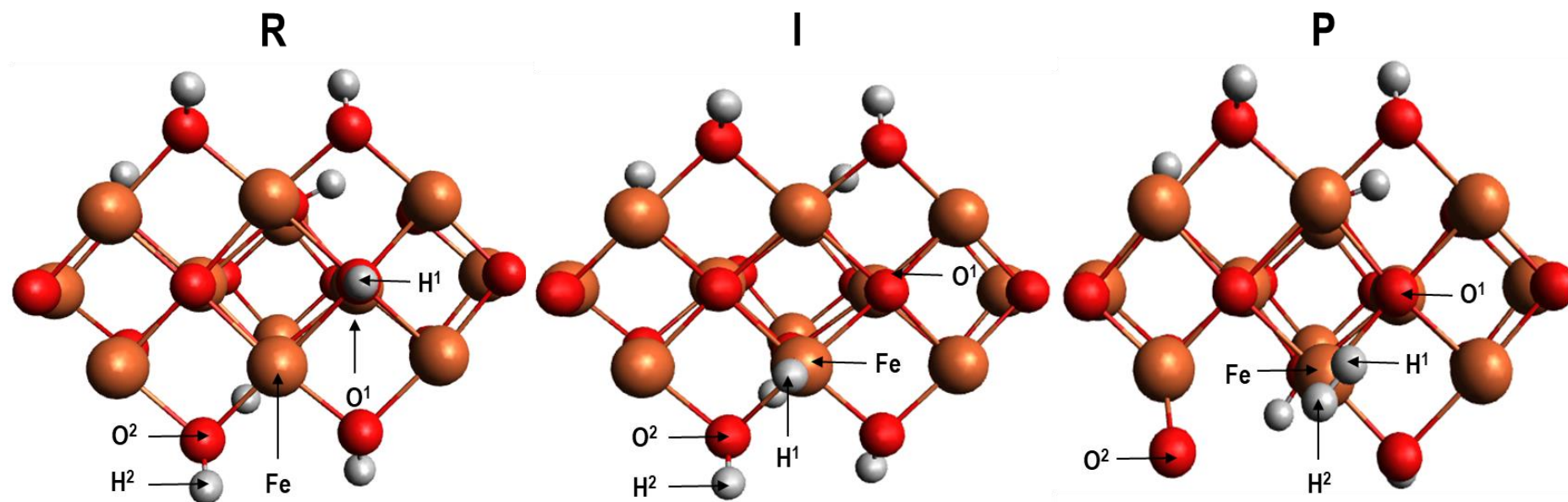


Figura 4.4 – Vista superior das estruturas do reagente (R), intermediário (I) e produto (P) referentes ao processo de dessorção de H_2 .

Os principais parâmetros de ligação associados à etapa de dessorção da molécula de hidrogênio estão presentes na Tabela 4.8.

Tabela 4.8– Principais parâmetros de ligação associados à etapa de dessorção da molécula de hidrogênio.

Distância (Å)	R	I	P
H ¹ -O ¹	0,97	2,87	2,44
H ¹ -Fe	2,56	1,5	1,96
H ¹ -H ²	4,67	2,75	0,75
H ² -O ²	0,96	0,96	3,11
O ² -Fe	1,95	1,98	3,03

A investigação do processo de dessorção da molécula de hidrogênio mostrou que uma das rotas possíveis para a ocorrência deste fenômeno é através da formação de uma estrutura intermediária na qual se observa um átomo de hidrogênio adsorvido sobre um átomo de ferro do cluster. Na estrutura do reagente, os dois átomos de hidrogênio que virão a se combinar para a formação do hidrogênio molecular estão consideravelmente afastados (há cerca de 4,67Å entre estes átomos). Após a ocorrência do fenômeno de migração, o átomo de H¹ passa então a estar adsorvido sobre o átomo de Fe, distando agora apenas 2,75Å do átomo H².

Quanto a estrutura otimizada do produto, além da constatação da formação do H₂, chama atenção o fato de ter ocorrido a cisão da ligação entre oxigênio e o ferro. A quebra desta ligação não é interessante uma vez que este resultado se afasta da estrutura do cluster da magnetita Fe₁₂O₁₆ (Figura 3.5), cuja obtenção seria um dos objetivos da pesquisa. A quebra desta ligação pode estar atrelada à restrição de spin inerente à abordagem adotada nesta análise.

4.2 DESCRIÇÃO DE ORBITAIS KOHN-SHAM DE SPIN NÃO RESTRITO

4.2.1 Avaliação dos Funcionais

Para o tratamento de spin não restrito, com o intuito de obter informações sobre o desempenho de vários funcionais frente aos clusters de óxido de ferro, foram obtidos valores de energia em função do estado eletrônico de spin para o cluster Fe₁₂O₁₂, utilizando os funcionais de troca e correlação B3LYP, BP86, PBE e BPW91 com a função de base LAV2P**.

Os clusters estudados nesta dissertação possuem um número par de elétrons, assim, os estados eletrônicos considerados para as diferentes multiplicidades de spin foram: 3, 5 e 7 (M= 2S+1, onde S é a soma do número quântico de spin de todos os elétrons do sistema).

A Tabela 4.9 apresenta os valores de energia absoluta em função do estado eletrônico de spin para o cluster Fe₁₂O₁₂.

Tabela 4.9 – Energias absolutas em função da multiplicidade de spin $M = 2S+1$ obtidas a partir de distintos funcionais para o cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$.

Funcional	E (hartree)		
	M=2S+1		
	3	5	7
B3LYP	-1172,8897	-1172,9624	-1172,9451
BP86	-1175,8309	-1175,8254	-
PBE	-1174,2027	-1174,4037	-1174,3776
BPW91	-1175,4082	-1175,6369	-1175,4856

*O traço indica que o cálculo não atingiu a convergência.

Segundo os dados apresentados na Tabela 4.9, os funcionais B3LYP, PBE e BPW91 concordaram que estado eletrônico de spin de menor energia, dentre estes avaliados, é o quinteto. Em contrapartida, o funcional BP86 divergiu destes resultados, apontando como tripleto o estado eletrônico de mais baixa energia.

É importante relatar que foi constatada altos valores para a contaminação de spin nos resultados apresentados na Tabela 4.9. Como explicado no item 2.4 desta dissertação, o desvio entre os valores de $\langle S^2 \rangle_{\text{UHF}}$ e $\langle S^2 \rangle_{\text{Exata}}$ é comumente utilizado como identificação da contaminação de spin em uma função de onda não restrita. A Tabela 4.10 apresenta informações sobre a contaminação de spin observada nestes cálculos.

Tabela 4.10 – Informações sobre a contaminação de spin constatada nos cálculos utilizando tratamento de spin não restrito.

Funcional	M=2S+1					
	3		5		7	
	$\langle S^2 \rangle_{\text{EXATA}}$	$\langle S^2 \rangle_{\text{UHF}}$	$\langle S^2 \rangle_{\text{EXATA}}$	$\langle S^2 \rangle_{\text{UHF}}$	$\langle S^2 \rangle_{\text{EXATA}}$	$\langle S^2 \rangle_{\text{UHF}}$
B3LYP	2	21,933	6	25,948	12	32,961
BP86	2	24,648	6	28,052	12	-
PBE	2	24,185	6	27,867	12	32,361
BPW91	2	25,070	6	28,040	12	32,363

*O traço indica que o cálculo não atingiu a convergência.

É interessante observar que conforme a multiplicidade do sistema aumenta, também ocorre um aumento da contaminação de spin em valores absolutos, porém a distância do correspondente valor exato diminui. Isto pode indicar que, possivelmente, uma solução para minimizar as incertezas sistemáticas associadas à contaminação de spin seria a investigação do sistema em elevados estados eletrônicos de spin. Este fenômeno é evidenciado na Figura 4.5.

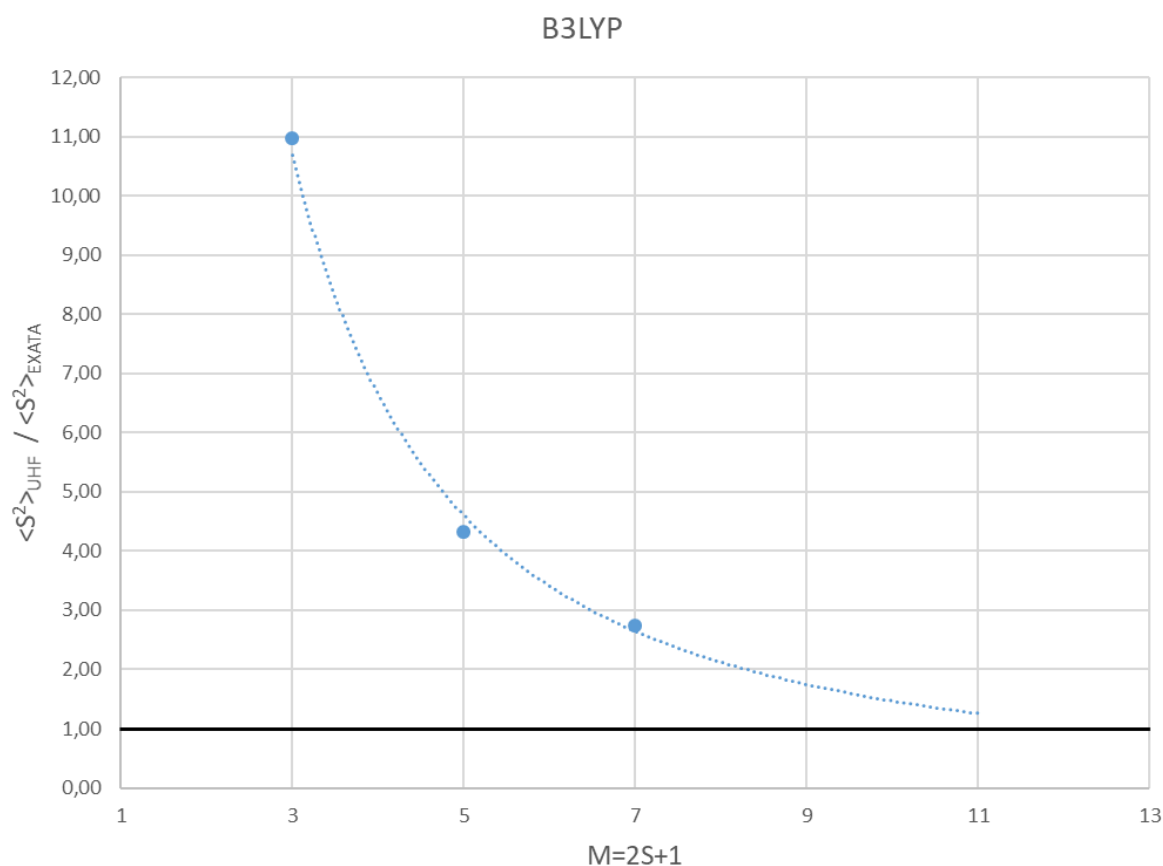


Figura 4.5 – Razão entre $\langle S^2 \rangle_{\text{UHF}}$ e $\langle S^2 \rangle_{\text{EXATA}}$ para diversos valores de multiplicidade de spin ao se utilizar B3LYP como funcional. Este comportamento também é observado em todos os outros funcionais avaliados.

Problemas de contaminação de spin ao se trabalhar com sistemas de óxido de ferro têm sido reportados na literatura nos últimos anos. Na tentativa de eliminar completamente a contaminação de spin, Ermakov *et al.*, (2012) modelaram um cluster de magnetita (de dimensão mínima - Fe_3O_4) por meio da metodologia ROHF, no entanto, em todas as tentativas o procedimento de autoconsistência não convergiu. Todas as tentativas dos autores falharam na obtenção da solução autoconsistente, seja alterando a geometria inicial e o Hamiltoniano de partida, ou ainda pela redução do conjunto de base empregado para um de base mínima. Este resultado pode indicar que o tratamento de spin restrito não se mostrou suficientemente flexível e, portanto, é uma aproximação pobre para a simulação do cluster de magnetita.

Com o objetivo de definir quais dentre os funcionais testados seriam empregados na descrição da reação química em estudo, foram comparadas as diferenças de energia entre os estados eletrônicos de spin para cada funcional, através da Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Energias Relativas e informações sobre a contaminação de spin para os cálculos utilizando tratamento de spin não restrito.

Tratamento de spin nos resultados:							
Funcional	M=2S+1						E _{ref} (kcal/mol)
	3		5		7		
	Energia	<S ² >	Energia	<S ² >	Energia	<S ² >	
B3LYP	45,670	21,933	0	25,948	10,856	32,961	-736045,661
BP86	0	24,648	3,426	28,948	-	-	-737845,629
PBE	126,167	24,185	0	27,867	16,397	32,361	-736950,078
BPW91	143,543	25,070	0	28,040	94,923	32,363	-737723,917

*O traço indica que o cálculo não atingiu a autoconsistência. (1hartree=627,51 kcal/mol)

Trabalhos recentes têm atestado a qualidade dos resultados apresentados pelo funcional BPW91 em clusters de FeO (GUTSEV *et al.*, 2013; GUTSEV *et al.*, 2017), e isto nos sugere este funcional, como aquele talvez mais adequado para tratar estes sistemas.

Adicionalmente, as informações presentes na Tabela 4.11 evidenciam que o funcional BPW91 apresentou maior distinção em energia entre os estados eletrônicos de spin, sem manifestar valores mais elevados de <S²>.

Devido a estes fatos, buscou-se a realização da modelagem da reação de oxidação do cluster Fe₁₂O₁₂ por meio deste funcional.

4.2.2 Adsorção de Água

A partir do tratamento de spin não restrito, foram obtidas as geometrias de equilíbrio para os três sítios não equivalentes descritos no item 3.2, considerando multiplicidades de spin iguais a 3 e 5. Nestes cálculos foram tomados como ponto de partida as geometrias otimizadas dos sistemas de multiplicidade de spin igual a 1. Como pode ser observado na Figura 4.6, enquanto o sítio 1 apresentou estrutura próxima daquela observada nos clusters de estado eletrônico singleto, os sítios 2 e 3 manifestaram consideráveis deformações de modo a perder completamente a estrutura característica do sólido. Devido a este fato, nas análises seguintes que abordam a etapa de adsorção de água ao cluster, foi considerado apenas a rota expressa pelo sítio 1.

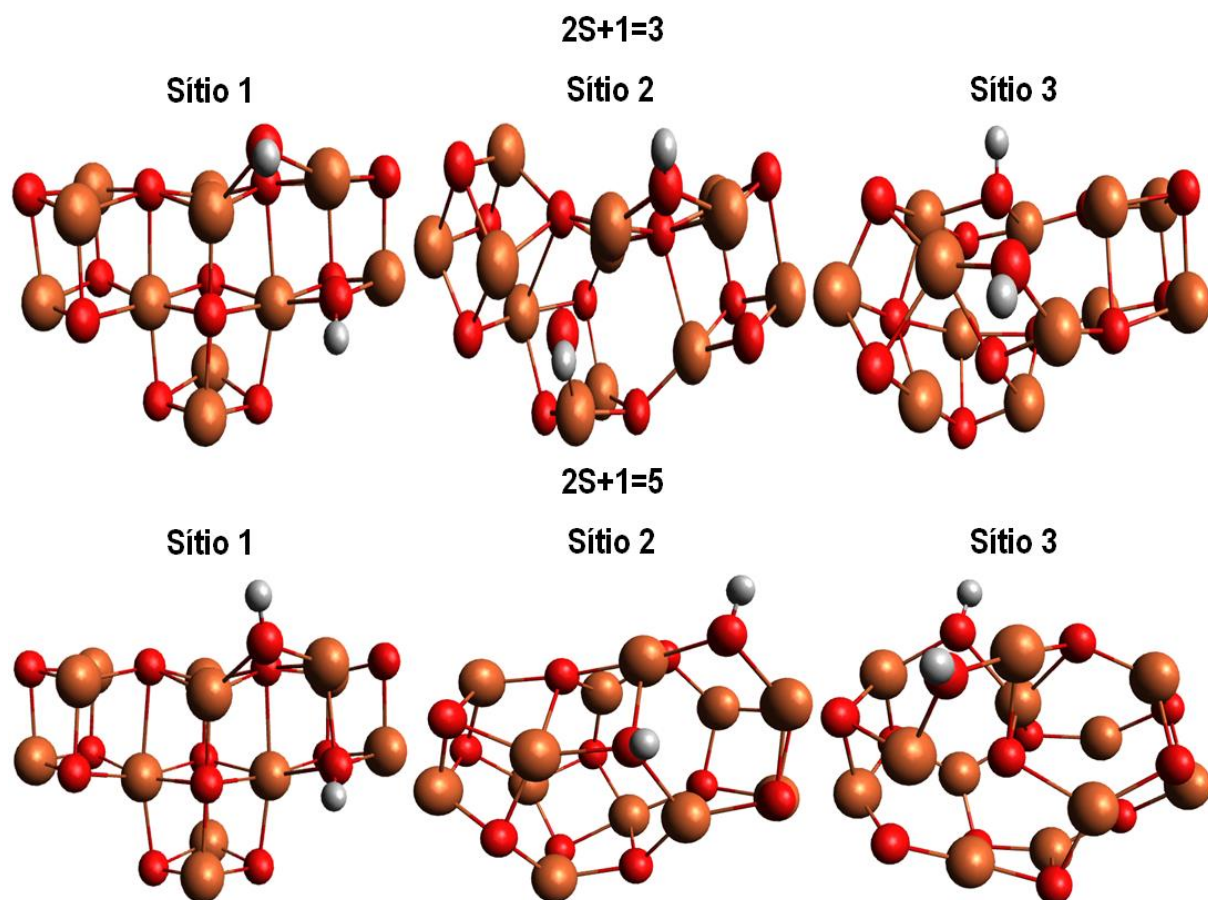


Figura 4.6 – Geometrias de equilíbrio para os três sítios não equivalentes de adsorção da água considerando multiplicidades de spin iguais a 3 e 5.

Assim como feito na abordagem de spin restrito, executou-se a quimissorção de quatro moléculas de água para atender a estequiometria da reação em estudo. Contudo, desta vez buscou-se averiguar os estados eletrônicos mais estáveis à medida que se processa a adsorção das moléculas de água ao cluster da wustita. A Figura 4.7 ilustra as geometrias otimizadas dos sistemas que apresentaram mais baixa energia à medida que as moléculas de água são adsorvidas no cluster.

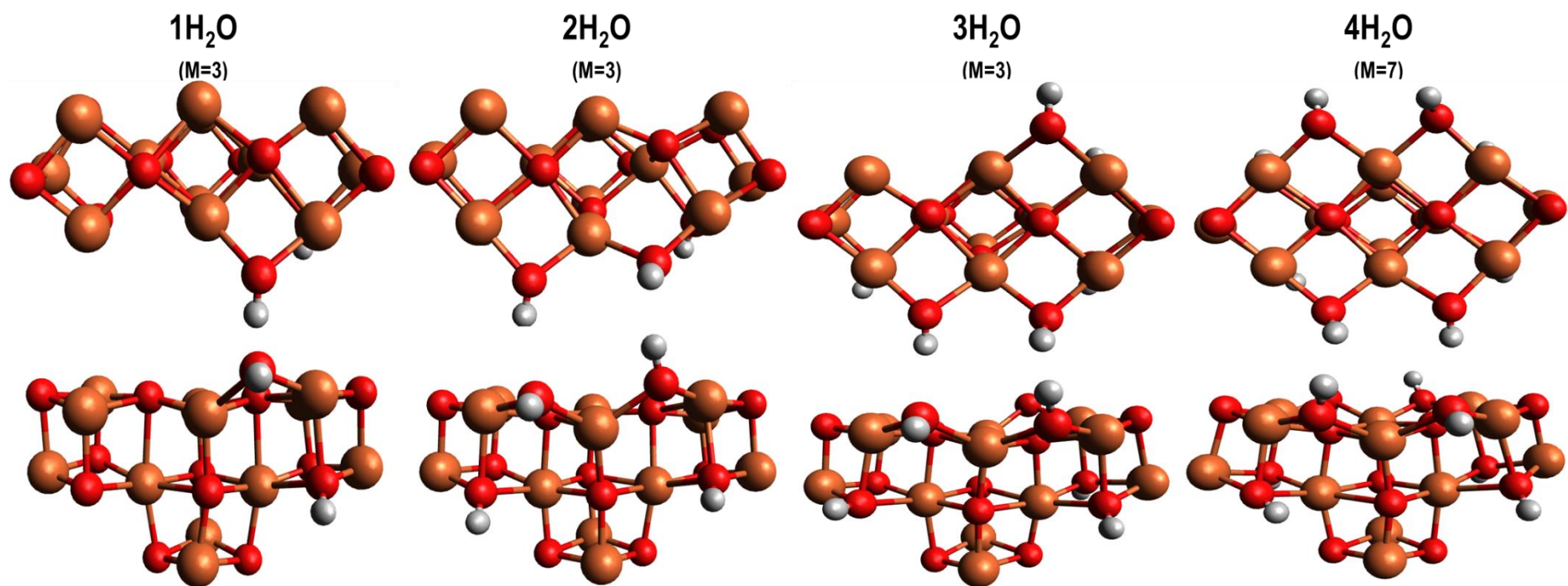


Figura 4.7 – Vistas superior e frontal das estruturas otimizadas referentes aos estados eletrônicos de spin que apresentaram energia mais favorável conforme é adsorvido água ao sistema.

A Tabela 4.12 apresenta valores de energia absoluta em função do estado eletrônico de spin conforme é promovida a quimissorção de quatro moléculas de água ao cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$.

Tabela 4.12 – Energias absolutas em função do estado eletrônico conforme é adsorvido água ao cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$.

M=2S+1	E (hartree)				
	FeO	1H ₂ O	2H ₂ O	3H ₂ O	4H ₂ O
1	-1175,6579	-	-1328,5065	-1404,9907	-
3	-1175,3049	-1252,1422	-1328,6068	-1405,1162	-1481,5608
5	-1175,4362	-1251,9175	-1328,5584	-1405,0801	-1481,5453
7	-1175,4917	-1252,1366	-1328,5409	-1405,0308	-1481,5810

*O traço indica que o cálculo não atingiu a autoconsistência.

Os resultados presentes na Tabela 4.12 mostram que o estado eletrônico de mais baixa energia varia conforme é promovida a adsorção de água ao sistema. Enquanto o cluster de óxido de ferro apresentou o estado eletrônico de spin singleto como o mais estável, após a adsorção de uma, duas e três moléculas de água o que se percebe é o estado tripleto como sendo o de mais baixa energia. Após a adsorção da quarta molécula de água o estado eletrônico de spin septeto passa a apresentar a energia mais baixa.

É interessante observar que conforme o sistema aumenta, a diferença de energia entre os estados de distintas multiplicidades diminui, dificultando cada vez mais a identificação do estado eletrônico mais estável. Este resultado pode ser melhor observado na Figura 4.8.

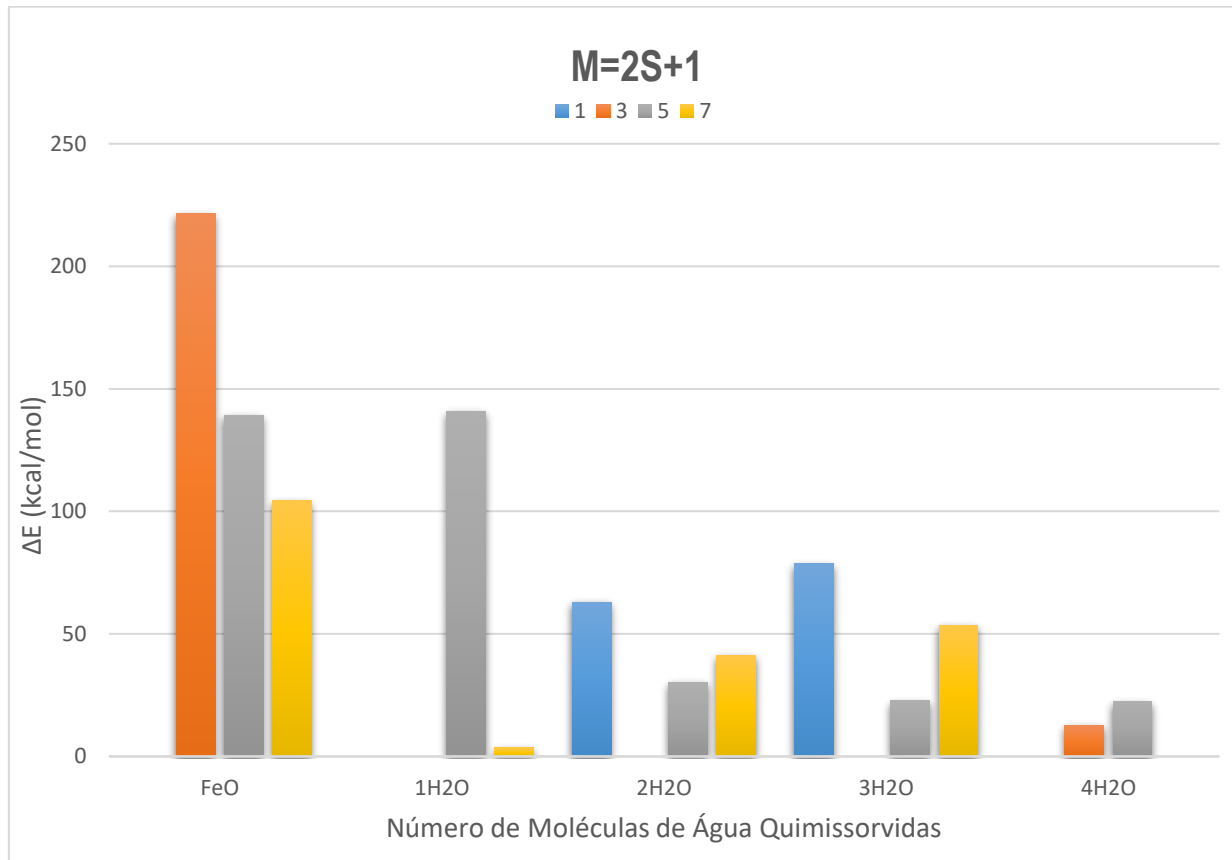


Figura 4.8 – Energia Relativa para o cluster de FeO com até 4 moléculas de água quimissorvidas em multiplicidades distintas.

Assim como realizado para o tratamento de spin restrito, convém uma avaliação da entalpia de reação para o processo quimissorativo das moléculas de água no cluster da wustita. Nesta análise foram considerados os sistemas que apresentaram energia mais estável dentre as multiplicidades de spin investigadas.

A Tabela 4.13 apresenta resultados de entalpia de adsorção para o processo quimissorativo das moléculas de água, obtidos através da Equação (22). Os resultados advindos da abordagem não restrita também são apresentados para fins de comparação.

Tabela 4.13 – Entalpia de adsorção para o processo quimissorativo das moléculas de água no cluster da wustita obtidos a partir do tratamento de spin restrito e do não restrito.

	ΔH (kcal/mol)			
	1H ₂ O	2H ₂ O	3H ₂ O	4H ₂ O
Restrito	-261,70166	-57,993136	-59,646527	-36,365227
Não Restrito	-46,786034	-34,465224	-62,286864	-34,892814

Dentre os dados apresentados na Tabela 4.13, chama atenção a diferença entre os resultados referentes à adsorção de uma molécula de água no cluster Fe₁₂O₁₂ pelas duas abordagens. Este resultado exprime muito bem a importância da consideração de outras multiplicidades de spin e da abordagem não restrita no sistema em estudo, uma vez que através desta abordagem foi possível a obtenção de resultados consideravelmente mais coerentes em relação àqueles apresentados na literatura. Em outras palavras, o que se observa é que de um modo geral, os valores encontrados pela abordagem não restrita se aproximaram mais dos -31,788 kcal/mol encontrados por Dementyev, *et. al.*, 2015 para a quimissorção de uma molécula de água num óxido de ferro.

Novamente, buscou-se acompanhar a conversão dos sítios Fe-octaédricos em Fe-tetraédricos no decorrer da reação de oxidação do processo de reforma em loop químico. Sendo assim, foram comparadas as geometrias dos clusters que apresentaram a energia mais baixa dentre os estados de distintas multiplicidades avaliados, isto é: singleto (M=1) para o sistema Fe₁₂O₁₂, septeto (M=7) para Fe₁₂O₁₂+4H₂O e tripleto (M=3) para Fe₁₂O₁₆. As vistas superior e frontal das estruturas otimizadas destes sistemas são apresentadas na Figura 4.9.

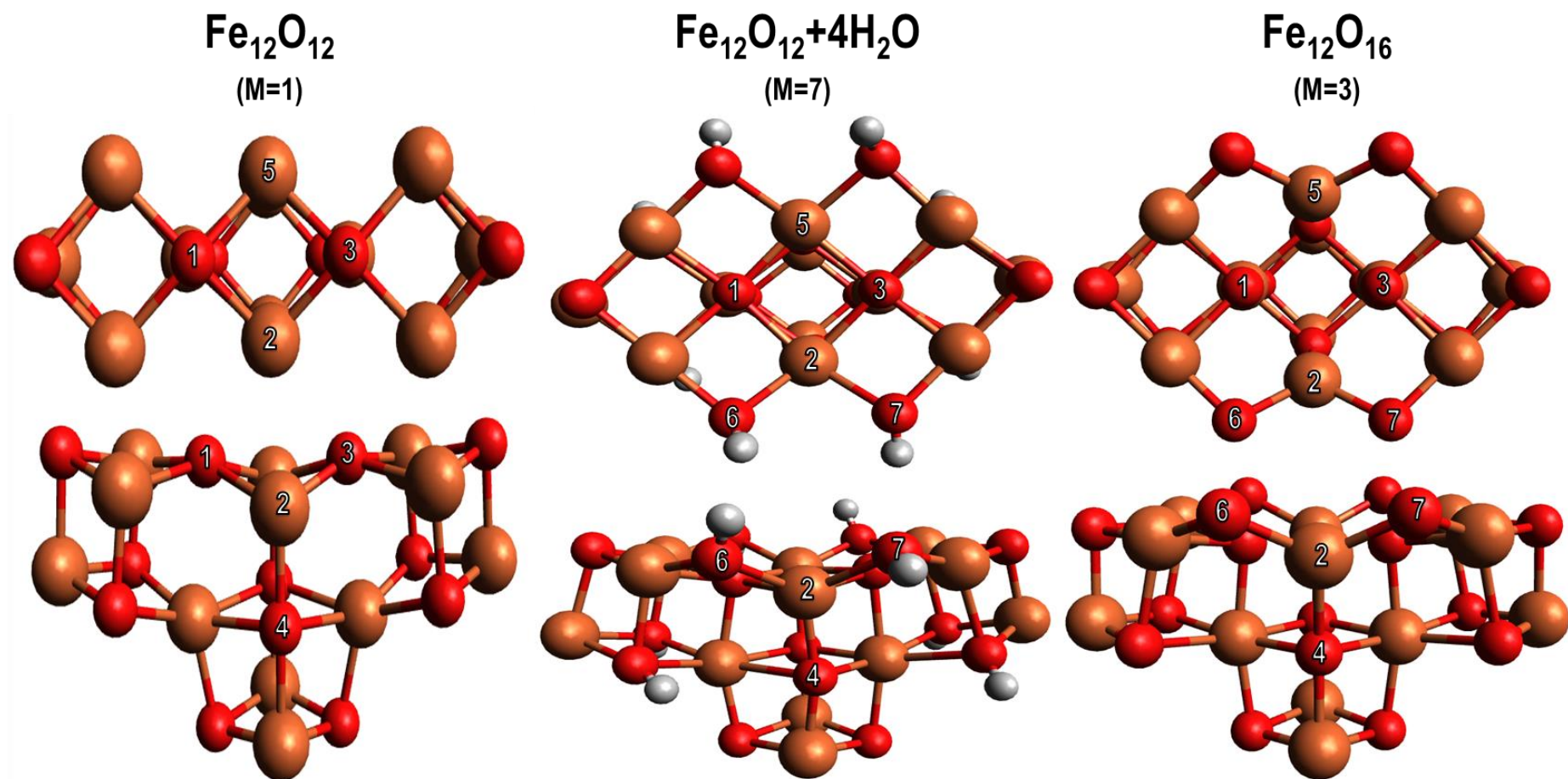


Figura 4.9 – Vistas superior e frontal das estruturas otimizadas dos clusters $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$ (M=1), $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12} + 4\text{H}_2\text{O}$ (M=7), $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ (M=3).

As Tabelas 4.14 e 4.15 contêm informações sobre os principais parâmetros de distância de ligação e ângulos entre os átomos para os sistemas mostrados na Figura 4.9. Assim como feito na abordagem de função de onda restrita, foi adotado como critério de avaliação o desvio relativo tomando-se como referência os dados oriundos do cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$. Estes dados percentuais estão apresentados entre parênteses.

Tabela 4.14 – Dados de comprimento referentes às principais ligações dos sistemas $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$ (M=1), $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}+4\text{H}_2\text{O}$ (M=5), $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ (M=3).

	Comprimento de Ligação (Å)		
	$\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$	$\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}+4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$
1-2	2,12 (15,20%)	2,24 (10,40%)	2,5
2-3	2,12 (15,20%)	2,24 (10,40%)	2,5
2-4	1,96 (4,39%)	2,00 (2,44%)	2,05
2-6	-	2,14 (12,04%)	1,91
2-7	-	2,20 (15,18%)	1,91

Tabela 4.15 – Informações sobre os principais ângulos entre os átomos dos sistemas $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}+4\text{H}_2\text{O}$ (M=5) e $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ (M=3).

	Ângulos entre os Átomos (°)	
	$\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}+4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$
6-2-4	120,8 (0,08%)	120,7
4-2-7	112,9 (6,46%)	120,7
6-2-7	93,7 (15,43%)	110,8

Os resultados da Figura 4.9, junto aos dados das Tabelas 4.14 e 4.15 indicam que o cluster da wustita, após a adsorção das quatro moléculas de água, passou a apresentar parâmetros mais próximos daqueles observados no cluster da magnetita. É esperado que após o processo de dessorção das quatro moléculas de hidrogênio estes parâmetros apresentem diferenças ainda menores.

Vale a pena ressaltar que os valores de desvio relativo percentual encontrados nesta análise se mostraram consideravelmente inferiores aos obtidos quando adotado a abordagem restrita, o que corrobora com a hipótese de o tratamento não restrito ser mais adequado para a descrição da reação em estudo.

4.3 AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES QUE COMPÕEM O PROCESSO DE REFORMA EM LOOP QUÍMICO A PARTIR DE DADOS TABELADOS

Neste tópico, propõe-se uma análise termodinâmica das reações que compõem o processo de reforma em loop químico, a partir de dados experimentais, com a finalidade de estabelecer uma referência termodinâmica para o modelo de cluster empregado, isto é, procura-se uma verificação do quão bem um cluster $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$ seja capaz de reproduzir FeO .

Assim sendo, buscou-se a obtenção da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) para cada uma das etapas do processo oxi-redutivo como meio de avaliar a espontaneidade destas reações. A variação da energia livre de Gibbs foi calculada segundo a Equação (23).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (23)$$

Sendo ΔH a variação de entalpia da reação; ΔS a variação de entropia da reação; e T a temperatura em que a reação se processa. Foram obtidos os valores de ΔG para as temperaturas $T_1 = 25^\circ\text{C}$ (298K) e $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ (1273K).

Numa reação química a variação do valor de qualquer função de estado depende somente dos estados final e inicial. Sendo assim:

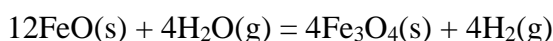
$$\Delta H_{\text{reação}} = \sum \Delta H(\text{produtos}) - \sum \Delta H(\text{reagentes}) \quad (24)$$

e

$$\Delta S_{\text{reação}} = \sum S(\text{produtos}) - \sum S(\text{reagentes}) \quad (25)$$

Os dados experimentais empregados nesta análise podem ser encontrados em NIST – JANAF Thermochemical Tables (CHASE, 1998). Na seção ANEXO estão presentes os principais parâmetros termodinâmicos relacionados às espécies químicas envolvidas nas reações em estudo.

A reação de oxidação do processo de reforma em loop químico é:



A 298K, os valores de ΔH_{298}° para FeO(s), H₂O(g), 4Fe₃O₄(s) e H₂(g) são -272,04; -241,83; -1120,89; e 0 kJ/mol, respectivamente. Portanto, usando a Equação (24):

$$\Delta H_{\text{reação}} = 4(-1120,89) + 4(0) - 12(-272,04) - 4(241,83) = -251,76 \text{ kJ/mol}$$

A 298K, os valores de S_{298}° para FeO(s), H₂O(g), 4Fe₃O₄(s) e H₂(g) são 60,75; 188,83; 145,25; e 130,68 J/mol K, respectivamente. Logo, usando a Equação (25), obtemos:

$$\Delta S_{\text{reação}} = 4(145,25) + 4(130,68) - 12(60,75) - 4(188,83) = -380,60 \text{ J/mol K}$$

Uma vez obtidos estes valores de $\Delta H_{\text{reação}}$ e $\Delta S_{\text{reação}}$, o valor de ΔG pode ser calculado ao se empregar a Equação (23):

$$\Delta G_{298}^\circ = -251,76 - 298(-0,3806) = \mathbf{-138,28 \text{ kJ/mol}}$$

A 1273K, os valores de ΔH_{1273}° para FeO(s), H₂O(g), 4Fe₃O₄(s) e H₂(g) são -216,74; -204,10; -918,44; e 29,08 kJ/mol, respectivamente. Sendo assim:

$$\Delta H_{\text{reação}} = 4(-918,44) + 4(29,08) - 12(-216,74) - 4(-204,10) = -140,23 \text{ kJ/mol}$$

A 1273K, os valores de S_{1273}° para FeO(s), H₂O(g), 4Fe₃O₄(s) e H₂(g) são 141,06; 243,09; 436,57; e 173,63 J/mol K, respectivamente. Logo:

$$\Delta S_{\text{reação}} = 4(436,57) + 4(173,63) - 12(141,06) - 4(243,09) = -224,30 \text{ J/mol K}$$

e

$$\Delta G_{1273}^0 = -140,23 - 1273(-0,2243) = +145,33 \text{ kJ/mol}$$

A reação de redução do processo de reforma em loop químico é:



A 298K, os valores de ΔH_{298}^0 para $\text{CH}_4(\text{g})$ e $\text{CO}(\text{g})$ são -74,87 e -110,53 kJ/mol, respectivamente. Então:

$$\Delta H_{\text{reação}} = 12(-272,04) + 4(-110,53) + 8(0) - 4(-1120,89) - 4(-74,87) = +1076,44 \text{ kJ/mol}$$

A 298K, os valores de S_{298}^0 para $\text{CH}_4(\text{g})$ e $\text{CO}(\text{g})$ são 186,25 e 197,66 J/mol K, respectivamente. Logo:

$$\Delta S_{\text{reação}} = 12(60,75) + 4(197,66) + 8(130,68) - 4(145,25) - 4(186,25) = +1239,05 \text{ J/mol K}$$

e

$$\Delta G_{298}^0 = 1076,44 - 298(1,239) = +707,01 \text{ kJ/mol}$$

A 1273K, os valores de ΔH_{1273}^0 para $\text{CH}_4(\text{g})$ e $\text{CO}(\text{g})$ são -15,75 e -79,59 kJ/mol, respectivamente. Assim:

$$\Delta H_{\text{reação}} = 12(-216,74) + 4(-79,59) + 8(29,08) - 4(-918,44) - 4(-15,75) = +1050,19 \text{ kJ/mol}$$

A 1273K, os valores de S_{1273}^0 para $\text{CH}_4(\text{g})$ e $\text{CO}(\text{g})$ são 266,02 e 242,71 J/mol K, respectivamente. Portanto:

$$\Delta S_{\text{reação}} = 12(141,06) + 4(242,71) + 8(173,63) - 4(436,57) - 4(266,02) = +1242,31 \text{ J/mol K}$$

e

$$\Delta G_{1273}^0 = 1050,19 - 1273(1,242) = -531,45 \text{ kJ/mol}$$

A Tabela 4.16 apresenta um resumo dos principais valores encontrados.

Tabela 4.16 – Valores de ΔG calculados para as reações que compõem o processo de reforma em loop químico.

ΔG (kJ/mol)			
T (K)	$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$	Total
298	-138,28	707,01	568,73
1273	145,33	-531,45	-386,12

Estes cálculos apontam que a reação da etapa de redução do óxido não ocorre na temperatura ambiente, e aquela de oxidação não ocorre na temperatura de 1000°C. Entretanto, considerando as duas etapas, o processo global torna-se espontâneo ($\Delta G < 0$) em temperaturas elevadas como 1000°C. Resultado este reforçado pelo diagrama de fases exposto na Figura 3.3.

Esta análise termodinâmica leva-nos ao questionamento se estas etapas de oxi-redução, proposta em diversas publicações (MOGHTADERI & DOROODCHI, 2012; BHAVSAR *et al.*, 2014), realmente traduzem o que ocorre no sistema reacional, principalmente porque CADA etapa é vista ocorrer independentemente em reatores distintos, estando, portanto, associada a um processo necessariamente espontâneo.

Este resultado pode, talvez, evidenciar a importância da nano-estruturação neste processo. Segundo Roduner (2006), diversas propriedades físicas e químicas que geralmente não variam com o tamanho do sistema para grandes quantidades de matéria, passam a se mostrar dependentes desta variável uma vez que suas partículas atingem dimensão inferior a 100nm.

O autor esclarece que um átomo na superfície de uma pequena partícula de catalisador tem propriedades bem diferentes daquelas do mesmo átomo na superfície de uma partícula grande. Este fenômeno é atribuído a dois fatores: ao efeito de superfície e ao confinamento quântico. O efeito de superfície reflete que a estabilização de um átomo em um ambiente, seja ele sólido ou líquido, é dimensionada com o número de vizinhos com os quais ele pode fazer ligações. O efeito do confinamento quântico é aplicável a materiais condutores (metálicos) ou semicondutores. Em tamanhos suficientemente pequenos, este efeito acarreta em estados de energia discretos (quantizados), assim como é observado em átomos e moléculas.

A partir dos valores de ΔG obtidos para cada etapa da oxi-redução, a tentativa de validação do modelo proposto, em que se aproxima 12FeO por $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$ e $4\text{Fe}_3\text{O}_4$ por $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$, ganha mais relevância e necessidade.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente dissertação teve como intuito a investigação teórica da reação de oxidação do processo de reforma em loop químico por meio da teoria do funcional de densidade. Para isto, decidiu-se empregar a abordagem de cluster químico. Os cálculos quanto-mecânicos das estruturas dos cluster foram realizados tanto pela descrição de orbitais Kohn-Sham de spin restrito (para multiplicidade de spin igual a 1), quanto pela de orbitais Kohn-Sham de spin não restrito.

As análises discutidas neste trabalho mostram que a reação de oxidação do processo de reforma em loop químico se processa em pelo menos duas etapas. Inicialmente, verifica-se a adsorção dissociativa da água sobre o carreador de oxigênio. Na sequência, foi observado a combinação dos átomos de hidrogênio para formação da molécula de H_2 .

Quanto a etapa de adsorção da água, constatou-se que esta adsorve dissociativamente sobre o cluster, numa conformação onde o grupo hidroxila proveniente da água está posicionado em ponte, entre os átomos de ferro do óxido, enquanto que o átomo de hidrogênio remanescente permanece adsorvido sobre um átomo de oxigênio do cluster.

Em nosso estudo, foi observado a presença de três sítios não equivalentes para adsorção da molécula de água no cluster da wustita. Através de cálculos de energia de adsorção foi possível concluir que um dos sítios expressa a rota de adsorção mais favorável.

Na investigação da etapa de dessorção de H_2 , foi possível constatar a viabilidade da migração do átomo de hidrogênio adsorvido sobre o oxigênio do cluster para o átomo de ferro vizinho. A ocorrência da migração do hidrogênio é um aspecto significativo, visto que o acontecimento deste fenômeno eleva o número de rotas alternativas para a obtenção do hidrogênio molecular.

As entalpias de reação para o processo quimissorativo de quatro moléculas de água no cluster da wustita foram calculadas. Esta avaliação apresentou resultados interessantes uma vez que evidenciou a importância da consideração de várias multiplicidades de spin e da abordagem de spin não restrito no sistema em estudo, já que através desta abordagem foi possível a obtenção de resultados consideravelmente mais coerentes em relação àqueles experimentais apresentados na literatura.

Com o intuito de acompanhar a conversão dos sítios Fe-octaédricos em Fe-tetraédricos no decorrer da reação de oxidação do processo de reforma em loop químico, foi realizada uma comparação das geometrias otimizadas dos clusters $Fe_{12}O_{12}$, $Fe_{12}O_{12}+4H_2O$ e $Fe_{12}O_{16}$. Novamente, o que se constatou é que a descrição de spin não restrito apresentou resultados mais interessantes, o que corrobora com a hipótese de o tratamento não restrito ser mais adequado para a descrição da reação em estudo.

Buscou-se ainda realizar uma avaliação termodinâmica do sistema reacional com a finalidade de estabelecer uma referência termodinâmica para o modelo de cluster empregado. Esta análise proporcionou um resultado inesperado visto que a reação de oxidação se mostrou não espontânea a temperatura de $1000^{\circ}C$, o que leva ao questionamento se esta reação de oxidação, proposta em diversas publicações, realmente traduz o que ocorre. Este resultado pode, talvez, estar atrelado a não consideração das alterações de características dos sólidos ocasionadas pela nano-estruturação.

Para continuidade do trabalho, propõe-se análise da etapa de dessorção de hidrogênio, desta vez descrevendo o processo através da abordagem não restrita.

Além disso, seria interessante investigar metodologias capazes de obter estados de transição em reações que ocorrem o cruzamento intersistema, para que assim seja obtida uma descrição mais detalhada do mecanismo da reação.

Por fim, propõe-se a modelagem deste sistema reacional a 1000°C, com o intuito de obter informações acerca do ΔG da reação e saber o quão bem este modelo de cluster consegue representar as características advindas da nano-estruturação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAD, A.; ADÁNEZ, J. GARCÍA-LABIANO, F.; DIEGO, L. F.; GAYÁN, P.; CELAYA, J. **Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion.** Chemical Engineering Science, 2007, pp 533-549.

ADANEZ, J.; ABAD, A.; GARCÍA-LABIANO, F.; GAYAN, P.; DIEGO, L. F. **Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies.** Progress in Energy and Combustion Science, 2012, pp 215-282.

AREAM – Agência Regional da Energia e Ambiente da Região Autônoma da Madeira. **A economia do hidrogênio.** 2006. http://aream.pt/files/2016/05/Brochura_hidrogenio.pdf [Acessado em 02/05/2018].

ATKINS, P.; OVERTON, T. ROURKE, J.; WLLWE, M.; ARMSTRONG, F.; HAGERMAN, M. **Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry.** Fifth Edition. W. H. Freeman and Company New York, 2010.

BADOCH, M. T. G. **Projeto de reator, síntese de (nano)catalisador óxido de ferro e decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio.** Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Paraná, 2015.

BAEK, J. I.; KIM, J. W.; LEE, J. B.; EOM, T. H.; RYU, J.; RYU, C. K.; YI, J. **Effects of support on the performance of NiO-based oxygen carriers.** Oil & Science and Thechnology, 2011, pp 223-234.

BALL, D. W. **Físico-química.** Vol.1. São Paulo, SP: Thomson, 2005.

BALUCANI, N.; LEONORI, F.; CASAVEVECCHIA, P.; FU, B.; BOWMAN, J. M. **Crossed Molecular beams and quasiclassical trajectory Surface hopping studies of the multichannel nonadiabatic O(3P) + ethylene reaction at high collision energy.** The Journal of Physical Chemistry, 2015, pp 12498-12511.

BHAVSAR, S.; NAJERA, M.; SOLUNKE, R.; VESSER, G. **Chemical looping: To combustion and beyond.** Catalysis Today, 2014, pp 96-105.

BOCHEVAROV, A. D.; HARDER, E.; HUGHES, T.F.; GREENWOOD, J.R.; D. A.; PHILIPP, D. M.; ZHANG, R. A. **Jaguar: A high-performance quantum chemistry software program with strengths in life and material sciences.** Int. J. Quantum Chem, 2013, pp 2110-2142.

BRAGG, W. H. **The structure of magnetite and the spinels.** Nature, 1915, pp 561.

BRAGG, W. H.; BRAGG W. L. **X-rays and crysal structure.** 3rd ed. G. Bell and Sons, 1918.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. **Fuel cells-fundamentals and applications.** Fuel Cells, 2001, pp 5-35.

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Hidrogênio energético no Brasil. Subsídios para políticas de competitividade: 2010 – 2025.** Série Documentos Técnicos Agosto 2010 N°

7.

https://www.cgee.org.br/documents/10195/734063/Hidrogenio_energetico_completo_22102010_9561.pdf/367532ec-43ca-4b4f-8162-acf8e5ad25dc?version=1.5 [Acessado em 02/05/2018].

CHASE, M. W., Jr. **NIST-JNAAF Thermochemical Tables, Fourth Edition**. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, pp1 – 1951.

CHENG, Z.; QIN, L.; GUO, M.; FAN, J. A.; XU, D.; FAN, L. **Methane adsorption and dissociation on iron oxide oxygen carriers: the role of oxygen vacancies**. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, pp 16423-16434.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry theories and models**. Second Edition. John Wiley & Sons Ltd, 2004.

DAHL, I. M.; BAKKEN, E.; LARRING, Y.; SPJELKAVIK, A. I.; HAKONSEN, S. F.; BLOM, R. **On the development of novel reactor concepts for chemical looping combustion**. Energy Procedia, 2009, pp 1513-1519.

DEMENTYEV, P.; DOSTERT, K.; IVARS-BARCELÓ F.; O'BRIEN C. P.; MIRABELLA, P.; SCHAUERMANN, S.; LI, X.; PAIER, J.; SAUER, J.; FREUND, H. **Water Interaction with iron oxides**. Angewandte Chemie International Edition, 2015, pp 13942-13946.

DIEGO, L. F.; GARCÍA-LAABIANO, F.; GAYÁN, P.; CELAYA, J.; PALACIOS, J. M., ADÁNEZ, J. **Operation of a 10kWth chemical-looping combustor during 200h with a Cu-O-Al₂O₃ oxygen carrier**. Fuel, 2007, pp 1036-1045.

DZIK, W. I.; BÖHMER, W.; BRUIN, B. **Multiple Spin-State Scenarios in Organometallic Reactivity**. Spin State in Biochemistry and Inorganic Chemistry, 2015, pp 103-129.

ERMAKOV, B. A.; YUROVA, I. V.; DAVYDOV, A. D.; KHORISHKO, LAR'KOV, A. P.; STANISLAVCHIK, K. V. **The structure of minimal magnetite cluster**. Russian Journal of General Chemistry, 2013, pp 1493-1500.

GARCÍA-LABIANO, F.; ADÁNEZ, J. DIEGO, L. F.; GAYÁN, P.; ABAD, A. **Effect of pressure on the behavior of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical-looping combustion**. Energy & Fuels, 2006, pp 26-33.

GARCÍA-LABIANO, F.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J. DIEGO, L. F. FORERO, C. **Solid waste management of chemical-looping combustion plant using Cu-based oxygen carriers**. Environ. Sci. Technol, 2007, pp 5882-5887.

GOODROW, A.; BELL, A. T.; HEAD-GORDON. Transition state-finding strategies for use with the growing string method. The Journal of Chemical Physics, 2009, pp 244108.

GRILLO, M. E.; FINNIS, M. W.; RANKE, W. Surface structure and water adsorption on Fe₃O₄, 111...: Spin-density functional theory and on-site Coulomb interactions. Physical Review B, 2008, pp 075407-1 – 075407-5.

GUTSEV, G. L.; WEATHERFORD, C. A.; JENA, P.; JOHNSON, E.; RAMACHANDRAN, B. R. **Competition between surface chemisorption and cage formation in $\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$ clusters.** Chemical Physics Letter, 213, pp 211-216.

GUTSEV, G. L.; BELAY, K. G.; GUTSEV, L. G.; RAMACHANDRAN, B. R. **Geometrical and magnetic structure of iron oxide clusters $(\text{FeO})_n$ for $n > 10$.** Computational Materials Science, 2017, pp 134-143.

HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y.; **An overview of hydrogen production technologies.** Catalysis Today, 2009, pp 244-260.

HOLLAUER, E. **Química Quântica.** Grupo Editorial Nacional LTC, 2007.

HOUSE, J. E. **Inorganic Chemistry.** Elsevier, 2008.

HUANG, L.; TANG, M.; FAN, M.; CHENG, H. **Density functional theory study on the reaction between hematite and methane during chemical looping process.** Applied Energy, 2015, pp 132-144.

HURST, S. **Production of hydrogen by steam-iron method.** Oil & soap, 1939, pp 29-35.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry.** Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

JERNDAL, E.; MATTISSON, T.; LYNGFELT, A. **Investigation of different $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ particles as oxygen carriers for chemical-looping combustion.** Energy & Fuels, 2009, pp 665-676.

JEZINI, V. S. **Síntese e caracterização de óxido de ferro e do compósito de ferro;óxido de grafeno reduzido para aplicação em supercapacitores.** Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal do Amazonas, 2015.

JONES, N. O.; REDDY, B. V.; RASOULI, F. **Structural growth in iron oxide clusters: Rings, towers, and hollow drums.** Physical Review B, 2005, pp 165411-165411-4.

JÚNIOR, J. H. N. **Contribuição do estudo de cinética de redução de briquetes auto-redutores.** Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2002.

KHANNA, S. M.; CASTLEMAN, A. W. **Quantum Phenomena in Clusters and Nanostructures.** Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.

LEE, J.; CHOI, S.; SONG, Y.; KIM, Y.; YANG, H. **Redox characteristics of various kinds of oxygen carriers for hydrogen fueled chemical-looping combustion.** J. Ind. Eng. Chem., 2005, pp 96-102.

LEION, H.; LYNGFELT, A.; MATTISSON, T. **Solid fuels in chemical-looping combustion using a NiO -based oxygen carrier.** Chemical Engineering Research and Design, 2009, pp 1543-1550.

LEITÃO, E. F. V. **Estudo Computacional da Não Conservação do Spin: Reação do Ferro Porfirina com Diferentes Ligantes Axiais e Reação de Haber-Weiss em Fase Gasosa.** Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba, 2017.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry.** Seventh Edition. Published by Pearson, 2014.

LUBE, F. **Energia do hidrogênio: mudanças paradigmáticas rumo à uma “economia verde” no Brasil.** Centro de Ciências Jurídicas e Econômicas – Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

LYKHIN, A. O.; KALIAKIN, D. S.; DEPOLO, G. E.; KUZUBOV, A. A.; VARGANOV, S. A. **Nonadiabatic transition state theory: Application to intersystem crossings in the active sites of metal-sulfur proteins.** International Journal of Quantum Chemistry, 2016, pp 750-761.

LYNGFELT, A.; LECKNER, B.; MATTISSON, T. **A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion.** Chemical Engineering Science, 2001, pp 3101-3113.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos.** Departamento de Química-Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

MENON, A. S.; RADOM, L. **Consequences of spin contamination in unrestricted calculations on open-shell species: Effect of Hartree-Fock and Moller-Plesset contribution in hybrid and double hybrid density functional theory approaches.** J. Phys. Chem, 2008, pp 13225-13230.

MIRABELLA, F.; ZAKI, E.; IVARS-BARCELÓ, F.; LI, X.; PAIER, J.; SAUER J.; SHAIKHUTDINOV, S.; FREUND, H. **Cooperative Formation of Long-Range Ordering in Water Ad-layers on Fe₃O₄(111) Surfaces.** Angewandte Chemie International Edition, 2018, pp 1409-1413.

MME – Ministério Das Minas e Energia. **Resenha Energética Brasileira. Ano de 2018.** Ano Base de 2017. <http://www.eletronuclear.gov.br/Imprensa-e-Midias/Documents/Resenha%20Energ%C3%A9tica%202018%20-MME.pdf> [Acessado em 15/03/2019].

MOGHTADERI, B. **Review of the recent chemical looping process development for novel energy and fuel applications.** Energy & fuels, 2012, pp 15-40.

MOGHTADERI, B.; DOROODCHI, E. **Performance characteristics of a miniaturised chemical looping steam reformer for hydrogen enrichment of fuels.** International Journal of Hydrogen Energy, 2012, pp 15164 – 15169.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular.** Editora Livraria da Física, 2007.

NOORMAN, S.; GAALLUCCI, F.; VAN SINT ANNALAND, M.; KUIPERS, J. A. M. **Experimental investigation of chemical-looping combustion in packed beds: A parametric study.** Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, pp 1968-1980.

PARKINSON, G. S. **Iron oxide surfaces.** Surface Science Reports, 2016, pp 272-365.

PLOU, J. DURÁN, P.; HERGUIDO, J.; PEÑA, J. A. **Purified hydrogen from synthetic biogás by joint methane dry reforming and steam-iron process: Behavior of metallic oxides and coke formation.** Fuel, 2014, pp 100-106.

PRINCE, R. Hybrid Cars. **Toyota expands hydrogen fuel cell production in Japan.** 2018. <http://www.hybridcars.com/toyota-expands-hydrogen-fuel-cell-production-japan/> [Acessado em 25/05/2018].

RODUNER, E. **Physics and Chemistry of Nanostructures: Why nano is diferente in Nanoscience and Nanotchnologies.** EOLSS, 2006.

SANTOS, F. M. S. M.; SANTOS, F. A. C. M. **O combustível “Hidrogênio”.** Rev Millenium, 2005, pp 252-270.

SCHERER, C. **Métodos Computacionais da Física.** 1ª Edição. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2005.

SHARMA, S.; GHOSHAL, S. K. **Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, pp 1151-1158.

SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. **Density functional theory: A practical introduction.** John Wiley & Sons, Inc, 2009.

SINGH, S. S.; JAIN, S.; PS, V.; TIWARI, A. K.; NOUNI, M. R.; PANDEY, J. K.; GOEL, S. **Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, pp 623-633.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.** Dover Publications, Inc., 1996.

TANG, M.; XU, L.; FAN, M. **Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review.** Applied Energy, 2015, pp 143-156.

TREVISANUT, C.; MARI, M.; MILLET, J. M.; CAVANI, F. **Chemical-loop reforming of ethanol over metal ferrites: An analysis of structural features affecting reactivity.** International Journal of Hydrogen Energy, 2015, pp 5264-5271.

TREVISANUT, C.; VOZNIUK, O.; MARI, M.; URREA, S. Y. A.; LORENTZ, C.; MILLET, J. M.; CAVANU, F. **The chemical-loop reforming of alcohols on spinel-type mixed oxides: comparing Ni, Co, and Fe ferrite vs magnetite performances.** Top Catal, 2016, pp 1600-16013.

U.S. Geological Survey – **Mineral commodity summaries 2017.** <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf> [Acessado em 12/05/2018]

VERAS, T. S.; MOZER, T. S.; SANTOS, D. C. R. M.; CÉSAR, A. S. **Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide**. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, pp 2018-2033.

YANG, G. Y.; HUANG, D. G. **Cluster Compounds**. Modern Inorganic Synthetic Chemistry, 2017, pp 219-246.

YOUNG, D. C. **Computational chemistry: A practical guide for applying techniques to real-world problems**. John Wiley & Sons, Inc, 2001.

YU, X.; LI, Y.; LI, Y.; WANG, J.; JIAO, H. **DFT+U Study of Molecular and Dissociative Water Adsorptions on the Fe₃O₄ (110) Surface**. J. Phys. Chem. C, 2013, pp 7648 – 7655.

ZAKI, E.; MIRABELLA, F.; IVARS-BARCELÓ, F.; SEIFERT, J.; CAREY, S.; SHAIKHUTDINOV, S.; FREUND, H.; LI, X.; PAIER, J.; SAUER, J. **Water adsorption on the Fe₃O₄ (111) surface: dissociation and network formation**. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, pp 15764 – 15774.

ZHAO, H.; LIU, L.; XU D.; ZHENG, C.; LIU, G.; JIANG, L. **NiO/NiAl₂O₄ oxygen carriers prepared by sol-gel for chemical-looping combustion fueled by gas**. J. Fuel Chem Technol, 2008, pp 261-266.

ZHENG, Y.; LI, K.; WANG, H.; TIAN, D.; WANG, Y.; ZHU, X.; WEI, Y.; ZHENG, M.; LUO, Y. **Designed oxygen carriers from macroporous LaFeO₃ supported CeO₂ for chemical-looping reforming of methane**. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, pp 51-63.

ZHOU, C.; ZHANG, Q.; CHEN, L.; HAN, B.; NI, G.; WU, J.; GARG, D.; CHENG, H. **Density Functional Theory Study of Water Dissociative Chemisorption on the Fe₃O₄ (111) Surface**. J. Phys. Chem. C, 2010, pp 21405 – 21410.

ANEXO - Principais parâmetros termodinâmicos relacionados às espécies químicas envolvidas no sistema reacional em estudo.

Equações:

$$\Delta H_T - \Delta H_{298}^0 = AT + B \frac{T^2}{2} + C \frac{T^3}{3} + D \frac{T^4}{4} - \frac{E}{T} + F - H$$

$$S = A \ln(T) + BT + C \frac{T^2}{2} + D \frac{T^3}{3} - \frac{E}{(2T^2)} + G$$

Sendo:

ΔH_T – Variação de entalpia (KJ/mol).

S – Entropia absoluta (J/mol K)

T – Temperatura (K) / 1000

ΔH_{298}^0 (KJ/mol)					
FeO(s)	Fe ₃ O ₄ (s)	H ₂ O(g)	H ₂ (g)	CH ₄ (g)	CO(g)
-272,04	-1120,89	-241,83	0	-74,87	-110,53

FeO(s)	
Temperatura (K):	298 - 1650
A	45,75120
B	18,78553
C	-5,952201
D	0,852779
E	-0,081265
F	-286,7429
G	110,3120
H	-272,0441

Fe ₃ O ₄ (s)		
Temperatura (K):	298-900	900-3000
A	104,2096	200,8320
B	178,5108	1,5864435x10 ⁻⁷
C	10,61510	-6,661682x10 ⁻⁸
D	1,132534	9,452452x10 ⁻⁹
E	-0,994202	3,186020x10 ⁻⁸
F	-1163,336	-1174,1350
G	212,0585	388,0790
H	-1120,894	-1120,894

H ₂ O(g)	
Temperatura (K):	500-1700
A	30,09200
B	6,832514
C	6,793435
D	-2,534480
E	0,082139
F	-250,8810
G	223,3967
H	-241,8264

CH ₄ (g)	
Temperatura (K):	298-1300
A	-0,703029
B	108,4773
C	-42,52157
D	5,862788
E	0,678565
F	-76,84376
G	158,7163
H	-74,87310

H ₂ (g)		
Temperatura (K):	298-1200	1200-6000
A	33,066178	18,563083
B	-11,363417	12,257357
C	11,432816	-2,859786
D	-2,772874	0,268238
E	-0,158558	1,977990
F	-9,980797	-1,147438
G	172,707974	156,288133
H	0	0

CO(g)	
Temperatura (K):	298-1300
A	25,56759
B	6,096130
C	4,054656
D	-2,671301
E	0,131021
F	-118,0089
G	227,3665
H	-110,5271

Fonte: CHASE, M. W., Jr. **NIST-JNAAF Thermochemical Tables, Fourth Edition**. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, pp1 – 1951.