



**Nathalli Meorlluw Mello**

**Simulação termodinâmica e  
modelagem cinética do processo  
de decomposição de sulfatos com  
diferentes níveis de estabilidade  
térmica na presença de catalisadores**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza  
Coorientador: Prof. Francisco José Moura

Rio de Janeiro,  
Abril de 2022



**Nathalli Meorlluw Mello**

**Simulação termodinâmica e modelagem cinética do processo de decomposição de sulfatos com diferentes níveis de estabilidade térmica na presença de catalisadores.**

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza**

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Prof. Franciscos José Moura**

Coorientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Prof<sup>a</sup>. Amanda Lemette Teixeira Brandão**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Prof. Víctor de Andrade Alvarenga Oliveira**

Escola de Minas – UFOP

**Prof. Jose Brant de Campos**

Departamento de Engenharia Mecânica – UERJ

Rio de Janeiro, 28 de Abril de 2022

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da autora, do orientador e da universidade.

### **Nathalli Meorlluw Mello**

Graduou-se em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2013. Obteve o título de mestre em Engenharia Química na linha de processos catalíticos pelo programa de pós-graduação em Engenharia Química no Instituto de Química – UERJ em 2016.

#### Ficha Catalográfica

Mello, Nathalli Meorlluw

Simulação termodinâmica e modelagem cinética do processo de decomposição de sulfatos com diferentes níveis de estabilidade térmica na presença de catalisadores / Nathalli Meorlluw Mello ; orientador: Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza ; coorientador: Francisco José Moura. – 2022.

151 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2022.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses.
2. MgSO<sub>4</sub>.
3. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
4. Ciclo de decomposição água-enzofre.
5. Decomposição térmica.
6. Cinética. I. Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães de. II. Moura, Francisco José. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Aos meus, com amor.

## Agradecimentos

A defesa da tese de doutorado é mais um ciclo que se encerra, muitas pessoas participaram desta conquista, assim meus agradecimentos vão:

À minha mãe, Denise, que sozinha foi responsável pela minha criação e sempre foi grande incentivadora, à minha irmã Leticia que sempre foi grande companheira de vida, à minha vó Valdeca que foi a pessoa que mais me amou em sua jornada. Somos uma família de mulheres fortes.

Ao Paulo, meu parceiro e grande amor por entender todo peso de acompanhar a escrita e as etapas finais de uma tese, deixando tudo mais leve e alegre.

Ao Rodrigo, meu orientador, tanto pela formação acadêmica como também por ter se tornado um grande amigo e incentivador da minha carreira e pesquisa.

À Samara, grande amiga dos tempos de mestrado, junto ao grupo de pesquisa da professora Fatima Zotin, pela colaboração nas amostras iniciais

Ao Henrique, técnico do Departamento de Engenharia Química e Materiais da PUC-Rio pelo suporte no projeto.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa Jéssica, Artur e Bruno que deixaram esses quatro anos mais fáceis e divertidos

Aos amigos da vida que são presentes no dia – a – dia que são fundamentais no suporte emocional e nos mostram o que realmente é importante.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro junto ao Departamento de Engenharia química e materiais pela oportunidade de estudar em uma instituição de ponta e pelo auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado

Ao Instituto Tecnológico Vale pelo suporte financeiro para execução de uma parte desse estudo.

O presente trabalho foi realizado com apoio de Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

## Resumo

Mello, Nathalli Meorlluw; de Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães; Moura, Francisco José. **Simulação termodinâmica e modelagem cinética do processo de decomposição de sulfatos com diferentes níveis de estabilidade térmica na presença de catalisadores**. Rio de Janeiro, 2022. 151 p. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Os ciclos termoquímicos de decomposição de água relacionados ao enxofre são uma importante classe de processos químicos considerados para a produção de hidrogênio. Recentemente, a decomposição térmica do sulfato de magnésio e sulfato de amônio tem sido relatada como uma potencial operação unitária em um desses ciclos. Portanto, algum interesse tem sido observado no uso de catalisadores para diminuir a energia de ativação de sulfatos que se decompõem em altas temperaturas, como o magnésio e a adição de um agente modificador para facilitar a separação dos produtos no caso de sulfatos que se decompõem em baixas temperaturas como amônio. Neste contexto, a presente tese relata os resultados da modelagem termodinâmica e cinética associada a este sistema de reação na presença de Pd suportado sobre  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para o sistema Mg a presença de tais espécies é responsável por deslocar a temperatura de decomposição para valores mais baixos em pelo menos 100 °C. Observou-se que o teor de magnésio ainda está orientado para a formação de MgO. Os resultados obtidos indicam que o catalisador Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser uma boa alternativa na redução da temperatura de decomposição térmica, pois sua presença foi responsável por diminuir a energia de ativação do processo de 368,2 para 258,8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Para o sistema  $\text{NH}_4$  pode-se observar que ocorre em quatro etapas e a formação de sulfato de alumínio, sendo a última espécie portadora de sulfato, proporciona a separação do óxido de enxofre liberando-o em uma etapa diferente dos demais produtos gasosos. A presença de paládio pode atuar como redutor da energia de ativação desta etapa, deslocando a temperatura de decomposição para valores inferiores em pelo menos 90 °C e a reduzindo os valores de energia de ativação entre 12 – 30% abaixo do encontrado na literatura oriundos de modelos gráficos.

## Palavras - chave

$\text{MgSO}_4$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; ciclo de decomposição água-enxofre; decomposição térmica; cinética; Pd;  $\text{Al}_2\text{O}_3$

## Abstract

Mello, Nathalli Meorlluw; de Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães (Advisor); Moura, Francisco José (Co-Advisor) **Thermodynamic simulation and kinetic modeling of the decomposition process of sulfates with different levels of thermal stability in the presence of catalysts**. Rio de Janeiro, 2022. 151p. Doctoral thesis – Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

The sulfur related thermochemical water-splitting cycles are an important class of chemical processes considered for hydrogen production. Recently, the magnesium and the ammonium sulfate thermal decomposition have been reported as a potential unit operation in one of these cycles. Therefore, some interest has been observed in the use of catalysts to lower the activation energy for sulfates that decompose in high temperatures, as such magnesium and the addition of a modifying agent to facilitate separation of the products in the case of sulfates that decompose into low temperatures as ammonium. In this context, the present thesis reports the thermodynamics and kinetics modeling results associated with this reactions systems in the presence of a Pd supported over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. For Mg system the presence of such species is responsible for shifting the decomposition temperature to lower values in at least 100 °C. It was observed that the magnesium content is still oriented towards MgO formation. The obtained results indicate that the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst could be a good alternative in reducing the thermal decomposition temperature as its presence was responsible for diminishing the process activation energy from 368.2 to 258.8 kJ.mol<sup>-1</sup>. For NH<sub>4</sub> system it can be observed four steps for reactions and formation of aluminum sulfate, as the last sulfate bearing species, provided the separation of the sulfur oxide releasing it in a different step from the other gaseous products. The presence of palladium can act as an activation energy reducer, shifting the decomposition temperature to lower values in at least 90 °C and decreasing the activation energy by 12 – 30% than that found in the literature.

## Keywords

MgSO<sub>4</sub>; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sulfur water-splitting cycles; thermal decomposition; kinetics; Pd; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## Sumário

1.	Introdução	14
1.1	Contexto	14
1.2	Justificativa e relevância	15
1.3	Objetivos	16
1.4	Organização da presente tese de doutorado	17
2.	Revisão da literatura	18
2.1	Hidrogênio como futuro	18
2.2	Produção de H <sub>2</sub>	18
2.2.1	Produção de H <sub>2</sub> a partir de fontes não renováveis	19
2.2.2	Produção de H <sub>2</sub> a partir do ciclo termoquímico de divisão da água	20
2.3	Decomposição de sulfatos	22
2.3.1	Sulfato de magnésio	26
2.3.2	Sulfato de amônio	29
2.4	Cinética de decomposição de análises termogravimétricas	33
2.4.1	Cinética de decomposição dos sulfatos	34
3.	Materiais e métodos	36
3.1	Simulações termodinâmicas	36
3.2	Procedimentos experimentais	36
3.2.1	Paládio suportado em alumina	36
3.2.2	Análise termogravimétrica	37
3.2.3	Difração de raio X	37
3.2.4	Microscópio eletrônico de varredura	37
3.3	Modelagem cinética	38
4.	Breve discussão da contribuição da produção bibliográfica	40

5. Considerações finais	65
6. Sugestões de trabalhos futuros	67
7. Referências	68
8. Anexos	80
Anexo 1	80
Anexo 2	83
Anexo 3	111
Anexo 4	143
Anexo 5	147

## Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema do ciclo termoquímico de separação da água (Adaptado de ONUKI et al 2009)

Figura 2- Decomposição térmica do sulfato de zinco em presença e ausência de catalisador. (Adaptado de Soto Diaz et al., 2018)

Figura 3- Análises termogravimétricas da decomposição térmica do  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  na presença e ausência de  $Pd/Al_2O_3$ : (a) perda de massa em função da temperatura; (b) Sinal de DTG. (Adaptado de KURBAN et al 2022)

Figura 4 - Composição de equilíbrio de fase sólida em função da temperatura para espécies portadoras de magnésio e alumínio (Fonte: Mello et al 2020)

Figura 5- Composição de equilíbrio de fase gasosa em função da temperatura (Fonte: Mello et al 2020)

Figure 6- Composição de equilíbrio de fase sólida em função da temperatura para (a) sulfato de amônio puro e (b) sulfato de amônio e óxido de alumínio - razão molar (1:1).

Figura 7 - Composição de equilíbrio de fase gasosa em função da temperatura para (a) sulfato de amônio puro e (b) sulfato de amônio e óxido de alumínio – razão molar (1:1)

Figura 8 – Comportamento do  $MgSO_4$  na ausência e presença de 20%*m/m*  $Pd/Al_2O_3$  representado por meio da quantidade em equilíbrio em função da temperatura (Fonte: Mello et al 2020)

Figura 9 - Comportamento do  $(NH_4)_2SO_4$  na ausência e presença  $Al_2O_3$  representado por meio da quantidade em equilíbrio em função da temperatura

Figura 10 - Análise termogravimétrica TGA : (a) Estabilidade térmica do  $Pd/Al_2O_3$  e (b) efeito da presença do  $Pd/Al_2O_3$  no comportamento da decomposição térmica (Fonte: Mello et al 2020)

Figura 11- Valores experimentais e da aproximação sigmoidal da fração peso (a)  $MgSO_4$  sem  $Pd/Al_2O_3$  e (b)  $MgSO_4$  com  $Pd/Al_2O_3$  ( Fonte : Mello et al 2020)

Figura 12 - Regressão linear (a)  $MgSO_4$  sem  $Pd/Al_2O_3$  (b)  $MgSO_4$  com  $Pd/Al_2O_3$  (Fonte: Mello et al 2020)

Figura 13 - Análise termogravimétrica TGA para três taxas de aquecimento : (a)  $(NH_4)_2SO_4$  puro e (b)  $(NH_4)_2SO_4 + Al_2O_3$  razão estequiométrica

Figura 14- Valores experimentais e da aproximação sigmoidal da fração peso para as duas etapas de decomposição do sulfato de amônio puro

Figura 15 - Regressão linear para as equações 14 e 26 nas taxas de aquecimento de 10,15 e 20°C.min<sup>-1</sup>

Figura 16 - Valores experimentais e da aproximação sigmoidal da fração peso na taxa de 15°C.min<sup>-1</sup> para as (a) primeira (b) segunda (c) terceira (d) quarta etapa de decomposição do  $(NH_4)_2SO_4$  com  $Pd/Al_2O_3$

Figura 17 - Regressão linear na taxa de 15°C.min<sup>-1</sup> para as (a) primeira (b) segunda (c) terceira (d) quarta etapa de decomposição do  $(NH_4)_2SO_4$  com  $Pd/Al_2O_3$

Figura 18 - Estrutura morfológica do produto da reação entre sulfato de amônio e Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 500°C, taxa de 15°C.min<sup>-1</sup> obtida por EDS

Figura 19 - Espectro da microanálise por EDS na região (a) 1 (b) 2 (c) 3 no produto de reação a 500°C

Figura 20 -Estrutura morfológica do produto da reação entre sulfato de amônio e Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 800°C, taxa de 15°C.min<sup>-1</sup> obtida por EDS.

Figura 21- Espectro da microanálise por EDS na região (a) 1 (b) 2 (c) 3 no produto de reação a 800°C

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores dos parâmetros cinéticos da decomposição do  $\text{MgSO}_4$  com e sem  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  (Fonte: Mello et al 2020)

Tabela 2 - Valores dos parâmetros cinéticos para as etapas ( equações 14 e 26 ) de decomposição do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nas taxas 10,15 e  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Tabela 3 - Valores dos parâmetros cinéticos para as quatro etapas de reação  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  nas taxas 10,15 e  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Tabela 4- Resultados semi- quantitativos da microanálise por EDS na região 1, 2 e 3 para o produto da reação em  $500^\circ\text{C}$

Tabela 5 – Resultados semi-quantitativos da microanálise por EDS na região 1, 2 e 3 para o produto da reação em  $800^\circ\text{C}$

“Não acho que tenhamos outra alternativa senão permanecermos otimistas. O otimismo é uma necessidade absoluta.”

**Angela Davis**

# 1 Introdução

## 1.1 Contexto

Os sulfatos são sais ou ésteres do ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , formados pela substituição de um ou de ambos os átomos de hidrogênio por cátions. A maioria dos sulfatos metálicos é solúvel em água e podem ser obtidos como coprodutos de fluxogramas de extração associados com a presença deste agente de lixiviação. Neste particular, observa-se que o aproveitamento tecnológico destes é tipicamente pautado na decomposição térmica e consequente geração de um sólido, oxidado e um fluxo gasoso rico em óxidos de enxofre que, por sua vez, pode ser encaminhado para instalações dedicadas à fabricação/regeneração de ácido sulfúrico (KOBAYASH,1979; CROSS *et al*,1976; LAILACH ,1989, SCHOUBEY,1984, e HOTEIT *et al*,2007). Todavia, alguns destes se decompõem em temperaturas bastante elevadas (exemplo:  $MgSO_4$  e  $CaSO_4$ ), gerando óxidos sinterizados com pouca área específica e, conseqüentemente baixa reatividade. Tal situação, por sua vez, estimula o desenvolvimento de rotas de processos pirometalúrgicos voltados para a obtenção de óxidos em condições mais favoráveis às aplicações tecnológicas de interesse (ZAMBRANO,1981; YI *et al* 2016; WANDERLEY,2018).

Recentemente, estão sendo consideradas alternativas para a diminuição da temperatura de decomposição destes sais bem como alternativas que facilitem a separação e aproveitamento dos produtos gerados. Assim sendo, estudos vêm sendo desenvolvidos para atingir tal objetivo. A principal alternativa considerada está associada com a possibilidade de modificação da atmosfera reacional via presença de agentes modificadores como C,  $H_2(g)$ ,  $CO(g)$ ,  $S_2(g)$  (SCHEIDEMA,2011a; SCHEIDEMA,2011b; SCHEIDEMA,2015; SOUZA *et al* 2020; CARDOSO,2018; PHADNIS *et al*,1981; PLEWA *et al*,1987 ; OKHRIMENKO *et al* 2020).

De forma análoga em termos de motivação científica, Knittel e seus colaboradores (1980) apresentaram a alternativa de decomposição do  $MgSO_4$  no seu respectivo óxido na presença de catalisadores. Tal iniciativa, por definição, é considerada no sentido de se diminuir os requisitos energéticos para ativação da reação química de decomposição.

Sob uma perspectiva mais ampla, a presença, ou não, de agentes redutores e/ou de catalisadores vem sendo considerada como uma alternativa de processamento para decomposição de sulfatos, tais como:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , este último sendo interessante por gerar apenas produtos gasosos em sua decomposição (YAN *et al* 2015 a; YAN *et al* 2015b; BULCÃO, 2018; BULCÃO *et al* 2019; SOUZA *et al* 2018; REGO *et al* 2021; BHOSALE *et al* 2017; SOTO DIAZ, 2018; STRASZKO *et al*, 1996; KURBAN *et al* 2022; ÇILGI *et al* 2009; TOMASZEWICZ *et al* 2004; CHENG *et al* 2019; MAO *et al*, 2011; PEREZ *et al* 2006; THEGE, 1983; NAGAI *et al* 2010 e SONG *et al*, 2013).

## 1.2 Justificativa e relevância

Verifica-se então que existe um significativo interesse por parte da comunidade científica no que diz respeito à forma que ocorrem os processos de decomposição térmica, particularmente no que diz respeito ao mecanismo de reação e características dos produtos obtidos. Por outro lado, em paralelo a esse contexto, verifica-se que o emprego de derivados do ácido sulfúrico, tais como os sulfatos, apresentam-se como uma interessante proposta no que diz respeito às metodologias de produção de hidrogênio, combustível renovável promissor com possível uso doméstico e no setor de transporte. Como sua produção é realizada principalmente através da reforma catalítica do metano, contribuindo assim no uso de combustíveis fósseis e para o aumento das emissões de gases do efeito estufa. O caminho para o futuro é pensar em rotas baseadas em fontes de energia neutras em carbono, o chamado caminho verde (ABBAS e WANDAUD, 2010). Neste caso, destacam-se os ciclos termoquímicos de decomposição da água relacionados ao enxofre uma classe importante de processos considerados para a produção de hidrogênio, onde este trabalho se encaixa (BHOSALE *et al* 2017, SOTO DIAZ, 2018, LEE *et al* 2008, PREGÉ *et al* 2009; YING *et al* 2019, BHOSALE *et al*, 2020; BHOSALE *et al* 2018; BHOSALE *et al* 2019; T-RAISSI, 2007; TIZZONI *et al* 2015).

### 1.3 Objetivos

#### a) Gerais

O objetivo desta tese foi analisar o comportamento térmico dos sulfatos de magnésio e amônio sob o processo de decomposição térmica na presença de agentes modificadores. Com o intuito de avaliar os efeitos destes sobre a tendência geral do sistema reacional de transformação química levando-se em conta que os mesmos apresentam temperatura esperada de decomposição alta e baixa, respectivamente. Neste sentido, foi feita uma análise termodinâmica e cinética da reação a fim de apreciar em um certo nível o mecanismo de decomposição e ação dos agentes.

#### b) Específicos

- I. Realização de um estudo experimental, via análises termogravimétricas não isotérmicas em temperaturas controladas e taxa de aquecimento, em balança termogravimétrica, para o desenvolvimento de modelos cinéticos (ordem aparente e energia de ativação) dos sistemas de decomposição térmica dos sulfatos de magnésio e amônio na presença e ausência de agentes modificadores.
- II. Caracterizar, através de difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV – FEG), realizando micro-análises químicas (EDS), os produtos reacionais envolvidos a fim de determinar as espécies presentes e elucidar o mecanismo físico de transformação dos sulfatos em decomposição térmica;
- III. Conduzir estudos de modelagem termodinâmica (HSC Chemistry 10) e cinética abrangentes e integrados em termos de discussão, particularmente para auxiliar o entendimento dos seguintes parâmetros obtidos: ordem aparente de reação e energia de ativação de cada etapa reacional.

## 1.4 Organização da presente Tese de Doutorado

Com o intuito de atender os presentes objetivos, o projeto foi planejado por meio da redação de dois manuscritos que, por sua vez, encontram-se anexados ao final do documento e são citados ao longo do texto como **ARTIGO 1** e **ARTIGO 2**. Esses foram concebidos no sentido de proporcionar a continuidade da experiência iniciada ao longo do mestrado onde um catalisador de Pd suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi utilizado para modificar o mecanismo reacional de mineralização de poluentes gasosos. No caso da presente tese de doutorado, o estudo voltou-se para o uso desse mesmo material para reações de contato sólido-sólido em um projeto de decomposição térmica de sulfatos e identificação de condições otimizadas para obtenção de produtos reacionais específicos. O **ARTIGO 1** se dedica a um estudo de redução da temperatura de decomposição térmica de um sulfato que se transforma no seu respectivo óxido acima de 1000 °C ao passo que o **ARTIGO 2** está voltado para a implementação de condições operacionais que aumentam a seletividade de separação de produtos reacionais de um sulfato que se decompõe em temperaturas abaixo de 500 °C. A fim de proporcionar uma visão estruturada do projeto e facilitar a compreensão do estudo, a presente tese segue organizada de acordo com os seguintes capítulos, desse ponto em diante:

2. Revisão da literatura
3. Materiais e Métodos
4. Discussão da contribuição da produção bibliográfica
5. Considerações Finais
6. Sugestões para Trabalhos Futuros
7. Referências
8. Documentos em Anexo

## 2. Revisão da literatura

### 2.1 Hidrogênio como futuro

O sistema energético global deve passar por uma transição para um sistema livre de carbono a fim de reduzir as emissões de gases de efeito estufa e mitigar as mudanças climáticas. Nas últimas décadas, aumentou notavelmente o debate sobre como os sistemas de energia devem ser renováveis, de acordo com o relatório da 26ª Conferência da ONU para Mudança Climática (COP26) os gases de efeito estufa continuam aumentando e a necessidade dessa mudança se torna cada vez mais evidente. O caminho futuro para redução do uso do carbono é incerto e portanto, o papel dos combustíveis e tecnologias alternativas, que são concebidos para ajudar na transição energética também (SENCAR *et al* 2014; JONSSON *et al* 2015; PAZ e FERNANDEZ,2016).

Nesse contexto, o hidrogênio se apresenta como uma alternativa potencial para substituir os combustíveis fósseis à base de carbono, no entanto, ainda não conseguiu se destacar como um fonte alternativa nos sistemas de energia devido a inúmeras barreiras, incluindo custos e disponibilidade de infraestrutura, e, por isso, a pesquisa sobre as rotas de produção e armazenamento deste recurso é considerada estratégica para o desenvolvimento sustentável. Além do mais o aspecto competitivo desta alternativa em comparação com outros combustíveis, é uma das características do sistema à base de hidrogênio a produção de água como subproduto (SYRI *et al* 2008; PAGE e KRUMDIECK, 2009; SGOBBI *et al* 2016; ABE *et al* 2019).

### 2.2 Produção de H<sub>2</sub>

Os métodos estudados para obtenção de H<sub>2</sub> são diversos, no entanto, nem todos são de fontes renováveis. Atualmente 96% são gerados a partir de combustíveis fósseis (48% gás natural, 30% óleo/nafta, 18% carvão) e apenas 4% gerado por eletrólise e as alternativas mais relevantes, até agora, são baseadas na decomposição do metano e nos ciclos termoquímicos de decomposição da água (CARRIER *et al* 2011; HANLEY *et al* 2018).

### 2.2.1

#### Produção de H<sub>2</sub> a partir de fontes não renováveis

Os métodos atuais de produção de hidrogênio baseados em reforma a vapor de metano, gaseificação de carvão, eletrólise, gaseificação de biomassa e processos termoquímicos são relatados por Abbas e Wan Daud (2010) que realizaram a comparação entre os meios de produção, eficiência energética e custo de venda existentes na literatura. Concluindo-se que a produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis e carbonáceos, livre das emissões de CO/CO<sub>2</sub>, é uma abordagem ambientalmente atrativa, a rota de decomposição termo-catalítica do metano é competitiva em termos de custo e os reatores de leito fluidizado se mostraram os mais promissores para aplicações comerciais.

Ashik *et al* (2015) por sua vez reuniu trabalhos onde a produção de hidrogênio se faz livre de gases de efeito estufa por meios termo-catalíticos, realizado através de catalisadores não suportados, metálicos, óxidos metálicos e catalisadores carbonáceos, a decomposição térmica com suporte de catalisador vem sendo considerada como a mais confiável e benéfica para a produção de hidrogênio puro para células de combustível e outras aplicações. Catalisadores carbonáceos e de carbono dopados com metal mantêm melhor estabilidade e taxa de desativação mais baixa em comparação com catalisadores metálicos mas mantêm conversão de metano mais pobre.

Em paralelo Muhammad *et al* (2018) reúnem um compilado da literatura referente a produção H<sub>2</sub> via decomposição termo catalítica de metano na presença de catalisadores mono, bi e tri metálicos e variáveis como temperatura, velocidade espacial e cargas metálicas também são levadas em considerações. Metais como Ni, Cu, Co, Fe e Pd impregnados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são os mais estudados. Óxidos como FeO, MgO, CeO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também são usados com catalisador. Entre os catalisadores metálicos, os materiais à base de Ni provaram ser melhores devido ao seu baixo custo, fácil disponibilidade e excelente eficiência em comparação com outros metais (MUHAMMAD *et al*, 2018).

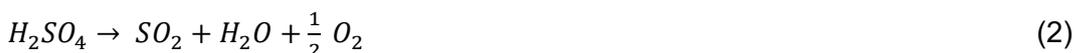
### 2.2.2

#### Produção de H<sub>2</sub> a partir do ciclo termoquímico de decomposição da água

O ciclo termoquímico de decomposição da água é um método para transformar energia térmica em energia através da quebra da molécula de água em hidrogênio. A produção de hidrogênio é ambientalmente aceitável se for produzida a partir de uma matéria-prima não carbonácea usando uma fonte de energia renovável, sua produção por meio da divisão da água usando energia solar é considerada o grande salto da economia do hidrogênio. A divisão da água pode ser realizada diretamente em uma única etapa ou indiretamente por meio de várias etapas. A decomposição térmica direta da água é um processo intensivo em energia que requer temperaturas superiores a 2500°C. Um dos obstáculos para essa abordagem é que o hidrogênio e o oxigênio evoluindo simultaneamente em um reator podem prontamente se recombinar para formar água. (T-RAISSI *et al* 2009).

Embora a decomposição térmica direta da água ocorra em altas temperaturas, é possível decompor a água em temperaturas mais baixas. Combinando reações químicas endotérmicas de alta temperatura e reações químicas exotérmicas de baixa temperatura, onde a mudança química resultante da sequência de reações químicas é a decomposição da água, a energia é então adicionada em uma ou mais etapas do ciclo de decomposição para que apenas uma parte da energia total seja necessária (ONUKI *et al* 2009; T-RAISSI *et al* 2009).

Os ciclos da família do enxofre são amplamente estudados com múltiplos passos para os ciclos termoquímicos de divisão da água, sendo a etapa de decomposição do ácido sulfúrico ou de um sulfato metálico a responsável por cerca de 80% da energia, mais de vinte ciclos ácido/sulfato metálico já foram reportados, sendo o ciclo de Westinghouse (Equação 1 e 2) o mais estudado (BRECHER e SPEWOCK 1976).



Apesar da eficiência do ciclo de Westinghouse, muitos esforços têm sido feitos para melhorar a eficiência do processo de oxidação do dióxido de enxofre, com isso a adição de uma terceira etapa no processo incluem iodo, bromo, ferro

ou níquel formando novas versões dos ciclos (LU 1983; BEGHI 1986; BESENBRUCH 1982; TAKEHARA *et al* 1989; SATO *et al* 1983).

A viabilidade, em reatores de alta temperatura, de um ciclo contínuo e fechado de separação da água foi demonstrado por Onuki *et al* (2019) através do acoplamento da reação de Bunsen (Equação 3), decomposição do iodeto de hidrogênio (Equação 4) e ácido sulfúrico (Equação 5).



A reação entre iodo e dióxido de enxofre produzindo espontaneamente uma solução aquosa de ácido iodídrico e ácido sulfúrico, posterior decomposição térmica de iodeto de hidrogênio pode ser realizada em fase gasosa ou em fase líquida com a ajuda de um catalisador como apresentado na Figura 1.

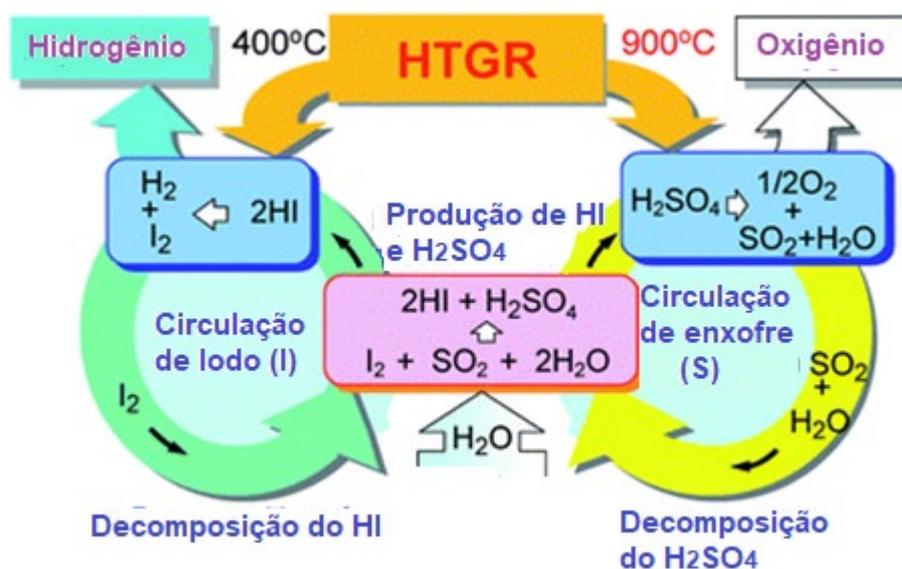


Figura 1 - Esquema do ciclo termoquímico de separação da água (Adaptado de ONUKI *et al* 2009)

Barbarossa *et al* (2006) realizaram o estudo da decomposição no ciclo iodo-enxofre através do uso de catalisadores de paládio e óxido de ferro, que se apresentaram eficientes na etapa de conversão do ácido sulfúrico. Um estudo abrangente sobre o catalisador granular  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se mostrou eficiente quando

empregado como catalisadores para a reação de decomposição do ácido sulfúrico, a etapa mais endotérmica do ciclo termoquímico de enxofre-iodo, realizado por Banerjee e colaboradores (2015) o rendimento de  $\text{SO}_2$  foi avaliado em função das variáveis de reação: tempo, temperatura e fluxo de ácido sulfúrico em uma comparação entre a platina,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ . Em seu trabalho Norman *et al* (1982) confirmaram os valores termodinâmicos experimentalmente para reação de Bunsen produzindo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e HI, o ciclo de divisão de água de iodo-enxofre, que usa a reação de Bunsen, foi aprimorado com o enriquecimento da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em um sistema envolvendo o produto e o fluxo de  $\text{I}_2$  líquido em contracorrente. Catalisadores como  $\text{Pt/SiO}_2$ ,  $\text{Pt/ZrO}_2$ ,  $\text{Pt/TiO}_2$  e  $\text{Pt/BaSO}_4$  foram todos eficientes na decomposição de vapor de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em  $\text{SO}_2$  em altas temperaturas.

Embora esses ciclos abordem alguns dos desafios associados especificamente em relação a solubilidade do óxido de enxofre eles contam também com o obstáculo da separação eficiente do ácido sulfúrico dos produtos de reação e os problemas com corrosão devido a valores baixos de pH (T-RAISSE *et al* 2009).

## 2.3

### Decomposição de sulfatos

Recentemente, tem sido relatado um aumento do interesse na decomposição e sulfatos como um potencial sistema de reação para produção de óxidos de enxofre para a produção de hidrogênio através dos ciclos de divisão de água para superar a dificuldade relacionada a etapa de decomposição do ácido sulfúrico que leva a corrosão e desativação de catalisadores (T-RAISSI *et al* 2009).

Os sulfatos metálicos são normalmente formados a partir de ácido sulfúrico, digestão ácida de óxidos ou por oxidação de sulfetos, sendo amplamente utilizado em aplicações tecnológicas (HABASHI, 1997; VIGNES, 2011). Oriundo dos sulfatos têm-se os oxianions de enxofre característicos com fórmula  $\text{SO}_4^{2-}$ , o que ajuda os sulfatos a serem altamente solúveis em água, com algumas exceções, como  $\text{CaSO}_4$  (ATKINS e DE PAULA, 2014; ALPERS *et al* 2001). Em relação à estabilidade térmica, os sulfatos se decompõem principalmente em óxidos metálicos e óxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ). Essas características motivam o desenvolvimento de processos industriais em que este tipo de material é usado como fonte de enxofre, como

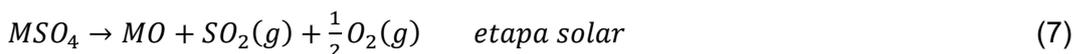
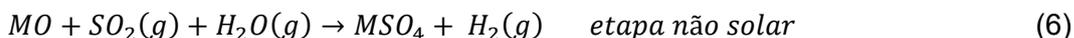
fabricação de ácido e ciclos de iodo-enxofre para produção de hidrogênio (KING *et al* 2013; TIZZONI *et al*, 2015; BHOSALE *et al* 2015; BHOSALE *et al* 2017)

Paralelamente, nos últimos anos, tem-se assistido um aumento no interesse das indústrias químicas em adaptar seus processos e otimizar o consumo de energia. Assim, um esforço intensificado para reduzir as temperaturas operacionais dos processos, bem como a recuperação de energia desperdiçada em algumas operações unitárias é observado (REDKO *et al* 2020).

As alternativas mais relevantes estão associadas com o desenvolvimento de uma atmosfera redutora, bem como o uso de catalisadores para otimizar o mecanismo de decomposição térmica para a formação de óxido de enxofre. Para este último, a contribuição na diminuição da temperatura de decomposição em ciclos de divisão de água pode fornecer uma vantagem energética em operações baseadas em energia solar. (SOUZA *et al* 2019 e SOTO DIAZ *et al* 2019)

Bhosale *et al* (2015) e Bhosale *et al* (2017) em seus dois trabalhos relatam a análise termodinâmica da produção solar de H<sub>2</sub> através do ciclo termoquímico de separação de água, através de sistemas de óxido de ferro - sulfato de ferro e óxido de zinco – sulfato de zinco, onde as composições de equilíbrio termodinâmico e as variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs das reações de redução térmica e separação da água foram calculadas em função das temperaturas de reação.

Ainda segundo Bhosale *et al* (2017), a utilização de óxidos metálicos como materiais catalíticos e convertendo o ciclo iodo-enxofre e o ciclo híbrido de enxofre em um ciclo óxido metálico- sulfato metálico (Equações 6 e 7) operado com energia solar é uma alternativa para alcançar a produção de H<sub>2</sub> em temperaturas mais baixas. Os resultados obtidos fornecem uma base para a realização de um estudo experimental para produzir H<sub>2</sub> solar via separação de água.



Tizzoni *et al* (2015) voltaram sua investigação para o estudo da decomposição de trióxido de enxofre, oriundo da decomposição, para produção de oxigênio, empregado um óxido de zinco e ferro como intermediário; eles reagem com ácido sulfúrico ou sulfato de amônio para produzir o sulfato metálico correspondente, que, por sua vez, é decomposto em dióxido de enxofre e

oxigênio. O sulfato de zinco apresenta maior rendimento de formação e pode ser (acima de 900 °C) totalmente decomposto em ZnO, SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, já o uso de ferro (III) é menos lucrativo em relação formação de oxigênio, mas a decomposição é possível em temperaturas entre 650 e 675 °C). A possibilidade de realizar o processo a uma temperatura máxima mais baixa é importante considerando o alto impacto que um sistema solar pode ter.

Em estudo também sobre a decomposição de sulfato de zinco voltado para a produção de SO<sub>2</sub> no contexto dos ciclos termoquímicos de decomposição da água, Soto Diaz *et al.* (2018), através do uso de catalisadores bimetálicos de Fe/Pd suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observaram através da perda de massa, melhor desempenho comparado ao Ag/Pd, diminuindo a temperatura necessária para decomposição (85 °C abaixo) quando comparado ao sistema sem presença do mesmo, se mostrando uma alternativa viável. Um segundo catalisador de Ag/Pd suportado também em alumina foi testado da mesma forma e apresentou redução de cerca de 40°C, conforme mostrado na Figura 2 onde a decomposição na presença dos catalisadores ocorrem em 900 , 950°C e para o sulfato puro em 1000°C.

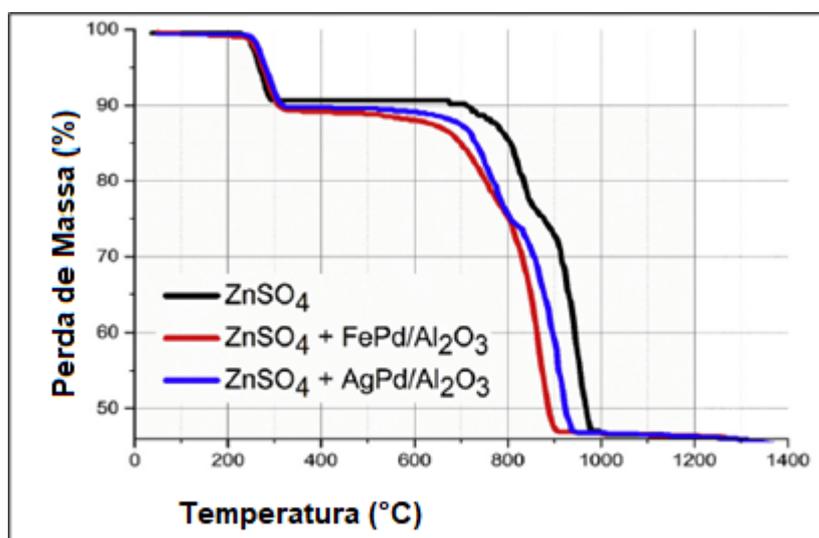


Figura 2- Decomposição térmica do sulfato de zinco em presença e ausência de catalisador. (Adaptado de Soto Diaz *et al.*, 2018)

Ainda sobre o uso do sulfato de zinco em presença de catalisadores , Kurban e colaboradores (2022) concluíram que a decomposição térmica do sulfato ocorre entre 700–930°C e que se desenvolve em duas etapas. A primeira está associada à formação de uma fase intermediária (ZnO·2ZnSO<sub>4</sub>) (700 – 800 °C), e

a segunda está relacionada a decomposição térmica desta espécie gerada anteriormente (800 – 850 °C). Como observado na Figura 3 , a presença do catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , reduziu em cerca de 100°C a decomposição que para o sistema puro era de cerca de 900°C e para o na presença do catalisador é de 800°C , além de realizar uma mudança no mecanismo de reação, passando a ser apenas uma etapa direta de decomposição de sulfato (ZnSO<sub>4</sub>) ao óxido (ZnO).

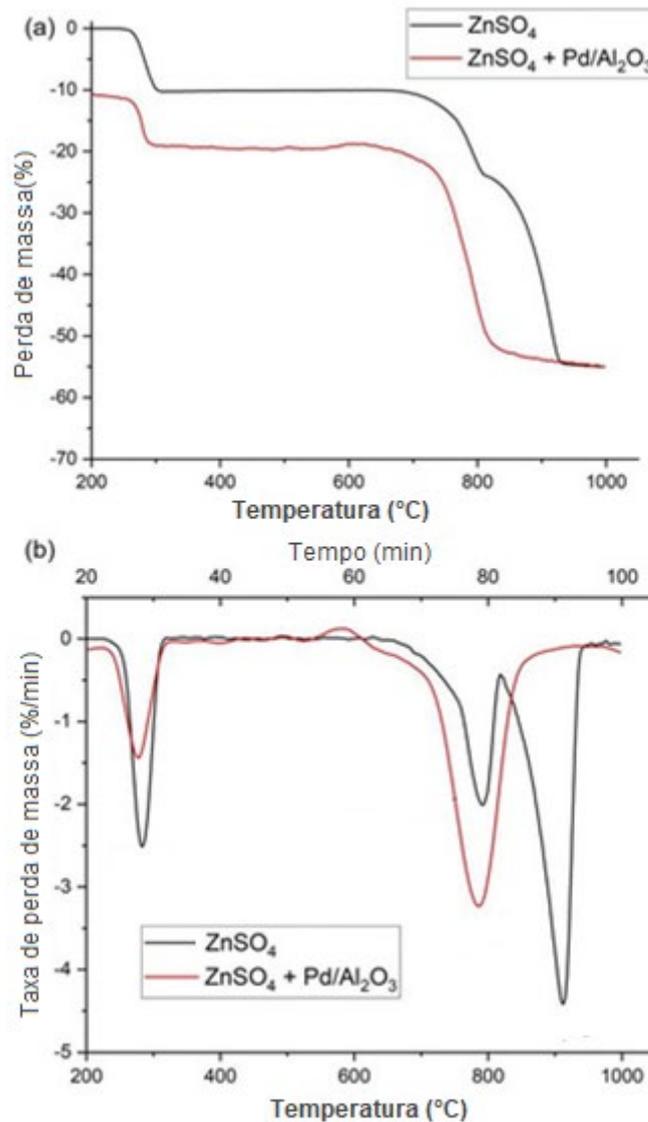


Figura 3- Análises termogravimétricas da decomposição térmica do ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O na presença e ausência de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) perda de massa em função da temperatura; (b) Sinal de DTG. (Adaptado de KURBAN et al 2022)

Siriwardane *et al* (1999) em seu trabalho sobre a decomposição do sulfato de cobre através de análise termogravimétrica observou que a desidratação inicial do sulfato de cobre ocorreu entre 100°C e 200°C, já a decomposição de sulfato

de cobre inicia em 600°C e atinge sua massa mínima em torno de 830°C. A decomposição do cobre sulfato em trabalhos anteriores foi relatado no faixa de 598°C a 625°C e a formação de oxissulfato intermediário e o produto de decomposição CuO foi observada por pesquisadores anteriores (MU *et al* 1981; HILDENBRAND *et al.* 1990 e KELLOG, 1956). Em seu trabalho mais recente, Pickles e Marzouhi (2018), estudaram a estabilidade do sulfato de cobre a partir da temperatura ambiente e observando a perda de estabilidade lentamente com o aumento de temperatura e torna-se mais brusca ao alcançar 600°C até que decompõem totalmente antes de alcançar 1000°C.

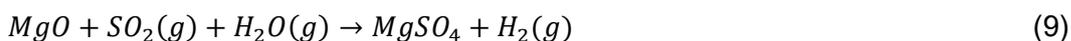
Para o sulfato de níquel, Tagawa (1984) e Tagawa e Hiroyuki (1985) abordaram as temperaturas de decomposição térmica por meio de ensaios termogravimétricos em atmosfera de nitrogênio e ar, onde a decomposição inicia-se em 650°C e 670°C respectivamente. As curvas de decomposição térmica mostraram que a decomposição do sulfato de níquel é completa em aproximadamente 800°C sem apresentar intermediários.

Ainda sobre a decomposição do sulfato de níquel estudos experimentais baseados em análise termogravimétricas e calorimetria realizados por Kobertz e Muller (2014) análise termogravimétrica revelaram que a temperatura máxima atingida no processo foi de 890°C. Pae et al(2005) realizaram experimentos de análise termogravimétrica para o sulfato de níquel hexa-hidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Os autores mostram que esse sulfato é desidratado em três etapas até a temperatura de 400°C e a decomposição do sulfato de níquel anidro se inicia a 700°C.

### 2.3.1

#### Sulfato de magnésio

Bhosale (2020) apresentou recentemente considerações termodinâmicas para um ciclo termoquímico de decomposição da água baseado no uso de energia solar como fonte energética na decomposição de  $\text{MgSO}_4$ . Em seu trabalho, dependendo do fluxo molar de argônio, a temperatura de decomposição muda de 1217 para 1009 °C. O proposto método é baseado nas Equações 8 e 9, respectivamente detalhando a decomposição térmica e a produção de hidrogênio. A Equação 10 representa a reação global que caracteriza esta como um ciclo termoquímico de decomposição da água.



O  $\text{MgSO}_4$  é um composto que pode conter de uma a doze moléculas de hidratação como já foram relatados na literatura. O sal anidro não é facilmente formado enquanto  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Kieserita) e  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (sal Epsom) são as formas mais comuns encontradas na natureza (CHOU *et al* 2013; PETERSON, 2011; SCHEDEIMA e TASKINEN, 2011).

Presente nos licores de lixiviação de alguns produtos de processos hidro metalúrgicos, nos quais minérios ricos em Mg, como as lateritas de níquel-cobalto, são tratados, o sulfato de magnésio pode ser um componente importante do fluxo de resíduos. Nos processos industriais, o resíduo da lixiviação geralmente não é puro, pois contém quantidades menores de outros sulfatos, como ferro, alumínio e manganês. A decomposição dos sulfatos eventualmente precipitados pode ser uma rota para obter dióxido de enxofre e óxidos metálicos (CROSS *et al* 1978; KOBAYASHI, 1980).

Ao longo dos anos, sob uma perspectiva diferente, a decomposição do sulfato de magnésio (Equação 6) já foi aplicada visando a produção de dióxido de enxofre, para fabricação de ácido e óxido de magnésio, como agente neutralizante, para controle de pH durante a precipitação de outros sulfatos como bem como para operações de unidades de armazenamento de calor (ZAMBRANO *et al* 1981; LAILACH *et al* 1989; ROCHE *et al* 2007 e OKHRIMENKO *et al* 2020).

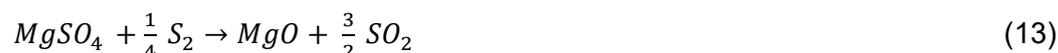
Além disso, a decomposição deste sal tem sido continuamente estudada nas últimas décadas, sob diferentes condições de reação, como a composição da atmosfera e a presença de um agente; para otimizar o processo em termos de tamanho das partículas de óxido diminuindo a temperatura de decomposição (SCHEDEIMA e TASKINEN, 2011; ROCHE *et al* 2007; HULBERT, 1968; LAU *et al* 1977; SCHOUBYE *et al* 1984; PLEWA, 1987 e SOUZA *et al* 2020).

Hulbert (1968) em um estudo decomposição térmica do sulfato de magnésio concluiu, por meio de análises termogravimétricas isotérmicas no intervalo de temperatura de 920°C a 1080°C que em maiores temperaturas, a reação não só ocorre em maior velocidade, mas também apresentam uma maior conversão. Os valores obtidos para conversão são de 35% na temperatura de

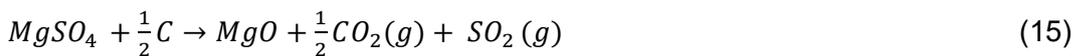
920°C e ao aumentar a temperatura para 1000°C tem-se um aumento da conversão para 95% e a conversão total ocorre em 1060°C.

Já no estudo feito por Tagawa (1984), a decomposição atinge cerca de 50% a 950°C e 100% a 1100°C, para François *et al.* (2015) na faixa de 40°C a 850°C os resultados referentes às análises de TG e DTA apresentaram que a decomposição ocorre entre 800 – 850 °C. Os autores justificam que a temperatura de decomposição térmica ser mais baixa do que a encontrada em outras literaturas por se tratar de um sal hidratado e o processo de desidratação ter influenciado a temperatura final.

Scheidema *et al.* (2011) em um estudo sobre a termodinâmica da decomposição de sulfato de magnésio através de agentes redutores, utilizando o software HSC Chemistry e resultados da análise termogravimétrica, concluíram que a temperatura de decomposição, a partir dos dados termodinâmicos, pode ser reduzida de 1085 °C para 592 °C, 606 °C, 623 °C na presença dos agentes redutores monóxido de carbono (Equação 11), hidrogênio (Equação 12) e enxofre (Equação 13) respectivamente. Já de acordo com os resultados obtidos pela TG foi observado que o sulfato de magnésio é decomposto a 1100 °C sob atmosfera de N<sub>2</sub>; a 1070 °C numa atmosfera de 10 % de CO e 90 % de N<sub>2</sub>; e a 950°C em uma atmosfera com 5 % de H<sub>2</sub> e 95 % de N<sub>2</sub>.



Souza e colaboradores (2020) estudaram o comportamento do sulfato de magnésio na presença do redutor carbono (equações 14 e 15). A avaliação termodinâmica realizada mostrou uma temperatura de decomposição total de sulfato de magnésio puro em temperaturas acima de 1500 K (1227 °C) e 873 K (600 °C) na presença do agente redutor, porém experimentalmente mostraram que acima de 1073 K (800 °C) não há decomposição significativa do mesmo. Os testes realizados a 1173 K (900 °C) foram os aqueles que obtiveram os melhores resultados de conversão, atingindo um valor acima de 94%.

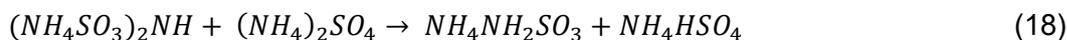


Uma alternativa para realizar essa redução de temperatura com sucesso é o uso de catalisadores que podem atuar por meio da seletividade do produto. Knittel *et al* (1980) realizaram um estudo relacionando a decomposição de sulfato de magnésio em uma faixa de temperatura entre 627 e 727 °C usando diferentes catalisadores. Pt, Ir, Ru, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, onde Pt e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se apresentaram os mais eficientes.

### 2.3.2

#### Sulfato de amônio

Dados da literatura referentes aos produtos e temperaturas de decomposição térmica do sulfato de amônio são ambíguos e contraditórios. Thege (1982) em seu trabalho sobre a investigação do comportamento termodinâmico do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e seus principais produtos sólidos, (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub> e o NH<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, esse último que pode ser deduzido teoricamente pela perda de uma molécula de água do sulfato de amônio, propondo então as seguintes etapas (Equação 16-19).

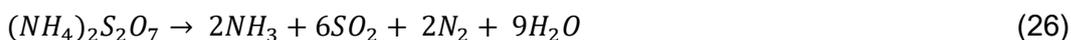
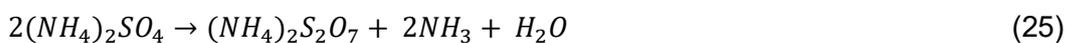


Kiyoura e Urano (1970) avaliaram a cinética de decomposição do sulfato de amônio através de dados de análise termogravimétrica, identificando que existem ao menos duas etapas, conforme as equações 16,20-24 apresentadas abaixo.





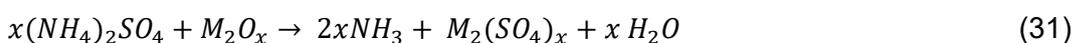
Halstead (1970) em sua investigação sobre os mecanismos de decomposição do sulfato de amônio realizou experimentos em 400°C relatou a presença do pirossulfato de amônio  $(NH_4)_2S_2O_7$  como um intermediário segundo as equações 25 e 26. Huang *et al* (2007) apresentou ainda o  $H_2S_2O_7$  como uma possível espécie intermediária.



Recentemente Muradov (2015) em seu trabalho através de análise de TGA, avaliou a decomposição tanto do  $(NH_4)_2SO_4$  como do  $NH_4HSO_4$  e concluiu que o intermediário predominante na decomposição do sulfato de amônio é o bissulfato de amônio. A mesma conclusão foi tida por Kalyva *et al.* (2017) de acordo com as equações 16 e 28

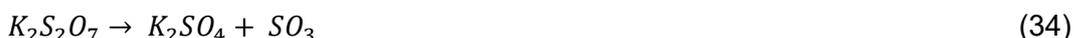
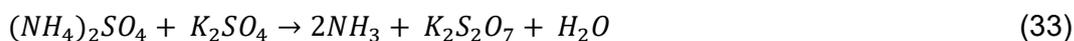


A evolução dos ciclos também foi adaptada para a combinação de sulfatos metálicos com o sulfato de amônio, como uma alternativa ao uso de reagentes corrosivos e dificuldades relacionadas com as etapas de separação dos produtos (T-RAISSI *et al.*, 2009). As etapas de forma genéricas podem ser observadas a seguir (Equações 29 – 32).

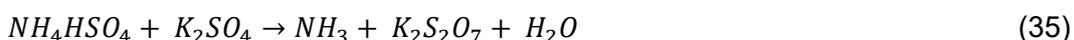


Onde M pode ser: Zn, Mg, Ca, Ba, Fe, Co, Ni, Mn e Cu.

Littlefield *et al* (2012) realizaram através de simulação termodinâmica o estudo sobre o uso de sulfato de potássio associado ao sulfato de amônio, sem produtos intermediários, as etapas podem ser observadas nas equações 33 e 34.

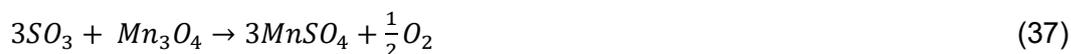


Nos trabalhos de Kalyva *et al* (2017), Kalyva *et al* (2015), Raissi *et al* (2007), Raissi *et al* (2009) e Lindberg *et al* (2006), o  $NH_4HSO_4$  foi incluído como um possível intermediário para reação de decomposição do sulfato de amônio. Tais estudos foram conduzidos através de análise em balança termogravimétrica para verificar os dados termodinâmicos disponíveis na literatura. Foi observado que o  $(NH_4)_2SO_4$  se decompõe completamente em  $NH_4HSO_4$  e  $NH_3$  (Equação 16), em sequência, na temperatura de 650K o  $NH_4HSO_4$  reage completamente com  $K_2SO_4$  produzindo  $K_2S_2O_7$  (Equação 35), em torno de 890K o  $K_2SO_4$  já está completamente regenerado (Equação 34).

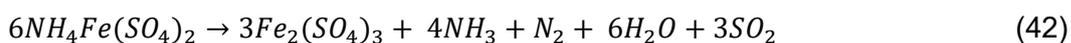
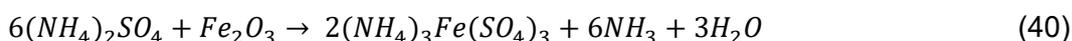


Em sua pesquisa, Mao *et al* (2011), avaliou a decomposição térmica do sulfato de amônio na presença de  $Mn_3O_4$ . Os dados apresentados indicam que as etapas seguem as equações 16, 28, 36 - 39. Tem-se a formação de água e de trióxido de enxofre, oriundos da decomposição do  $NH_4HSO_4$  e o óxido então reage com  $Mn_3O_4$ , estas etapas ocorrem entre 200° e 500 °C formando o sal  $MnSO_4$ . Em temperaturas mais altas, cerca de 600 a 900 °C, o  $MnSO_4$  é decomposto formando  $SO_2$  e  $O_2$  como principais produtos da reação. O  $SO_2$  resultante pode reagir com  $NH_3$  e  $H_2O$  para formar  $(NH_4)_2SO_4$ , fechando o ciclo para decomposição

termoquímica da água e o  $Mn_3O_4$  em temperaturas acima de  $900^\circ C$  se regenera por completo.



Song *et al* (2013) avaliaram a decomposição do sulfato de amônio em presença de óxido de ferro por análise termogravimétrica e os produtos sólidos e gasosos foram detectados por difração de raios X e espectrometria de massa respectivamente. Os resultados mostram que o processo de decomposição pode ser dividido em quatro etapas (Equações 40 – 43) nas temperaturas de 430, 556, 629 e 740 K, respectivamente e concluíram que o  $NH_3$  e  $SO_2$  podem ser separados em diferentes estágios e temperaturas e o óxido de ferro sendo integralmente regenerado na última etapa e o único produto sólido formado ao final.



Nagaishi *et al* (1981) estudou a reação do sulfato de amônio com o óxido de alumínio, e a sequência de reações (44 – 47) foi proposto para fase sólida:



## 2.4

### Cinética de decomposição de análises termogravimétricas

Os valores dos parâmetros cinéticos como energia de ativação e ordem aparente podem ser obtidos através de modelagem das curvas de perda de massa geradas pelas análises termogravimétricas isotérmicas e dinâmicas, segundo Monteiro (2017) destaca-se que para a modelagem de métodos isotérmicos são necessários múltiplos gráficos termogravimétricos, ao passo que para métodos dinâmicos uma única curva é capaz de fornecer os dados necessários à modelagem.

Vachuška e Vobořil (1971) desenvolveram um algoritmo para ser aplicado a dados de curvas termogravimétricas não isotérmicas, levando em consideração os efeitos térmicos das reações, determinando então através deste algoritmo os valores de energia de ativação e a ordem de reação, os resultados quando comparados com os valores da literatura obtiveram excelente concordância.

Sakakibara *et al.* (1989) analisaram três modelos matemáticos diferentes para descrever o comportamento de uma curva termogravimétrica. Os métodos avaliados pelos autores foram: um método Diferencial-Diferencial desenvolvido por Freeman e Carroll (1958), um método integral desenvolvido por Coats e Redfern (1964) e um método diferencial desenvolvido por Achar *et al.* (1966), desenvolvido especificamente para curvas TG. Os autores determinaram que, embora o método proposto por Freeman e Carroll fosse o mais utilizado, era o método mais limitado para avaliação de curvas termogravimétricas.

Dharwadkar *et al.* (1978) realizaram modelagem cinética em um conjunto de dados da análise termogravimétrica da decomposição térmica do carbonato de cádmio onde o modelo teve um ajuste excelente com coeficiente de 0.99. Para o trióxido de cromo, Laureiro *et al.* (1989) calcularam a energia de ativação pelo método de Achar *et al.* (1966) e obtiveram um valor próximo da literatura. Rode e Hlavacek (1995), usaram modelagem cinética para determinar a taxa de reação da síntese de TiN, através de quatro leis para determinar os parâmetros cinéticos obtendo resultados de coeficiente de correlação superiores a 0,9 para todos os casos.

### 2.4.1

#### Cinética de decomposição dos sulfatos

Como os dados cinéticos podem ter um papel importante na compreensão do processo químico, vários autores têm realizado estudos experimentais sobre a decomposição térmica dos sulfatos. No trabalho de Pysiak e Glinka (1981) onde foi realizada a decomposição térmica do sulfato básico de potássio/alumínio, a cinética foi estudada para cada estágio de dissociação pelo método gravimétrico em condições isotérmicas e isobáricas. As condições experimentais aplicadas foram descritas por dois modelos: Kohnogorov-Erofeev-Avrami e o modelo de difusão tridimensional de Bronstein-Ginstling, tais modelos foram utilizados para avaliação dos valores médios de  $k$  em temperaturas definidas, a energia de ativação e o coeficiente pré-exponencial foram determinados através da equação de Arrhenius. Os valores encontrados para a energia de ativação e ordem aparente são em torno de 205 kJ/mol e 1,58 para as etapas de decomposição em vácuo e 180 kJ/mol e 1,27 sob pressão de vapor d'água. Tais valores foram utilizados para avaliação dos valores médios da taxa constante ( $k$ ) em temperaturas definidas. Os pares  $k, T$  obtidos foram utilizado para identificação dos parâmetros cinéticos (pelo método dos mínimos quadrados, ou seja, a energia de ativação e o coeficiente pré-exponencial da equação de Arrhenius).

Papazian *et al* (1972) no relato sobre a decomposição térmica do sulfato de alumínio e do sulfato de háfnio em ar e no vácuo, observou que os produtos primários da decomposição parecem ser  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$ . Em relação a cinética, que foi determinada a partir dos dados da derivada da curva termogravimétrica (DTG) tem-se para o alumínio, através da equação de Arrhenius, duas energias de ativação no ar e apenas uma energia de ativação no vácuo e duas energias de ativação no ar para o háfnio. A ordem aparente é 1 no ar e 2 no vácuo para ambos os casos.

O trabalho de Rego e colaboradores (2021) propõe uma abordagem gráfica (sigmoidal) e outra estocástica (otimização de enxame de partículas - PSO). Três cenários foram analisados: alúmen de potássio puro, sulfato de alumínio puro e uma mistura de sulfato de potássio e sulfato de alumínio, todos usando TGA sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ . Os resultados de ambos os métodos concordam entre si, apesar de não apresentarem os mesmos valores. As ordens aparentes determinadas foram em torno de 1,7 e as energias de ativação entre 209 – 264 kJ mol<sup>-1</sup> para todos os casos quando utilizou-se o método gráfico e para o método do PSO as ordens aparentes variaram de 1,02 (sulfato de alumínio puro)

e cerca de 1,5 (alumem de potássio e mistura dos sulfatos) e 296 – 352 kJ mol<sup>-1</sup> para energias de ativação.

Em seu trabalho referente ao sulfato de zinco, Kurban *et al* (2022) modelou os dados oriundos da análise termogravimétrica através de método gráfico e obteve então a ordem de reação aparente e energia de ativação de ambas as etapas envolvidas ( formação do intermediário e decomposição do intermediário ao óxido de zinco), sendo a ordem próxima de 1,7 em ambos os casos, e a energia 238 kJ·mol<sup>-1</sup> e 368 kJ·mol<sup>-1</sup> para os passos 1 e 2, respectivamente. O uso do catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduziu a energia de ativação para 204 kJ·mol<sup>-1</sup>, que é muito inferior aos valores determinados para ZnSO<sub>4</sub> puro.

A decomposição térmica do sulfato de magnésio anidro foi realizada por Brownell (1963) em temperaturas entre 890 e 972 °C aplicando análise termogravimétrica com uma atmosfera de ar, relatando energia de ativação aparente de 343,1 kJ·mol<sup>-1</sup>, obtidos através do método gráfico e a relação de Arrhenius. Hulbert (1968) realizou experimentos semelhantes, usando uma faixa de temperatura diferente, de 920 a 1080 °C, obtendo energia de ativação de 311,7 kJ·mol<sup>-1</sup> enquanto L'vov e Ugolkov (2004) estudaram a mesma decomposição térmica sob vácuo a 730 °C, encontrando a energia de ativação de 335,7 kJ·mol<sup>-1</sup>.

No entanto, há uma aparente escassez de informações sobre os efeitos cinéticos da adição de catalisadores ou agentes modificadores no comportamento de decomposição térmica dos sulfatos, conseqüentemente, sobre a abordagem quantitativa do progresso da reação.

### 3 Materiais e métodos

#### 3.1 Simulações termodinâmicas

Cálculos termodinâmicos da decomposição do sulfato de magnésio e amônio foram realizados através do método da minimização da energia de Gibbs, através do cálculo da composição de equilíbrio em função da temperatura, disponível no módulo de equilíbrio do software HSC Chemistry 10 (ROINE,2018).

#### 3.2 Procedimentos experimentais

##### 3.2.1 Paládio suportado em alumina

Em relação a síntese do catalisador a metodologia foi extraída da dissertação de Mello (2017). Visto que o catalisador utilizado neste estudo é o mesmo preparado no estudo da autora. Tal metodologia foi aqui reproduzida para facilitar a compreensão por parte do leitor.

Na síntese do catalisador de paládio/alumina, o suporte de alumina foi preparado calcinando-se o hidróxido de alumínio a 500 °C por 8h a fim de obter-se um suporte contendo uma única fase da alumina, a  $\gamma$ -alumina. O suporte foi impregnado com paládio, utilizando-se o método de impregnação sem excesso de solução. A concentração da solução de impregnação foi calculada baseada na massa de precursor e no volume de poros do suporte. Foi preparado um catalisador contendo 0,5% (m/m) utilizando-se uma solução de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . O volume de poros foi obtido experimentalmente adicionando-se água até atingir o ponto de molhamento da superfície. A impregnação foi feita pela adição gota a gota da solução contendo o metal, seguida de intensa mistura com o sólido, a fim de se obter uma adequada distribuição do precursor do metal. O catalisador assim obtido foi seco em estufa a 110 °C por 18 h. Em seguida, calcinado em mufla a 500 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

### 3.2.2

#### Análise Termogravimétrica

As corridas não isotérmicas foram realizadas utilizando sulfato de magnésio heptahidratado (Merck – grau analítico) sem e com 20% em peso de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck – grau analítico) sem e com 30% em peso de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em um analisador termogravimétrico Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter. A análise foi realizada em uma atmosfera inerte de N<sub>2</sub> ultra-puro (Linde AG) com fluxo volumétrico de 20 mL.min<sup>-1</sup> e uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 1400°C para o sulfato de magnésio e 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup> até 800°C para o sulfato de amônio. A proporção de sólidos foi estabelecida e suavemente combinada usando almofariz e pilão, para proporcionar o contato ideal entre os sólidos, evitando qualquer efeito não químico em todo o sistema de reação.

### 3.2.3

#### Difração de Raio X

A caracterização do **ARTIGO I** da formação de fase foi realizada usando Técnicas de DRX (difração de raios X). Medições foram realizadas nessas amostras usando um Panalytical X'PERT Difratorômetro PRO e D-8 Bruker Discovery com CuK $\alpha$  e radiação CoK $\alpha$  respectivamente, uma etapa de varredura de 0,05° e um tempo de coleta de 5 segundos por etapa. Os cálculos de quantitativo do método de Rietveld foram feitos usando o TOPAS Academic, que inclui cálculos de Primeiros Principais (FP) para a fase determinação. Para esses cálculos, o parâmetro de rede, o tamanho cristalino, e a escala foi ajustada onde o valor do primeiro parâmetro indicava a porcentagem de fase em peso.

### 3.2.4

#### Microscópio eletrônico de varredura

As imagens do **ARTIGO I** foram obtidas usando FEG-SEM Jeol 7100FT. O escaneamento das imagens foi realizado usando o Secondary (SE) e Detectores de elétrons retro-espalhados (BSE) com aceleração de elétrons de 15 kV. A detecção do modo BED-C, que usa BSE, melhorou o contraste da imagem do número atômico (Z) das fases constituintes.

Para o **ARTIGO II** foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura/ Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS) da Hitachi modelo TM-3000.

### 3.3

#### Modelagem cinética

O método gráfico proposto por Vachuška e Vobořil (1971) e bem descrito por Speyer (1995) foi usado para modelar a TGA dados experimentais. O primeiro passo foi converter a perda de massa em fração de peso usando a Equação 48

$$f = \frac{m - m_0}{m_f - m_0} \quad (48)$$

onde  $f$  é a fração em peso,  $m$  é o valor da perda de massa em um determinado tempo,  $m_0$  é o valor inicial de perda de massa, e  $m_f$  é o valor final da perda de massa.

A variação da fração em peso em relação ao tempo pode ser descrito como a Equação 49

$$\frac{df}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) m_0^{n-1} (1-f)^n \quad (49)$$

onde  $t$  é o tempo,  $k_0$  é o fator pré-exponencial,  $R$  é o constante universal do gás,  $T$  é a temperatura,  $n$  é a ordem aparente de reação e  $Ea$  é a energia de ativação.

Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados e derivando em relação a  $t$  tem-se a equação resultante a Equação 50

$$\frac{d}{dt} \left( \ln \frac{df}{dt} \right) = \frac{d^2 f / dt^2}{df/dt} = \frac{-n(df/dt)}{1-f} + \frac{Ea}{RT^2} \frac{dT}{dt} \quad (50)$$

Considerando que  $\frac{dT}{dt}$  é a taxa de aquecimento ( $\emptyset$ ) e que o a temperatura é uma função do tempo,  $T = (\emptyset t + T_r)$ . Uma vez feito este passo, todos os valores podem ser usados em Equação 51

$$(\emptyset t + T_r)^2 \frac{d^2 f / dt^2}{df/dt} = -n \left[ \frac{(\emptyset t + T_r)^2 (df/dt)}{1-f} \right] + \frac{Ea \emptyset}{R} \quad (51)$$

onde  $T_r$  é a temperatura de referência obtida dos dados do TGA.

A ordem aparente de reação e a energia de ativação podem ser obtidos através dos coeficientes angular e linear, respectivamente. Um problema em relação a esse método é o erro encontrado ao calcular as derivadas. Normalmente, estes são obtidos usando o método das diferenças finitas, que já carrega um erro devido às aproximações feitas. Além disso, os dados TGA têm ruído, o que aumenta os valores de erro para os cálculos de derivadas. Para contornar esse problema, foi proposto aproximar os dados da fração em peso a um função analítica que elimina o erro nas derivadas. Devido à semelhança, a função sigmoidal foi usada para aproximar os valores da fração de peso. Esta função é exibida na Equação 52

$$f(x) = \frac{1}{1+e^{-(ax+b)}} \quad (52)$$

Os parâmetros 'a' e 'b' representam a suavidade e ponto de inflexão, respectivamente. Seus valores foram obtidos por usando a função nativa do MATLAB 'fminsearch', que é um método simplex modificado (**ARTIGO I**) e 'Minimize a function using the downhill simplex algorithm' (NELDER e MEAD, 1965; WRIGHT, 1996) em *Python* (**ARTIGO II**). Com a função sigmoidal definida, os valores da fração ponderal e as derivadas podem ser usados na Equação 51 para calcular a ordem aparente e os valores de energia de ativação. Todos os cálculos foram feitos utilizando MATLAB 2019b e *Python* 3.8.2.

## 4

### Breve discussão da contribuição da produção bibliográfica

Os **ARTIGO I** e **ARTIGO II** que se encontram no anexo 2 e 3 deste documento, tiveram como objetivo contribuir para uma melhor compreensão química da decomposição de sulfatos na presença de um agente modificador.

De acordo com Mello *et al* 2020 (**ARTIGO I**), o sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) foi selecionado, pois este sal tende a se decompor diretamente em óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) sem a formação de produtos intermediários. Seu estudo focou na reação de decomposição com e sem a presença de um catalisador de Pd suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usando um sistema termogravimétrico em uma atmosfera inerte bem como abordagens termodinâmicas e cinéticas para determinar a tendência termoquímica e as energias de ativação da reação, respectivamente.

A Figura 4 apresenta a porcentagem molar da composição de equilíbrio em função da temperatura para a decomposição do  $\text{MgSO}_4$  na presença de Pd e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pode se observar que  $\text{MgO}$  e  $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  são os principais produtos sólidos do sistema de reação, sendo o primeiro responsável pela maior parte do teor de magnésio. Após  $640^\circ\text{C}$ , o  $\text{MgSO}_4$  começa a se decompor formando preferencialmente uma solução sólida com os óxidos de magnésio e alumínio. Após  $1000^\circ\text{C}$ , o  $\text{MgO}$  torna-se o principal portador da espécie magnésio. Por volta de  $1240^\circ\text{C}$ , pode-se verificar que o  $\text{MgSO}_4$  está totalmente decomposto.

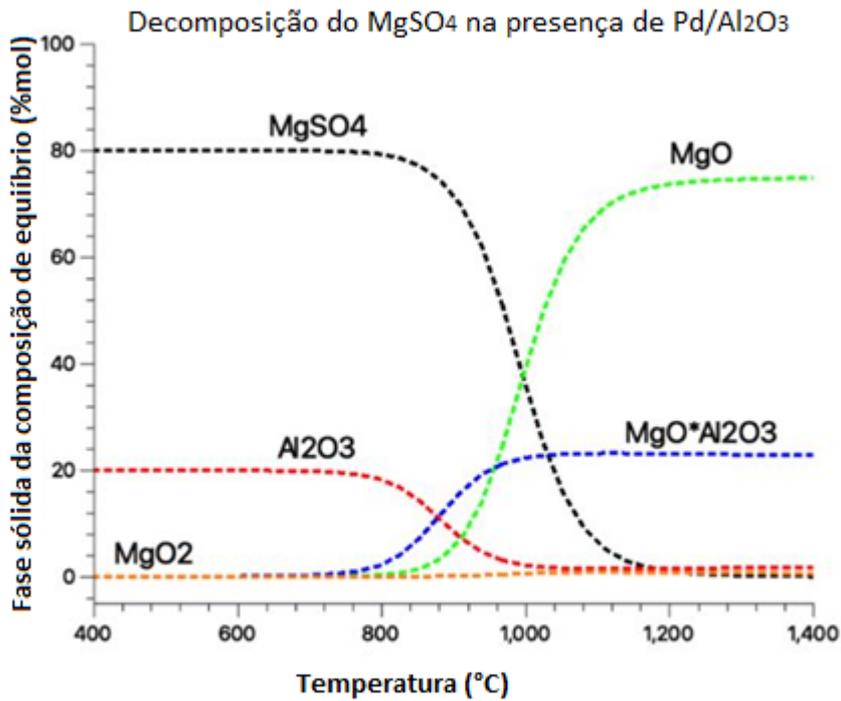


Figura 4 - Composição de equilíbrio de fase sólida em função da temperatura para espécies portadoras de magnésio e alumínio pelo dados do HSC Chemistry 10 (Fonte: Adaptado de Mello *et al* 2020)

A Figura 5 mostra a composição molar da fase gasosa produzida, em condição de equilíbrio, em função da temperatura. Pode-se ver que o  $\text{SO}_2$  tende a ser a principal espécie que contém enxofre. O  $\text{SO}_3$  produzido é mínimo, enquanto o  $\text{O}_2$  é proporcional à estequiometria da reação de decomposição.

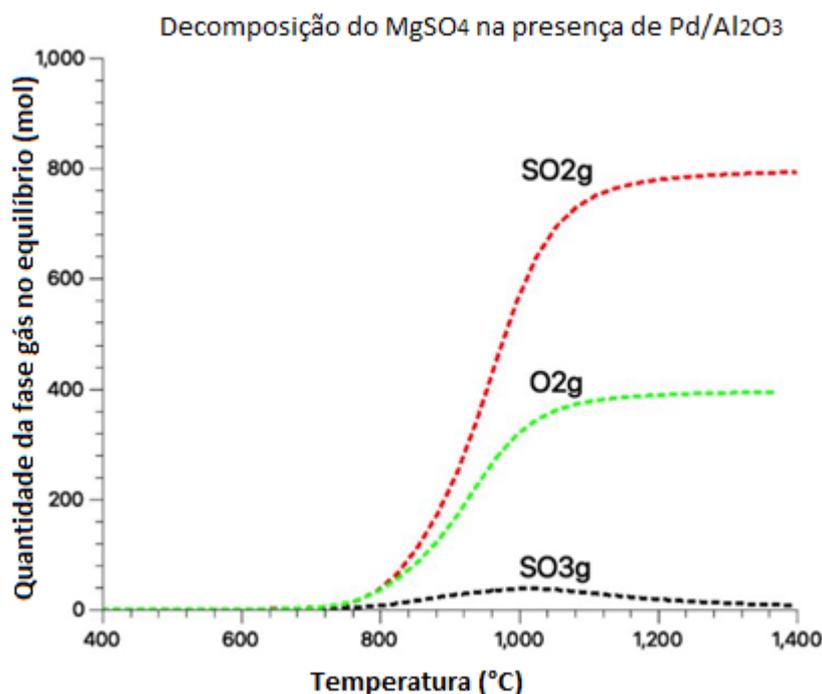


Figura 5- Composição de equilíbrio de fase gasosa em função da temperatura pelo dados do HSC Chemistry 10 (Fonte: Adaptado de Mello *et al* 2020)

Para o sulfato de amônio na presença e ausência de óxido de alumínio, **(ARTIGO II)** (Figura 6) a composição de equilíbrio em função da temperatura apresenta um comportamento ligeiramente diferente do sulfato de magnésio. Para Figura 6 (a) o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tem apenas como intermediário o NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> que começa a ser formado em temperaturas bem baixas, cerca de 200°C, sendo o único material em fase sólida presente até 500°C onde inicia-se sua decomposição. Na Figura 6 (b) observa-se para o sulfato de amônio na presença do óxido, ambos são predominantes até aproximadamente 250°C, após essa temperatura pode-se observar a formação de três produtos intermediários. Em um primeiro momento tem-se a perda de uma molécula de NH<sub>3</sub> dando origem ao NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> (bissulfato de amônio) que tem sua formação máxima em 250° e já não é mais presente em torno de 500°C. Concomitante a essa formação tem-se a produção do NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, oriundo das reações entre o sulfato e o óxido de alumínio e bissulfato também com óxido com produção máxima em 350°C, mostrando que essas reações podem ocorrer tanto em série como paralelamente. Com o aumento da temperatura pode-se observar a formação do sulfato de alumínio, originário da decomposição do sal duplo (NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), tendo sua formação máxima em 600°C, ao final tem-se a regeneração integral da alumina a partir da

decomposição do sulfato de alumínio, sendo o único produto sólido desta reação em 700°C.

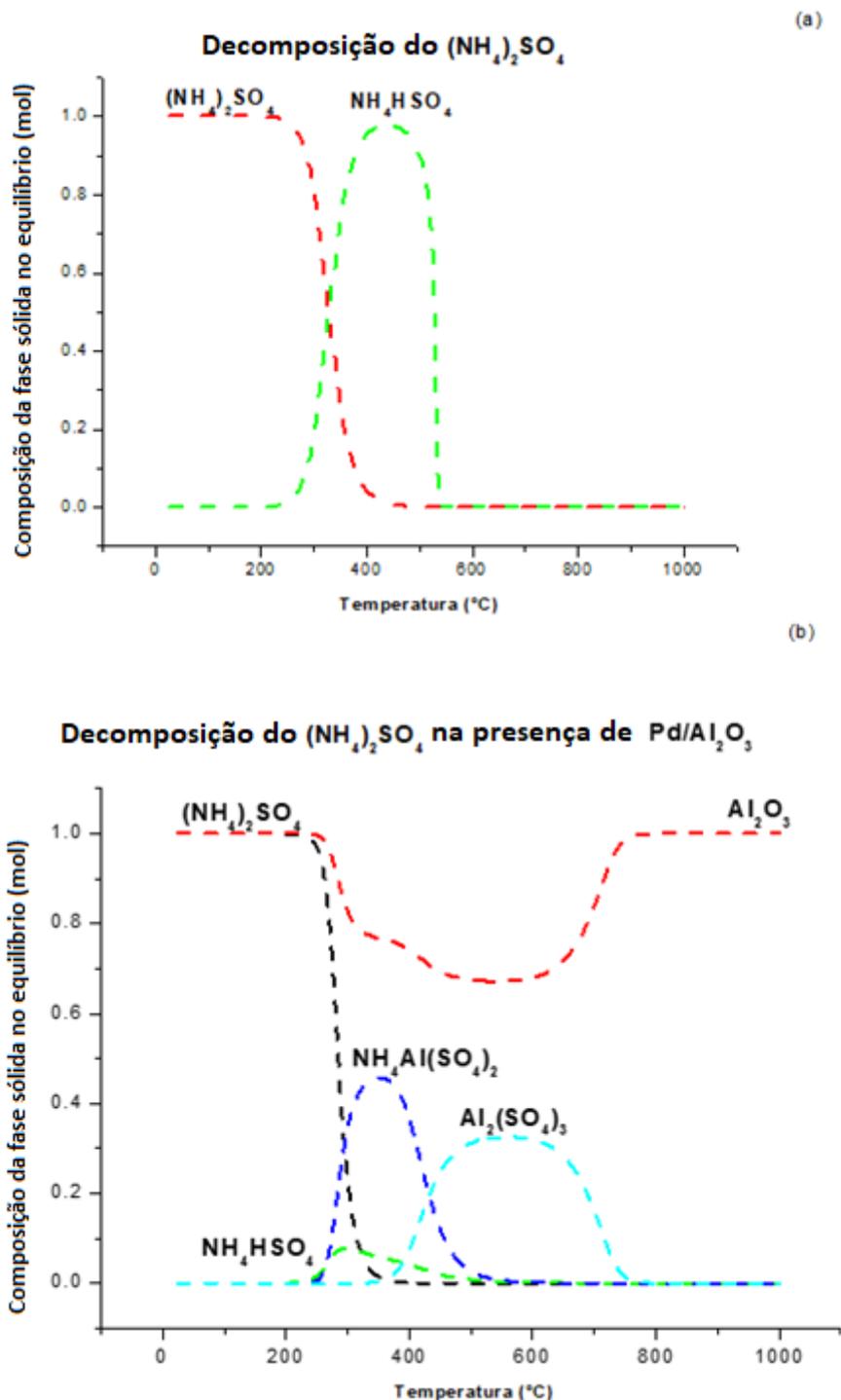


Figura 6- Composição de equilíbrio de fase sólida em função da temperatura para (a) sulfato de amônio puro e (b) sulfato de amônio e óxido de alumínio - razão molar (1:1), pelo dados do HSC Chemistry 10

A Figura 7 mostra a composição molar da fase gasosa produzida, em condição de equilíbrio, em função da temperatura. Pode-se ver que o  $\text{NH}_3$  é formado em duas etapas 250°C e 500°C para sulfato de amônio puro e 250°C e 400°C para a reação com a alumina, o mesmo perfil é observado para a produção de água. Em ambos os casos o  $\text{SO}_2$  tende a ser a principal espécie que contém enxofre. O  $\text{SO}_3$  produzido é mínimo e como esperado com perfil de produto intermediário, enquanto o  $\text{O}_2$  é proporcional à estequiometria da reação de decomposição. Todos os cálculos termodinâmicos consideram um sistema do tipo fechado, logo em um sistema de reação aberto com remoção frequente dos produtos gasosos, as condições de equilíbrio podem ser deslocadas a temperaturas mais baixas.

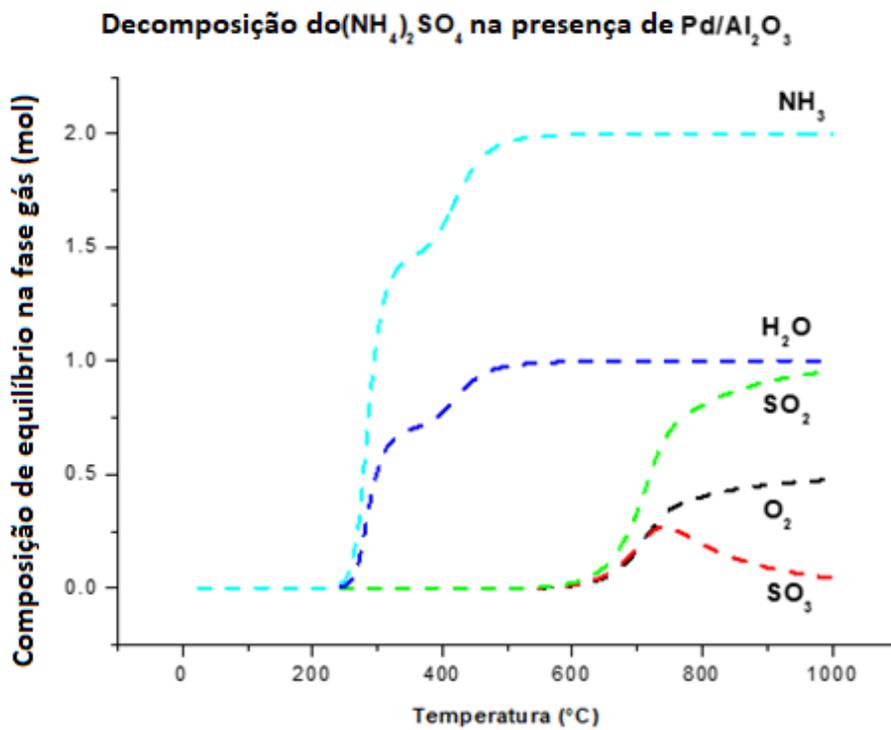
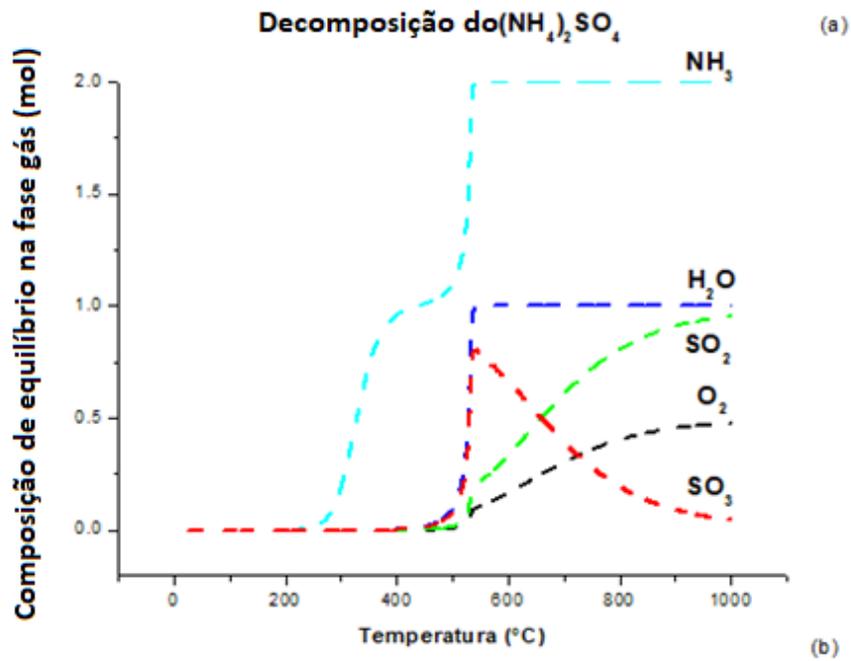


Figura 7 - Composição de equilíbrio de fase gasosa em função da temperatura para (a) sulfato de amônio puro e (b) sulfato de amônio e óxido de alumínio – razão molar (1:1) pelos dados do HSC Chemistry 10

A Figura 8 (**ARTIGO I**) apresenta uma comparação, com base na condição de equilíbrio, da decomposição do  $\text{MgSO}_4$ , com e sem Pd e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no sistema de reação entre  $400^\circ\text{C}$  e  $1400^\circ\text{C}$ . A quantidade molar no equilíbrio, bem como a primeira derivada de ambas as curvas, indicam que este sulfato metálico parece ser menos estável, termodinamicamente falando, na presença de paládio e alumina. A reação de decomposição tende a começar em temperaturas mais baixas, provavelmente devido a formação de  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . Observa-se também que a conversão total pode ser alcançada na mesma temperatura cerca de  $1240^\circ\text{C}$ .

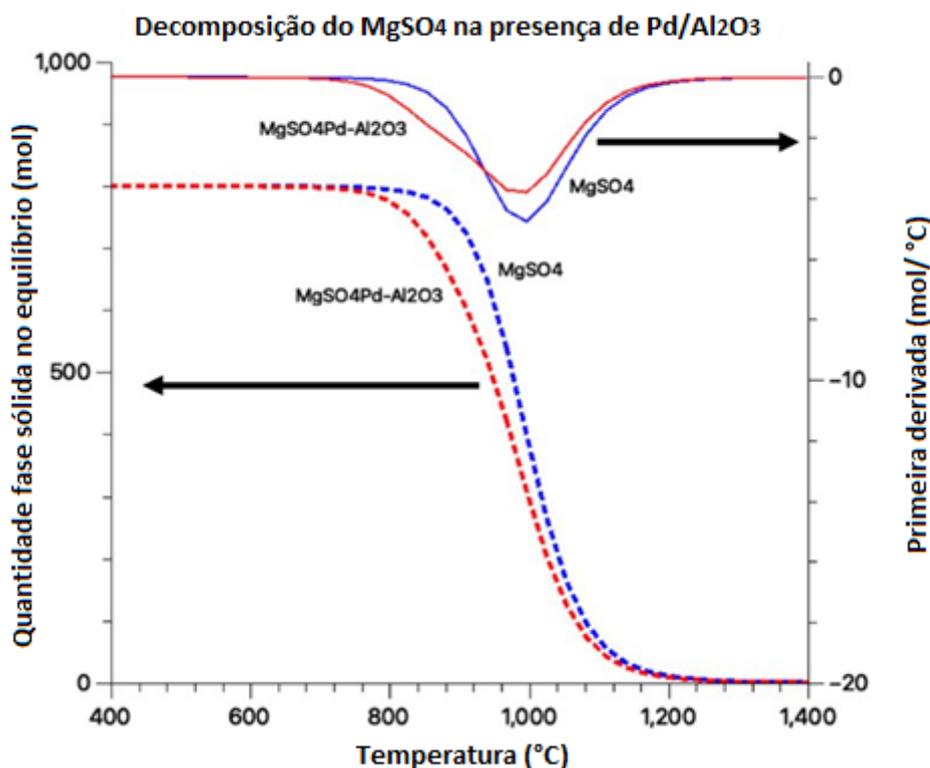


Figura 8 – Comportamento do  $\text{MgSO}_4$  na ausência e presença de 20%*m/m* Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  representado por meio da quantidade em equilíbrio em função da temperatura pelos dados do HSC Chemistry 10 (Fonte: Adaptado de Mello *et al* 2020)

Para o sulfato de amônio, na Figura 9 (**ARTIGO II**) também para o sistema em equilíbrio tanto puro como na presença de alumina. Observa-se que em uma primeira etapa ocorre a perda da amônia para ambos, representada pela perda de massa em aproximadamente  $500^\circ\text{C}$ . Para o sulfato puro tem-se o esperado da decomposição total do bissulfato de amônio formado, enquanto para o segundo caso observa-se a presença de mais uma curva de decaimento oriundo da decomposição do sulfato de alumínio. Com isso podemos inferir que temos uma possível separação dos produtos gasosos, sendo amônio e água presentes

na primeira etapa e posteriormente  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  na etapa final, restando apenas toda a alumina inserida no início da reação.

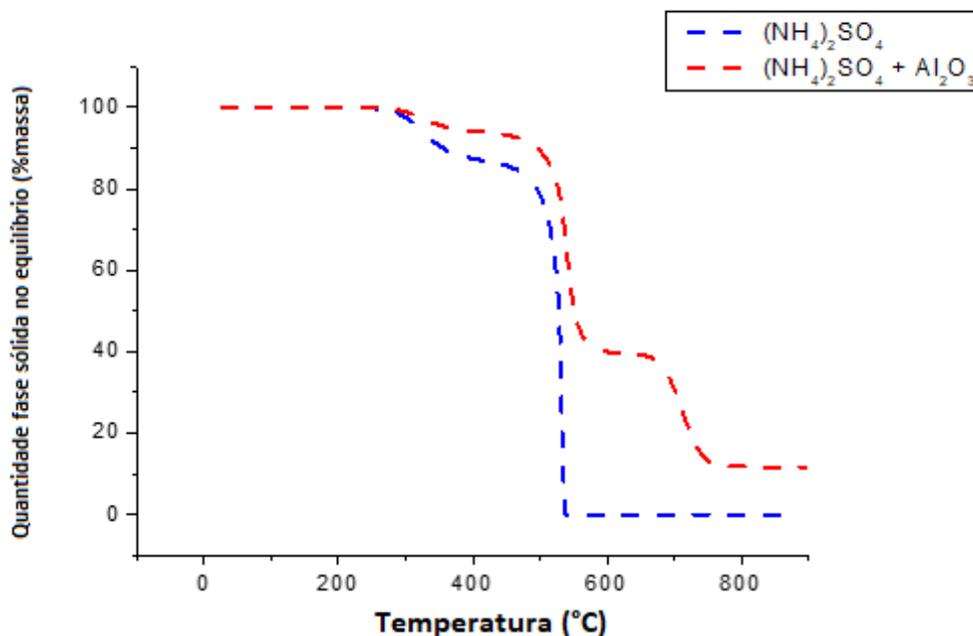


Figura 9 - Comportamento do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  na ausência e presença  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estequiométrico representado por meio da quantidade em equilíbrio em função da temperatura pelo dados do HSC Chemistry 10

As curvas termogravimétricas para o catalisador puro e do sulfato de magnésio anidro sem e com catalisador, os resultados são apresentadas na Figura 10 (**ARTIGO I**). Souza *et al* (2020) mostraram que a perda de massa das sete moléculas do sulfato de magnésio heptahidratado ocorre entre 100°C e 350°C. Portanto, os resultados da TGA são apresentados a partir de 400 °C para um melhor nível de detalhamento. Motivados pelos resultados dos cálculos termodinâmicos, foi realizada anteriormente uma corrida não isotérmica para o  $\text{MgSO}_4$  apenas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sem a presença de Pd sobre o suporte cerâmico e nenhuma diferença em comportamento térmico foi observado. Na Figura 10 (a) é mostrada a perda de massa do Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalisador acima de 400°C e observa-se que esse valor permanece constante em cerca de 14% até 1400 °C, esta perda de massa é provavelmente devido à água adsorvida e à transformação no cristal. Esse resultado está de acordo com as observações de Li *et al.*(2020). A Figura 10 (b) mostra os resultados de TGA da decomposição do sulfato de magnésio com e sem 20% em peso de Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

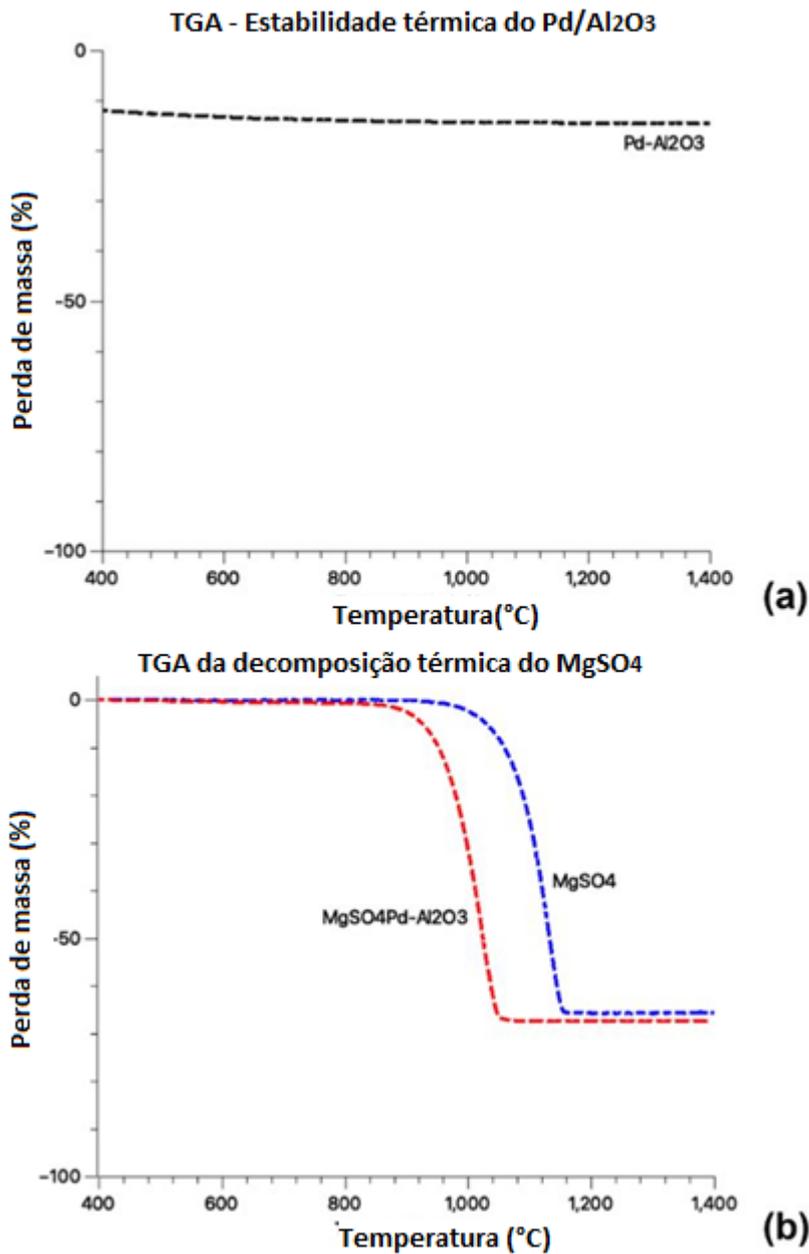


Figura 10 - Análise termogravimétrica TGA : (a) Estabilidade térmica do Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (b) efeito da presença do Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no comportamento da decomposição térmica (Fonte: Adaptado de Mello *et al* 2020)

A decomposição térmica do sulfato de magnésio sem a presença de catalisador começa acima de 950 °C, possivelmente produzindo óxido de magnésio e dióxido de enxofre gasoso e oxigênio. O final da decomposição ocorre em torno de 1150°C , com 66% de perda de massa final, próximo aos valores encontrados por Scheidema e Taskinen (2011). A presença do catalisador

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduz as temperaturas inicial e final da decomposição do sulfato térmico a 830 e 1050 °C, respectivamente.

A Figura 11 (**ARTIGO I**) mostra a fração em massa experimental e aproximação sigmoidal para a decomposição térmica de sulfato de magnésio anidro com e sem o Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalisador. Os valores de R<sup>2</sup> indicam que a função sigmóide está de acordo com os resultados experimentais do TGA. Além disso, os gráficos mostram como o catalisador afeta a reação, diminuindo a temperatura na qual a fração mássica começa a aumentar. Os parâmetros cinéticos, energia de ativação e ordem de reação são obtidos usando a Equação 51.

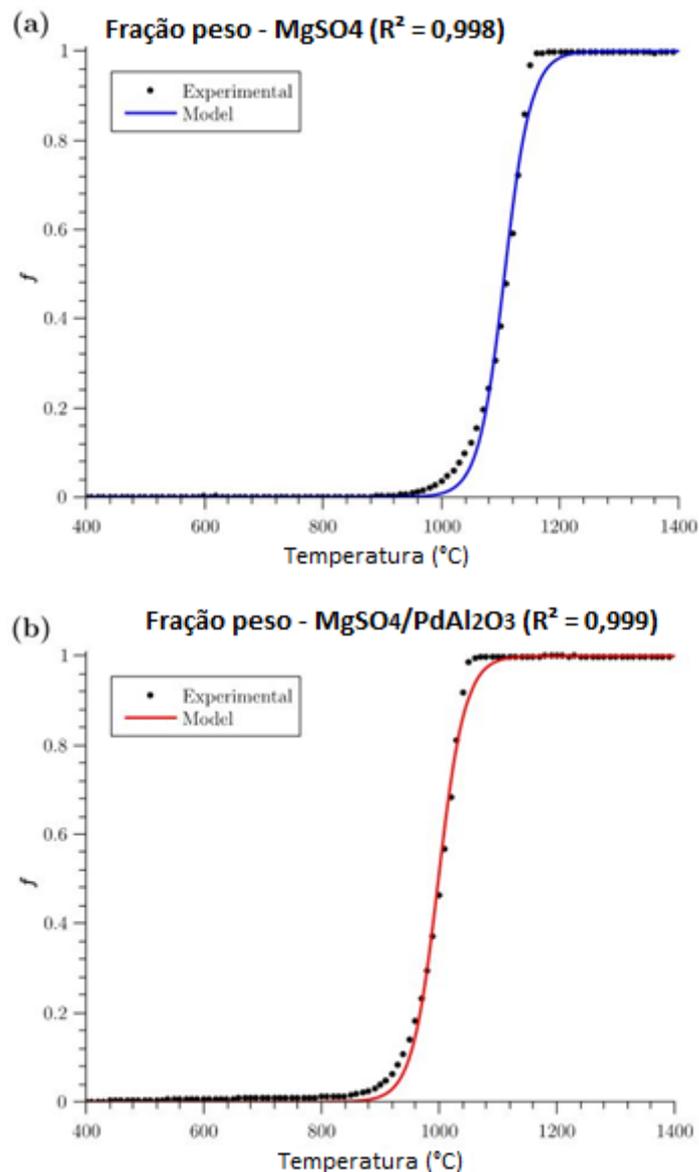


Figura 11- Valores experimentais e da aproximação sigmoidal da fração peso (a) MgSO<sub>4</sub> sem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (b) MgSO<sub>4</sub> com Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fonte : Adaptado de Mello *et al* 2020)

A Figura 12 descreve os gráficos para os casos sem e com o catalisador. O valores de  $R^2$  indicam um bom ajuste linear para ambos casos. A energia de ativação e a ordem de reação aparente são obtidos pelos coeficientes angular e linear, respectivamente.

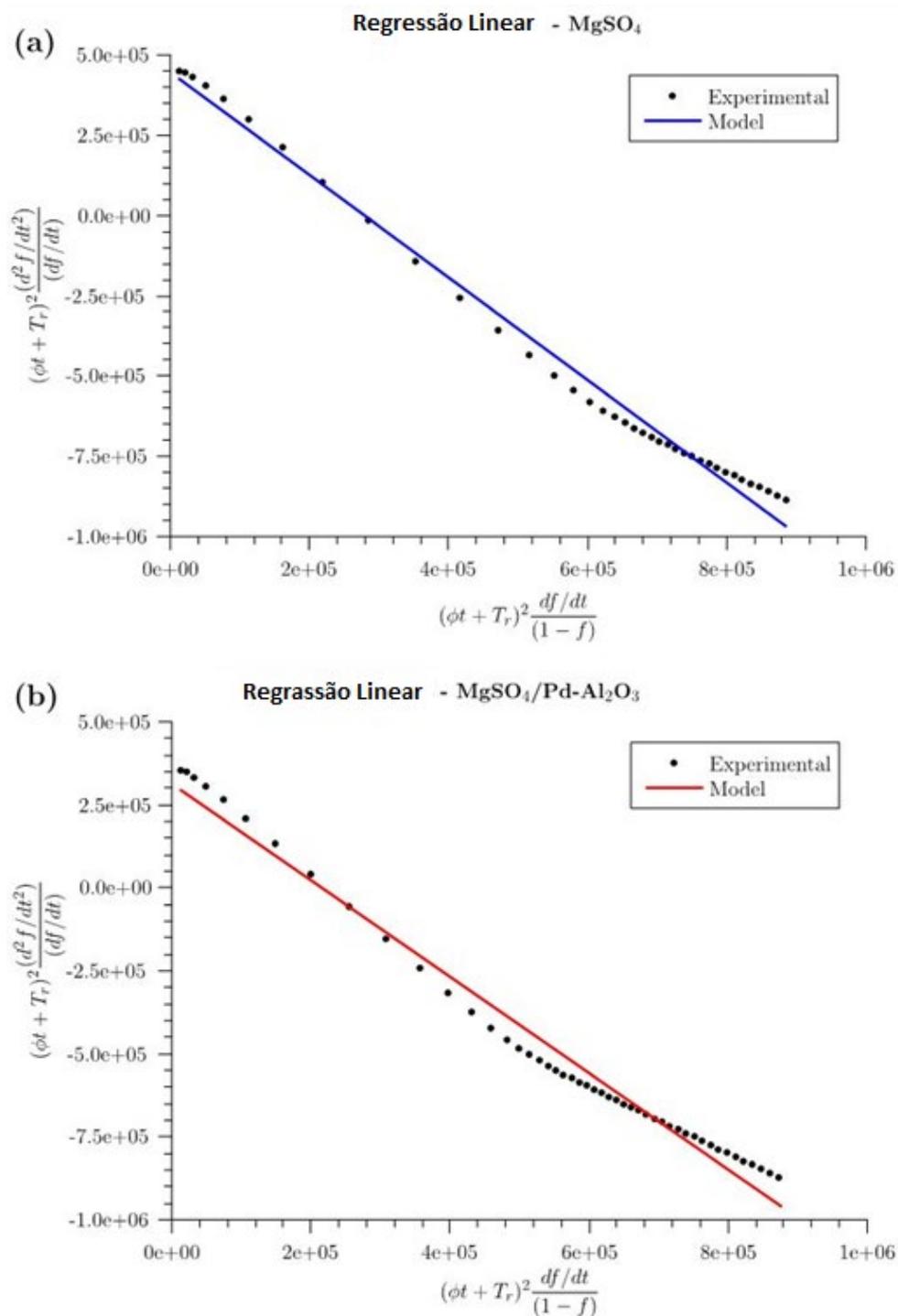


Figura 12 - Regressão linear (a)  $MgSO_4$  sem  $Pd/Al_2O_3$  (b)  $MgSO_4$  com  $Pd/Al_2O_3$  (Fonte: Adaptado de Mello *et al* 2020)

Os valores desses parâmetros cinéticos são exibidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores dos parâmetros cinéticos da decomposição do  $\text{MgSO}_4$  com e sem  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  (Fonte: Mello *et al* 2020)

<b>Etapa</b>	<b>sem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>com Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
Ordem aparente	1.6	1.4
Energia de ativação $\text{kJ.mol}^{-1}$	368.2	258.8
R <sup>2</sup>	0.991	0.981

A energia de ativação calculada neste trabalho sem a presença de catalisador está de acordo com os relatados por Brownell (1963), Hulbert (1968) e L'vov e Ugolkov (2004). Assim, é apropriado estimar que a redução da energia de ativação para a reação de decomposição térmica é de cerca de  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , cerca de 30% quando o catalisador está presente, mostrando que  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  pode ser uma boa alternativa para atingir o objetivo de redução da energia utilizada no processo de decomposição.

Para as análises termogravimétricas realizadas para o sulfato de amônio puro e na presença de 30% em massa de  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ , os resultados são apresentados na Figura 13 (**ARTIGO II**). Na Figura 13 (a) são mostradas as curvas da perda de massa do sulfato de amônio puro de 25 a  $500^\circ\text{C}$  para três taxas de aquecimento ( $10, 15$  e  $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ ). Não foram reportadas alterações de massa para valores abaixo de  $200^\circ\text{C}$ , corroborando com os resultados de Kwang *et al* (2014), porém observam-se dois eventos de perda de massa com o incremento da temperatura, o primeiro (15% de perda em massa) iniciando em torno de  $250^\circ\text{C}$  referente a liberação de uma molécula de amônio e formação do bissulfato (Equação 16), onde a perda de massa teórica é cerca de 13%; a próxima perda inicia-se em torno de  $300^\circ\text{C}$  e corresponde à decomposição do bissulfato de amônio onde todos os produtos gasosos são formados plenamente até  $500^\circ\text{C}$  (Equação 28). Esse resultados estão de acordo com as observações de Li *et al* (2020), Mohamed *et al* (2016), Zhou *et al* (2016), Mao *et al* (2011), Pérez *et al* (2006) e Petkova *et al* (2005) e Pappa *et al* (1995).

A Figura 13 (b) mostra os resultados de TGA da decomposição do sulfato de amônio na presença de  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  da temperatura ambiente até  $800^\circ\text{C}$ . As três taxas de trabalho apresentam comportamento semelhante. Pode-se observar que a primeira perda de massa ocorre em cerca de  $250^\circ\text{C}$ , mesmo patamar observado para amostra pura, cerca de 15% de perda de massa referente a produção do

bissulfato de amônio e formação do primeiro sal duplo  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ , a segunda queda inicia-se em torno de  $320^\circ\text{C}$ , etapa onde duas reações ocorrem: parte do bissulfato é decomposto direto em amônio, água e trióxido de enxofre junto com a formação do sal duplo de  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ , o que é explicado pela elevada perda de massa cerca de 70% onde teoricamente seriam apenas 30% pela formação deste sal duplo  $(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2)$ , tal comportamento é explicado visto que trabalha-se em fase sólidas onde o contato é de extrema importância para que ocorra a reação plenamente e a constante retirada dos gases pelo fluxo de inerte. Com o incremento da temperatura, tem-se próximo de  $400^\circ\text{C}$  a decomposição do sal duplo em  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , na sequência a partir de  $500^\circ\text{C}$  observa-se a decomposição deste em  $\text{SO}_3$  e regeneração total do óxido de alumínio ratificando as temperaturas encontradas por Sangita *et al* (2017), Li *et al* (2010) e Nagaishi *et al* (1981) para as interações anteriores a decomposição do sulfato de alumínio, que neste trabalho se iniciou cerca de  $90^\circ\text{C}$  antes do reportado por Rego *et al* (2021), Li *et al* (2010), Kuçuk e Yildiz (2006) e Apte *et al* 1988. A formação desses intermediários (bissulfato e sulfato duplo) também são observadas para interações com outros óxidos como de ferro, céria e potássio relatados por Zhang *et al* (2015), Song *et al* (2016) e Song *et al* (2013).

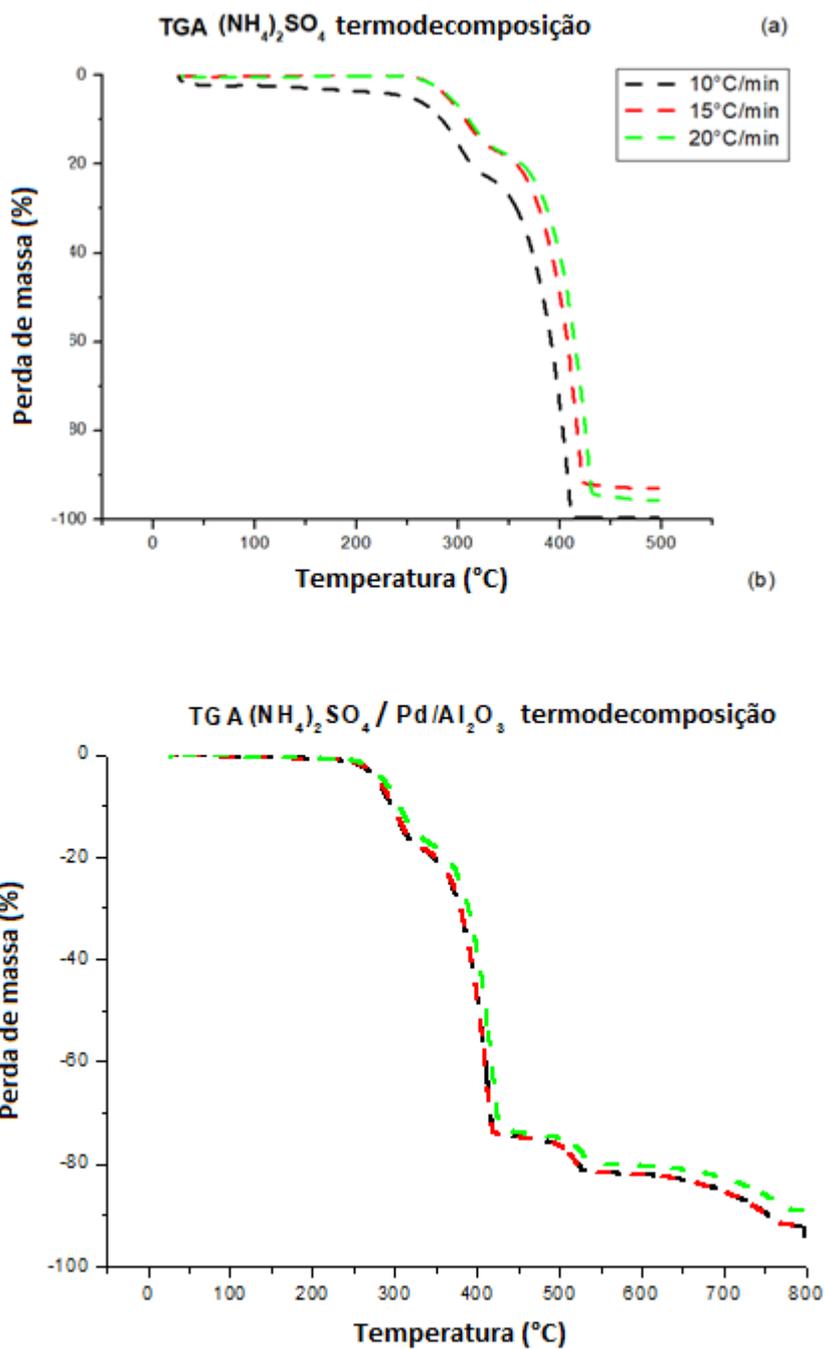


Figura 13 - Análise termogravimétrica TGA para três taxas de aquecimento : (a) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro e (b) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> razão estequiométrica

Para a investigação cinética da decomposição do sulfato de amônio puro, a Figura 14 (**ARTIGO II**) mostram a seguir a fração em massa experimental e a aproximação sigmoidal para a decomposição. Os valores de R<sup>2</sup> indicam que a

função sigmóide apresenta um bom ajuste aos resultados experimentais do TGA para as duas etapas reacionais.

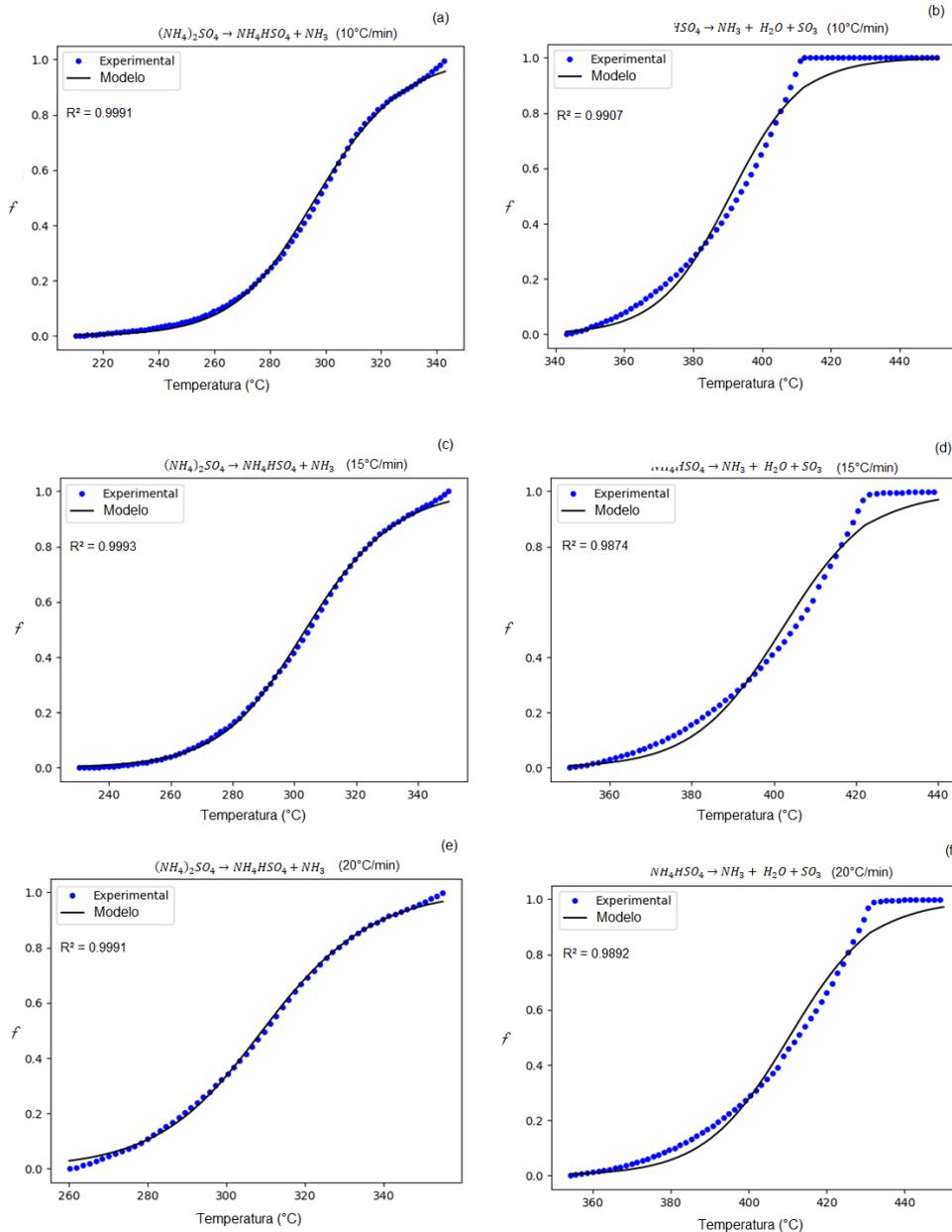


Figura 14- Valores experimentais e da aproximação sigmoidal da fração peso para as duas etapas de decomposição do sulfato de amônio puro (a) e (b) 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (c) e (d) 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e (e) e (f) 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

A Tabela 2 apresenta os valores de ordem aparente e energia de ativação obtidos através do método gráfico (Figura 15) (**ARTIGO II**) para as três taxas de aquecimento. Os valores médios de energia de ativação calculados neste trabalho para o sulfato de amônio puro foram de 154,7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e 283,3  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente visto que as três taxas apresentaram valores muito

próximos e estão de acordo com os relatados por Urano e Kiyoura (1970), Nagaishi *et al* (1981), e Yunzhu e Fahai (2011) .

Tabela 2 - Valores dos parâmetros cinéticos para as etapas (Equações 16 e 28) de decomposição do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nas taxas 10,15 e 20°C.min<sup>-1</sup>

<b>10°C.min<sup>-1</sup></b>		
<b>Etapa:</b>	<b>Equação 16</b>	<b>Equação 28</b>
Ordem aparente	1.73	1.79
Energia de ativação kJ.mol <sup>-1</sup>	147.92	296.50
R <sup>2</sup> (modelo)	0.9994	0.9994
<b>15°C.min<sup>-1</sup></b>		
Ordem aparente	1.73	1.80
Energia de ativação kJ.mol <sup>-1</sup>	153.59	282.31
R <sup>2</sup> (modelo)	0.9995	0.9997
<b>20°C.min<sup>-1</sup></b>		
Ordem aparente	1.74	1.80
Energia de ativação kJ.mol <sup>-1</sup>	162.48	271.00
R <sup>2</sup> (modelo)	0.9995	0.9996

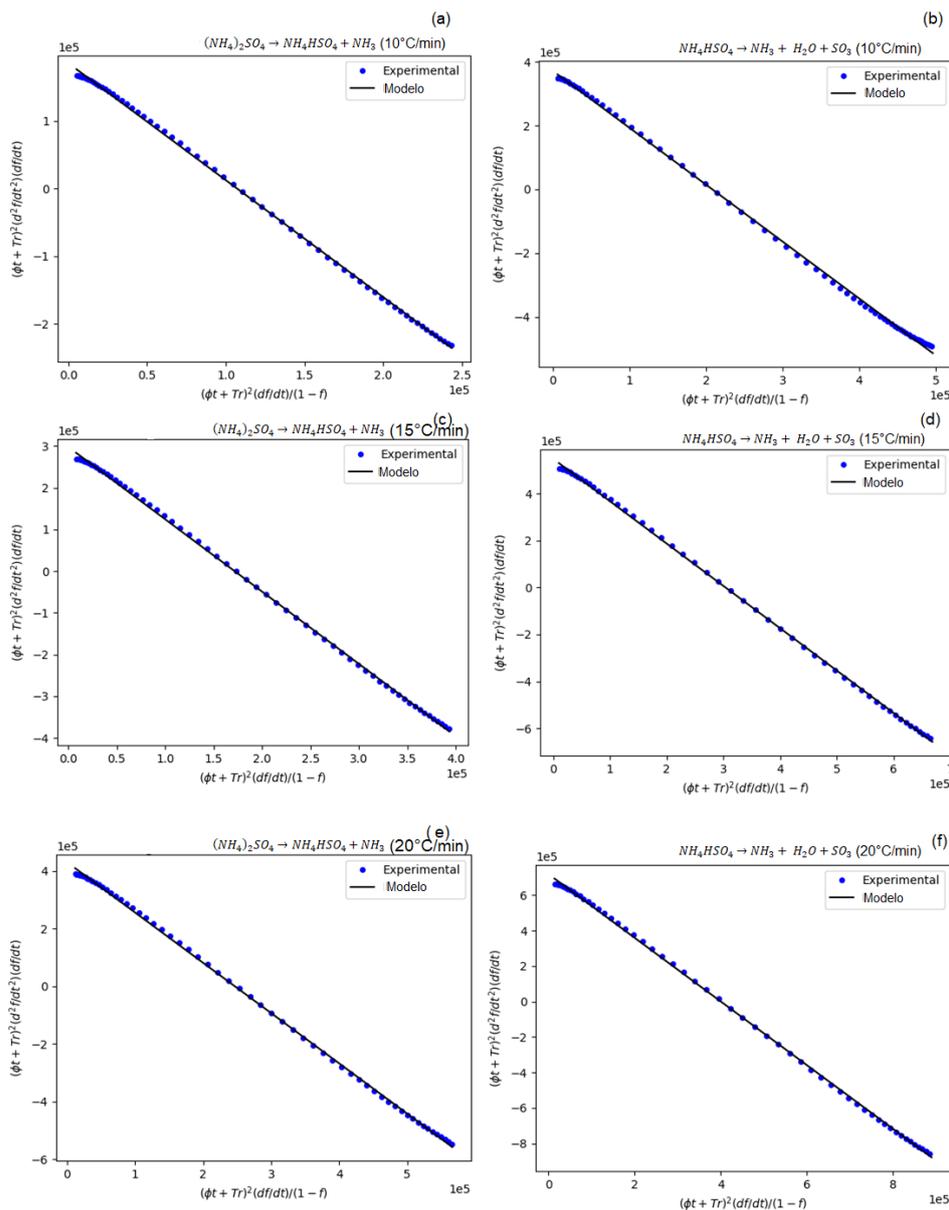


Figura 15 - Regressão linear para as equações 16 e 28 nas taxas de aquecimento de (a) e (b) 10; (c) e (d) 15 e (e) e (f)  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

A cinética para a reação do sulfato de amônio com o  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para a taxa de  $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , a Figura 16 (**ARTIGO II**) mostra a seguir a fração em massa experimental e a aproximação sigmoidal para a reação. Os valores de  $R^2$  indicam que a função sigmóide apresenta um bom modelo para os resultados experimentais do TGA para as quatro etapas reacionais. As imagens referentes a taxa de  $10^\circ\text{C}$  e  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  encontram-se no Anexo 1.

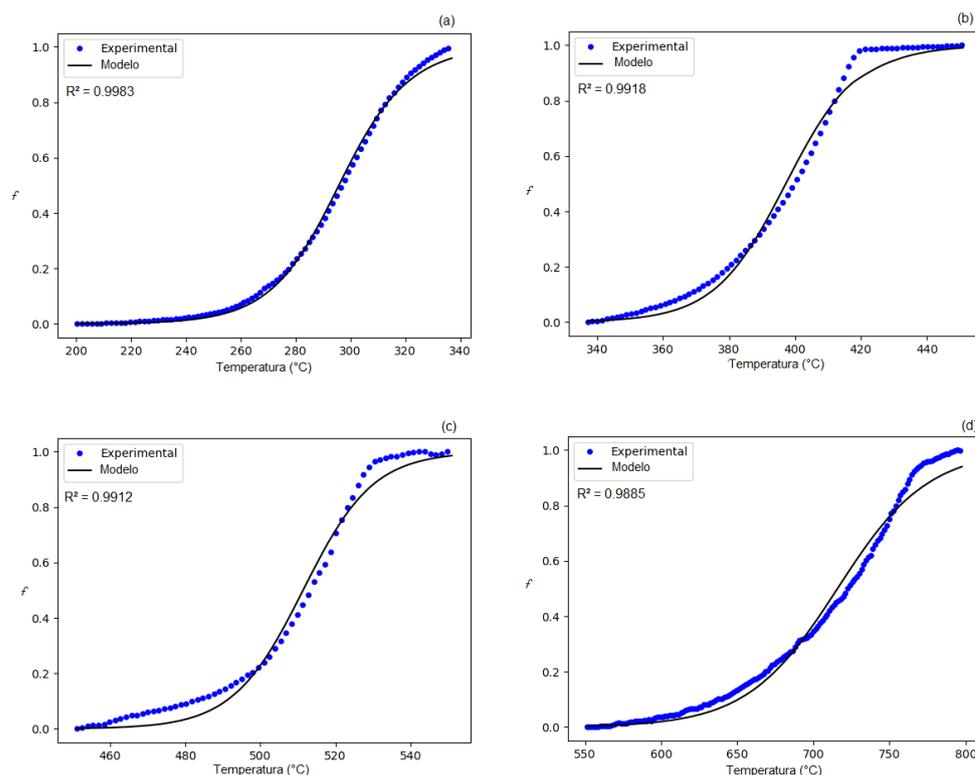


Figura 16 - Valores experimentais e da aproximação sigmoideal da fração peso na taxa de  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para as (a) primeira (b) segunda (c) terceira (d) quarta etapa de decomposição do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  com  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Para as energias de ativação e ordem aparente, a Figura 17 (**ARTIGO II**) descreve o método gráfico para a taxa de  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  obtidos pelos coeficientes angular e linear, respectivamente, todos valores são apresentados em seguida na Tabela 3. As figuras referentes a taxa de  $10^{\circ}\text{C}$  e  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  encontram-se no Anexo 1.

Os valores médios de energia necessária gerados pelo modelo para os dois primeiros processos foram de  $161,79$ ;  $278,50$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , por se tratar de uma combinação de reações tal valores não serão abordados mais profundamente. Para as etapas subsequentes, tem-se os valores de energia de ativação calculados de  $454,18$  e  $207,18$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente, pode -se observar que a etapa de decomposição do alumínio de amônio ( $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ) sendo a etapa que mais demanda energia. O valor de energia de ativação referente a última etapa de decomposição, oriundo da decomposição do sulfato de alumínio dando origem ao seu óxido, neste trabalho foi de 12 - 30% inferior ao observado em relatos de Rego *et al* (2021), Chou e Song (1984) e Johnson e Gallagher (1971) pelo método gráfico, a ordem aparente em torno de 1,7 esta de acordo com

encontrado na literatura. Pode-se supor que a presença do Paládio foi responsável por catalisar a decomposição do sal, de fato isto ocorre para outros sulfatos metálicos com temperatura de decomposição mais altas como o magnésio e o zinco (MELLO *et al* (2020) e KURBAN *et al* (2022)).

Tabela 3 - Valores dos parâmetros cinéticos para as quatro etapas de reação  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  + Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas taxas 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>

<b>10°C.min<sup>-1</sup></b>				
<b>Etapa</b>	<b>Primeira</b>	<b>Segunda</b>	<b>Terceira</b>	<b>Quarta</b>
Ordem aparente	1.78	1.80	1.85	1.71
Energia de ativação (kJ/mol <sup>-1</sup> )	169.54	284.34	460.57	206.45
R <sup>2</sup> (modelo)	0.9992	0.9995	0.9998	0.9991
<b>15° C.min<sup>-1</sup></b>				
Ordem aparente	1.75	1.82	1.87	1.74
Energia de ativação (kJ/mol <sup>-1</sup> )	167.77	285.48	462.39	204.57
R <sup>2</sup> (modelo)	0.9995	0.9997	0.9998	0.9994
<b>20° C.min<sup>-1</sup></b>				
Ordem aparente	1.74	1.79	1.85	1.71
Energia de ativação (kJ/mol <sup>-1</sup> )	148.07	265.69	439.58	210.53
R <sup>2</sup> (modelo)	0.9994	0.9996	0.9997	0.9992

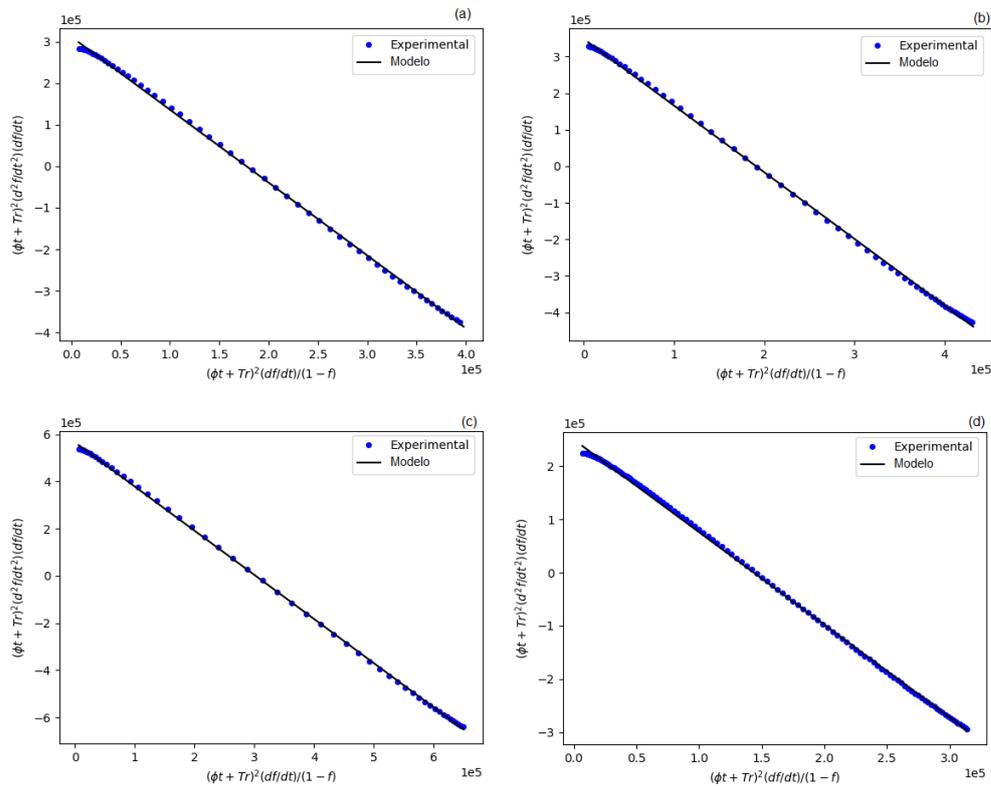


Figura 17 - Regressão linear na taxa de  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para as (a) primeira (b) segunda (c) terceira (d) quarta etapa de decomposição do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  com  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

A fim de se confirmar a composição mineralógica foram realizados duas microanálises por EDS para interpretar qualitativamente a composição química elementar do material produzido em  $500^{\circ}\text{C}$  e  $800^{\circ}\text{C}$  para reação do sulfato de amônio em presença de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cada análise foi realizada em diferentes áreas da amostra para obter uma maior amplitude analítica. A Figura 18 e 19 e a Tabela 4 representam o produto da reação em  $500^{\circ}\text{C}$  na taxa de  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

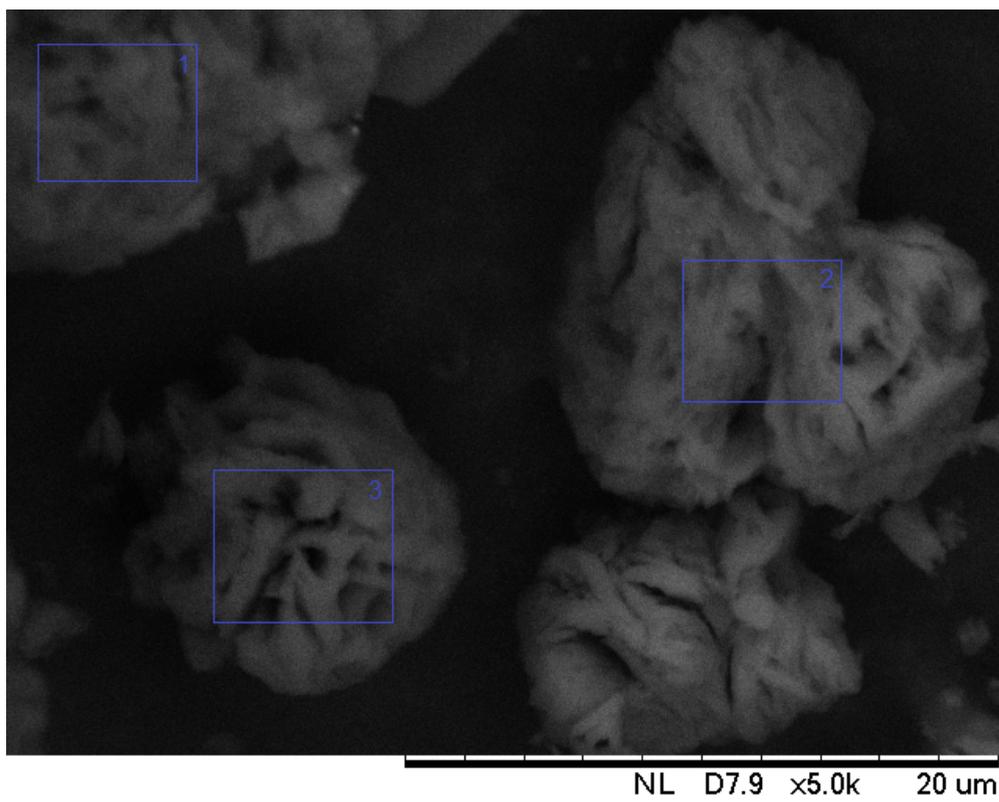


Figura 18 – Micrografia de elétrons microespalhados do produto da reação entre sulfato de amônio e Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 500°C, taxa de 15°C min<sup>-1</sup>.

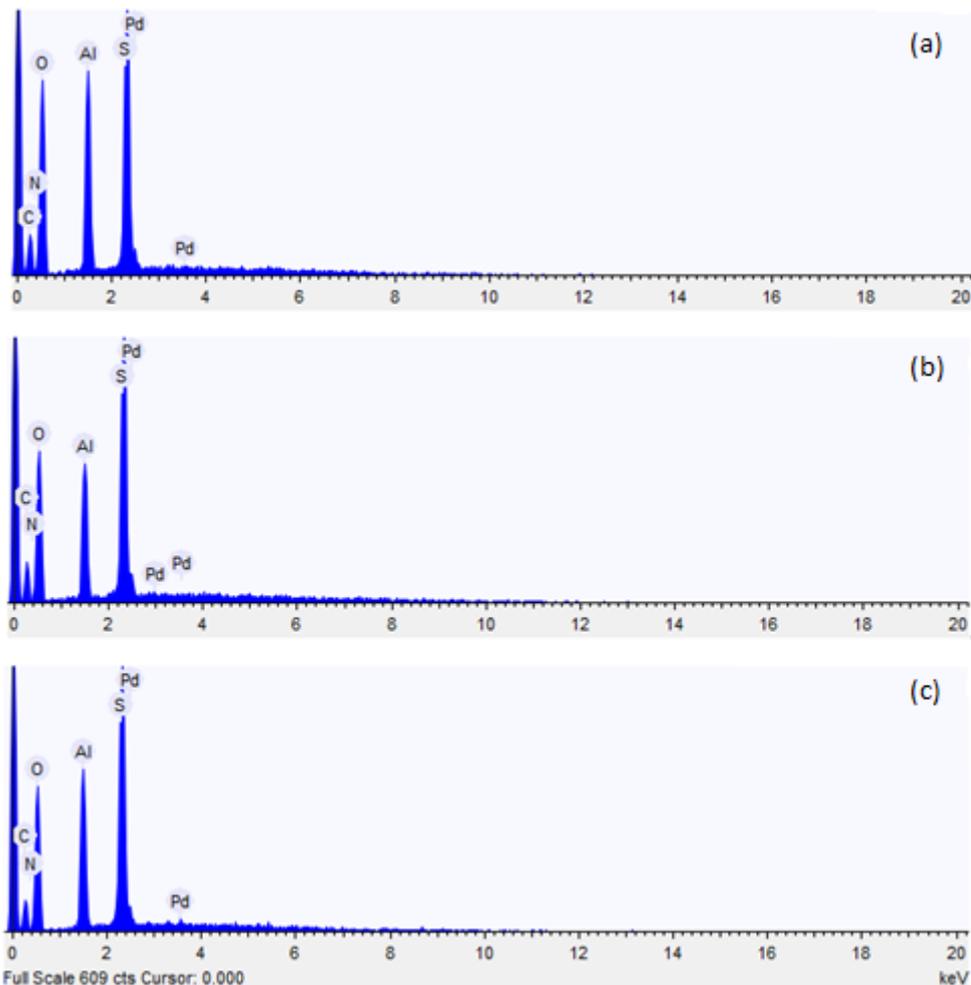


Figura 19 - Espectro da microanálise por EDS na região (a) 1 (b) 2 (c) 3 no produto de reação a 500°C.

Tabela 4- Resultados semi-quantitativos da microanálise por EDS na região 1, 2 e 3 para o produto da reação em 500°C

Elemento	Peso %		
	Região 1	Região 2	Região 3
Carbono	20.721	31.226	22.429
Nitrogênio	2.434	0	0.736
Oxigênio	49.411	43.593	46.571
Alumínio	9.56	7.096	9.432
Enxofre	17.873	18.084	20.588
Paládio	0	0	0.245

O resultado obtido vai de encontro com as análises termogravimétricas. Supõe-se que o enxofre que foi registrado pela EDS é provavelmente parte do

sulfato que não foi decomposto ainda em óxido de alumínio, não se observa a presença de nitrogênio que seria oriundo do sulfato de amônio mostrando que nesta temperatura ele já foi totalmente decomposto. Observa-se a presença de paládio em pequenas quantidades corroborando com o esperado de 0,3% em massa presente na alumina.

A Figura 20 e 21 e a Tabela 5 representam o produto da reação em 800°C na taxa de 15°C.min<sup>-1</sup>.

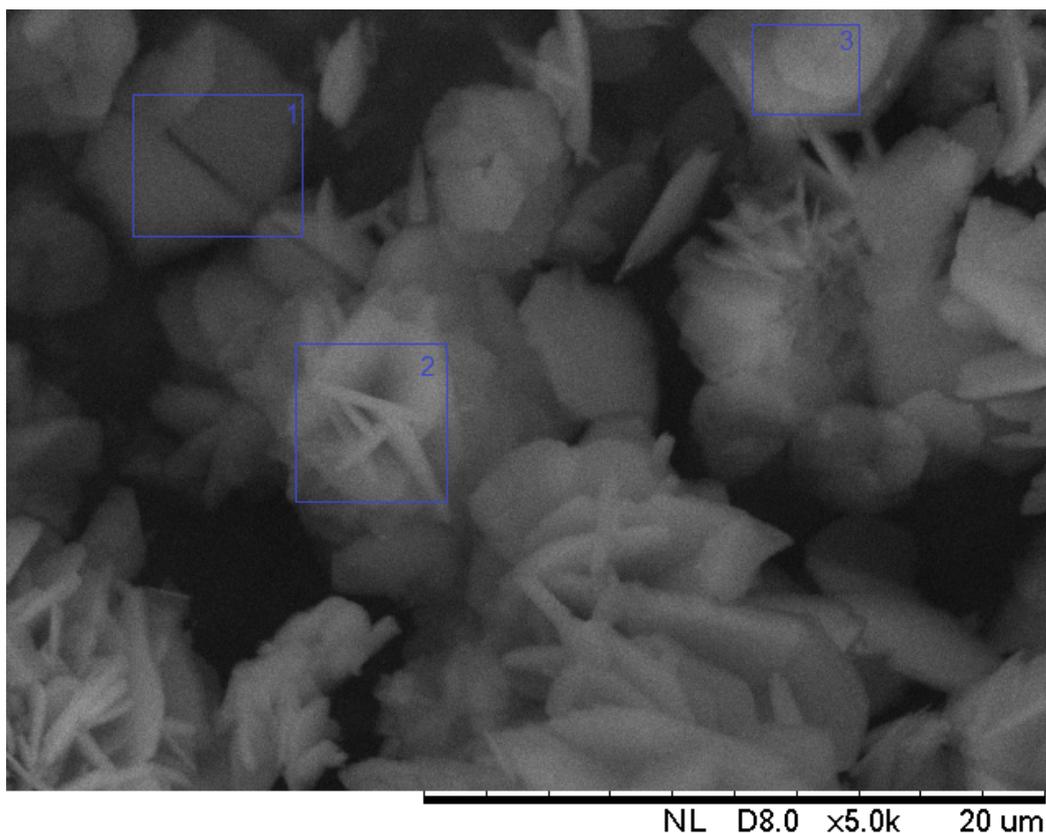


Figura 20 - Micrografia de elétrons microespalhados do produto da reação entre sulfato de amônio e Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 800°C, taxa de 15°C.min<sup>-1</sup>.

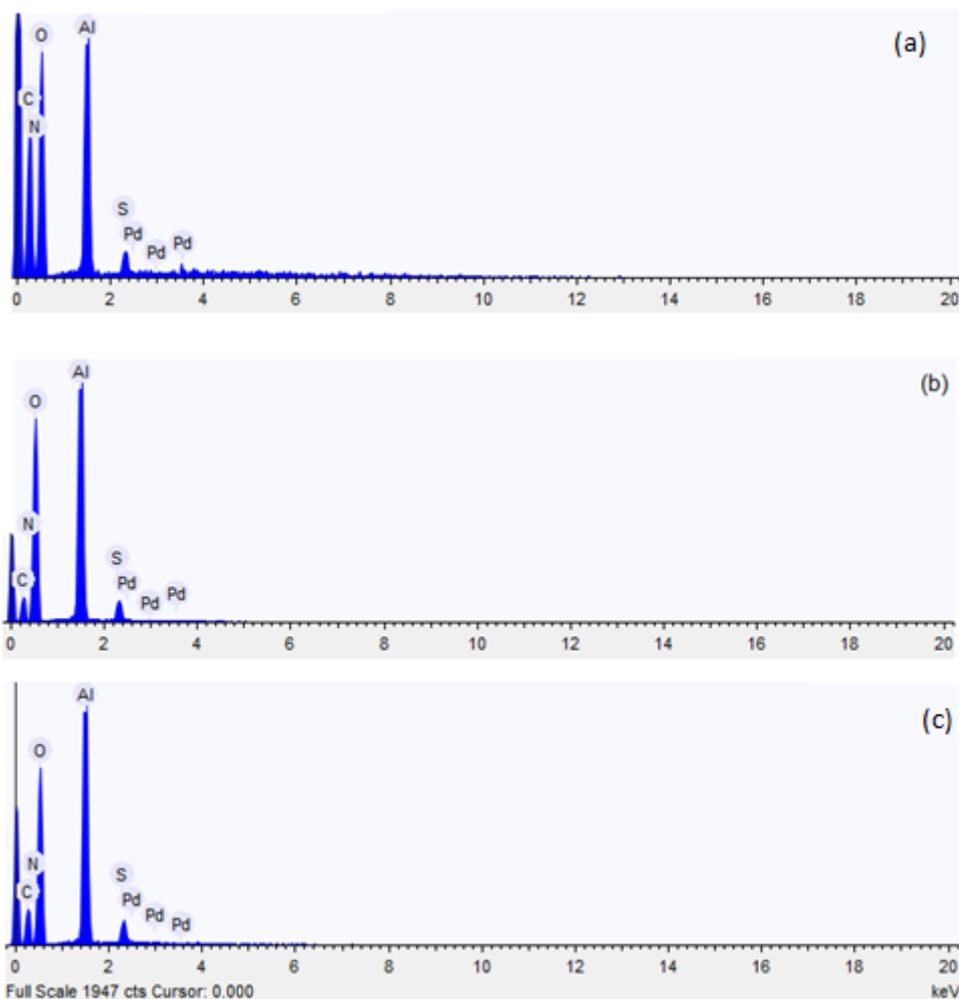


Figura 21- Espectro da microanálise por EDS na região (a) 1 (b) 2 (c) 3 no produto de reação a 800°C

Tabela 5 – Resultados semi-quantitativos da análise por EDS na região 1, 2 e 3 para o produto da reação em 800°C

Elemento	Peso %		
	Região 1	Região 2	Região 3
Carbono	41.579	20.897	26.911
Nitrogênio	0	0	0
Oxigênio	46.636	57.052	52.511
Alumínio	10.243	19.948	18.289
Enxofre	1.227	2.103	2.174
Paládio	0.316	0	0.114

Para o produto reacional de 800°C observa-se uma diferença em relação ao anterior pois nesta temperatura a presença do enxofre é mínima mostrando que provavelmente todo sulfato já foi decomposto, assim como o amônio pois não se observa a presença nitrogênio. Para ambas análises a presença de carbono se dá pela presença do porta amostra.

## 5. Considerações Finais

A respeito da decomposição térmica de  $\text{MgSO}_4$  com catalisador  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  observou-se que seu produto, conforme previsto pela termodinâmica, possui uma presença maior de  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , além de pequenas quantidades de  $\text{Pd}$  e uma fase oxidada contendo  $\text{Mg}$  e  $\text{Al}$ . Os resultados da análise térmica e da modelagem cinética, pode-se observar que, na presença do catalisador, a decomposição do  $\text{MgSO}_4$  inicia-se por volta de  $830^\circ\text{C}$ , sendo o  $\text{MgO}$  a principal espécie portadora de magnésio. A presença do catalisador  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  reduziu a temperatura inicial da decomposição térmica do sulfato em aproximadamente  $120^\circ\text{C}$ . A temperatura final, na qual a variação de massa associada à decomposição cessa, foi reduzida para quase  $100^\circ\text{C}$ . Nos estudos de cinética, a função sigmóidal foi utilizada com sucesso como valores de aproximação da fração de peso para minimizar o erro dos cálculos das derivadas. O catalisador  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  é uma boa alternativa na redução da temperatura de decomposição térmica dos sulfatos e foi responsável por diminuir a energia de ativação do processo de  $368,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para  $258,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Esses resultados podem ser uma contribuição interessante para operações baseadas em energia solar orientadas a ciclos de decomposição da água para produção de hidrogênio, pois podem fornecer algumas condições necessárias para diminuir os esforços de aquecimento para iniciar a produção de  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$  e aumentar a eficiência energética do processo.

A cerca da decomposição térmica de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  puro observou-se que ocorre em duas etapas com a presença do produto intermediário  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  conforme previsto pela termodinâmica. Os resultados da análise térmica e da modelagem cinética, pode-se observar que a primeira etapa de decomposição ocorre em torno de  $250^\circ\text{C}$  e os valores de  $154,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $1,7$  para energia de ativação e ordem aparente, enquanto para a segunda etapa inicia-se em cerca de  $300^\circ\text{C}$  com  $283,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $1,8$  tendo o modelo apresentado um valor de  $R^2$  satisfatório para as taxas de trabalho. Para sua reação do sulfato de amônio com  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  observou-se que existem ao menos quatro eventos ocorrendo neste processo. Em relação à TGA e à modelagem cinética tem-se que as etapas de perda de massa ocorrem em  $250$ ,  $320$ ,  $400$  e  $500^\circ\text{C}$ , sendo a etapa de decomposição do alúmen de amônio como produto o sulfato de alumínio a etapa que possui uma maior energia de ativação no processo ( $454,18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). A etapa

de decomposição do sulfato de alumínio regenerando então a alumina ocorreu em temperaturas inferiores as encontradas na literatura, podendo então o paládio ter servido como agente redutor de energia nesta etapa (cerca de 12 a 30% menor). Por fim pode-se observar que no produto de reação em 500°C não existe mais presença de nitrogênio, sendo essa reação interessante pois pode fornecer algumas condições necessárias para diminuir os esforços de separar os produtos gasosos  $\text{NH}_3$  e  $\text{SO}_2$ , bem como redução da temperatura de aquecimento da última etapa de decomposição.

## 6. Sugestões para trabalhos futuros

- Investigação de catalisadores de óxidos metálicos como o de ferro (III) para etapa de decomposição do sulfato de magnésio e amônio por serem mais baratos;
- Investigação do óxido de alumínio puro para decomposição do sulfato de amônio;
- Estudo sobre recuperação e tempo de desativação do Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reações de decomposição de sulfatos;
- Estudo do mecanismo reacional a partir da quantificação e identificação dos produtos gasosos na decomposição dos sulfatos através de cromatografia gasosa e/ou espectrômetro de massa junto a saída do TGA;
- Caracterização do material sólido e efluente gasoso nos patamares de temperatura onde ocorrem a perdas de massa para o sulfato de amônio;
- Estudo detalhado sobre as etapas iniciais da reação do sulfato de amônio com óxidos metálicos.

## 7. Referências

- ABBAS HF, WAN DAUD WMA. **Hydrogen production by methane decomposition: a review**. Int J Hydrogen Energy. 2010;35(3):1160- 90
- ABE JO, POPOOLA API, AJENIFUJA E, POPOOLA OM. **Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation**. Int J Hydrogen Energy. 2019;44(29):15072-86
- ACHAR, B. N. N.; BRINDLEY, G. W.; SHARP, J. H. **Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes**. III Applications and limitations of Dynamic methods. Proceedings of the International Clay Conference. Anais...Jerusalem: 1966
- AGE, S. and KRUMDIECK, S. **System-level energy efficiency is the greatest barrier to development of the hydrogen economy**. Energy Policy, 37 (9) (2009), pp. 3325-333
- ALPERS C, JAMBOR JL, NORDSTROM D. **Sulfate minerals**. In: Alpers CN, Jambor JL, Nordstrom D, editors. Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance. Berlin: De Gruyter; 2001. 608 p.
- APTE NG, KIRAN E, HASSLER JC, CHERNOSKY JV. **Kinetic modeling of thermal decomposition of aluminum sulfate**. Chem Eng Commun. 1988;74(1):47-61.
- ASHIK UPM, WAN DAUD WMA, ABBAS HF. **Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – A review**. Renew Sustain Energy Rev. 2015;44:221- 56
- ATKINS P, DE PAULA J. **Physical chemistry thermodynamics, structure, and change**. 10th ed. New York City: WH Freeman and Company New York; 2014. 1060 p.
- BANERJEE AM, PAI MR, TEWARI R, RAJE N, TRIPATHI AK, BHARADWAJ SR, **A comprehensive study on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular catalyst used for sulfuric acid decomposition step in sulfur–iodine thermochemical cycle: changes in catalyst structure, morphology and metal-support interaction**. Appl Catal B. 2015;162:327-37
- BARBAROSSA V, BRUTTI S, DIAMANTI M, SAU S, DEMARIA G. **Catalytic thermal decomposition of sulphuric acid in sulphur–iodine cycle for hydrogen production**. Int J Hydrogen Energy. 2006;31(7):883-90
- BEGHI, G.E., **“A decade of Research on Thermochemical Water Hydrogen at the Joint Research Center, Ispra,”** *Int. J. Hydrogen Energy*, 11(12), 761-71, 1986.
- BESENBRUCH, G.E., **“General Atomic Sulfur-Iodine Thermochemical Water Splitting Process,”** *Am. Chem. Soc., Div, Pet, Chem. Preprint*, 271, 48, 1982.

BHOSALE R, KUMAR A, ALMOMANI F, GUPTA RB. **Solar thermochemical ZnO/ZnSO<sub>4</sub> water splitting cycle for hydrogen production.** Int J Hydrogen Energy. 2017;42(37):23474-83.

BHOSALE RR, KUMAR A, VAN DEN BROEKE LJP, GHARBIA S, DARDOR D, JILANI M, *et al.* **Solar hydrogen production via thermochemical iron oxide-iron sulfate water splitting cycle.** Int J Hydrogen Energy. 2015;40(4):1639-50.

BHOSALE RR. **Solar hydrogen production via thermochemical magnesium oxide – Magnesium sulfate water splitting cycle.** Fuel. 2020;275:117892

BHOSALE, R.; KUMAR, A.; ALMOMANI, F.; GUPTA, R.B.; **Solar thermochemical ZnO/ZnSO<sub>4</sub> water splitting cycle for hydrogen production.** Int J Hydrogen Energy, pp. 23474-83, 2017.

BHOSALE, R.; **Thermochemical H<sub>2</sub> production via solar driven hybrid SrO/SrSO<sub>4</sub> water splitting cycle.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, n. 1, p. 118-127, 2019.

BHOSALE, R.R.; AL MOMANI, F.; **Hydrogen production via solar driven thermochemical cerium oxide - cerium sulfate water splitting cycle.** MRS Advances, p. 1341-1346, 2017

BHOSALE, R.R.; KUMAR, A.; AL MOMANI, F.; KHRAISHEH, M.; TAKALKAR, G. **Solar Energy Storage via Thermochemical Metal Oxide/Metal Sulfate Water Splitting Cycle.** MRS Advances, p. 1341-1346, 2018.

BRECHER, L.E., SPEWOCK, S., ET AL., **“Westinghouse Sulfur Cycle for the Thermochemical Decomposition of Water,”** *Proceedings of the 1st World Hydrogen Energy Conf.*, 1 9A, 1-16, 1976.

BROWNELL WE. **Reactions between alkaline-earth sulfates and cristobalite.** J Am Ceram Soc. 1963;46(3):125-8.

BULCAO, R. N.; **Modelagem, simulação e estimação de parâmetros da decomposição térmica do alúmen de potássio.** Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ-2018.

BULCAO, R. N.; AVILLES, R. R.; SOUZA, R. F. M.; BRANDAO, A. L. T.; **Experimental Investigation and Kinetic Modeling of Potassium Alum Dodecahydrate Thermal Decomposition.** CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, v. 74, p. 559-564, 2019.

CARDOSO, J. H.; **Decomposição Redutora de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O na presença de H<sub>2</sub> (g).** Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ-2018

CHEARY RW, COELHO A. **A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting.** J Appl Cryst. 1992;25(2):109-21.

CHENG, L *et al.*, **Thermal analysis and decomposition kinetics of the dehydration of copper sulfate pentahydrate.** J. Therm. Anal. Calorim., vol. 135, no. 5, pp. 2697–2703, 2019.

CHOU I-M, SEAL RR, WANG A. **The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences.** J Asian Earth Sci. 2013;62:734-58.

CHOU, K.-S., & SOONG, C.-S. **Kinetics of the thermal decomposition of aluminum sulfate.** Thermochemica Acta, 78(1-3), 285–295. doi:10.1016/0040-6031(84)87154-3 (1984).

ÇILGI, G. K.; CETİŞLİ, H.; **Thermal decomposition kinetics of aluminum sulfate hydrate.** J. Therm. Anal. Calorim., vol. 98, no. 3, pp. 855–861, 2009

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. **Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data.** Nature, v. 201, p. 68–69, 1964.

COELHO AA. **TOPAS-Academic** [software]. Brisbane, Australia: TOPAS-Academic; 2007

COP 26 - **Raft report of the Conference of the Parties on its twenty-sixth session** , Conference of the Parties Glasgow, 31 October to 12 November 2021, disponível em : [https://unfccc.int/sites/default/files/resource/cp2021\\_L02E.pdf](https://unfccc.int/sites/default/files/resource/cp2021_L02E.pdf)

CORBO,P; MIGLIARDINI,F AND VENERI,O; **Hydrogen as Future Energy-Hydrogen Fuel Cells for Road Vehicles**, Springer Science & Business Media (2011), pp. 33-70[ISBN 978-0-85729-135-6]

CROSS HE, KRIEGER W, ANSCHUTZ E, REH L, HIRSCH M, inventors; Metallgesellschaft AG, assignee. **Process of producing magnesia with sulfuric acid recycle.** Frankfurt, Germany patent US4096235A. 1978.

DELLANO-PAZ, F. ;FERNANDEZ P.M. and SOARES, I. **Addressing 2030 EU policy framework for energy and climate: cost, risk and energy security issues** Energy (2016)

DHARWADKAR, S. R.; CHANDRASEKHARAIH, M. S.; KARKHANAVALA, M. D. **Evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric curves.** Thermochemica Acta, v. 25, p. 372–375, 1978.

FREEMAN, E. S.; CARROLL, B. The Application of Thermoanalytical **Techniques to Reaction Kinetics: The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate.** The Journal of Physical Chemistry, v. 62, n. 4, p. 394–397, 1958.

HABASHI F. **Handbook of extractive metallurgy.** Handbook of extractive metallurgy. Vol. 2. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 1997. 2435 p.

HALSTEAD WD. **Thermal decomposition of ammonium sulphate.** J Appl Chem 1970;20:129e32.

HANLEY ES, DEANE J, GALLACHÓIR B. **The role of hydrogen in low carbon energy futures—A review of existing perspectives.** Renew Sustain Energy Rev. 2018;82:3027-45

HILDENBRAND D.L., LAU K.H., BRITTAN, R.D. **Mechanistic aspects of metal sulfate decomposition process,** High Temperature Science 26 \_1990. 427–440.

HOTEIT, A.; BOUQUET, E.; SCHÖNNENBECK, C.; GILOT, P.; **Sulfate decomposition from circulating fluidized bed combustors bottom ash.** Chemical Engineering Science, v. 62, p. 6827-6835, 2007.

HUANG C, MOHAJERI N, MURADOV N, T-RAISSI A. **Solar thermocatalytic decomposition of ammonium sulfate.** In: American solar energy society e solar 2007: 36th ASES annual conf., 32nd national passive solar conf., 2nd renewable energy policy and marketing conference: sustainable energy puts America to work, vol. 1; 2007. p. 107e14

HULBERT SF. **Effect of processing parameters on the kinetics of decomposition of magnesium sulphate.** Mater Sci Eng. 1968;2(5):262-8

JOHNSON, D. W., & GALLAGHER, P. K. **Kinetics of the Decomposition of Freeze-Dried Aluminum Sulfate and Ammonium Aluminum Sulfate.** Journal of the American Ceramic Society, 54(9), 461–465. doi:10.1111/j.1151-2916.1971.tb12386.x (1971)

JONSSON,K; JOHANSSON,B; MÅNSSON , A; NILSSON, L.J.; NILSSON, M and SONNSJÖD, H.; **Energy security matters in the EU Energy Roadmap Energy Strategy Rev, 6 (2015), pp. 48-56**

KALYVA A,C , E.CH. VAGIA A , A.G. KONSTANDOPOULOS B,C , A.R. SRINIVASA D , A. T-RAISSI E , N. MURADOV E , K.E. KAKOSIMOS a **Hybrid photo-thermal sulfur-ammonia water splitting cycle: Thermodynamic analysis of the thermochemical steps** A.E.,\* International Journal of Hydrogen Energy Volume 42, Issue 15, 13 April 2017, Pages 9533-9544

KING MJ, DAVENPORT WG, MOATS MS. **Sulfuric acid manufacture: analysis, control, and optimization.** In: King MJ, Davenport WG, Moats M, editors. Sulfuric acid manufacture. 2nd ed. Oxford: Elsevier; 2013. 608 p

KNITTEL, D.R.; LAU, K.H.; HILDENBRAND, D.L.; **Effusion Studies of the Catalyzed Decomposition of Magnesium Sulfate.** Journal of Physical Chemistr, v. 84, p. 1890-1894, 1980.

KOBAYASH, S.; **Process for reductive calcining of magnesium sulfate.** U.S. Patent 4,225,573, 1979.

KOBAYASHI S, inventor. **Process for reductive calcining of magnesium sulfate.** Tokyo, Japan patent US4225573A. 1980.

KOBERTZ, D MULLER, M. **Experimental studies on NiSO<sub>4</sub> by thermal analysis and calorimetry.** CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, v. 45, p. 55-61, 2014.

KÜÇÜK, F., & YILDIZ, K. **The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry.** Thermochemica Acta, 448(2), 1070. doi:10.1016/j.tca.2006.07.003 (2006).

KURBAN, G.V.T.; REGO, A.S.C.; MELLO, N.M.; BROCCHI, E.A.; NAVARRO, R.C.S.; SOUZA, R.F.M. **Thermodynamics and Kinetic Modeling of the**

**ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O Thermal Decomposition in the Presence of a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst.**

Energies 2022, 15, 548. <https://doi.org/10.3390/en15020548>

KWANG,S; LEEAIN, HWAN; OHBJAE, K. **Temperature phase transformation and topochemical nature in ferroelastic (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.01.014>

L'VOV BV, UGOLKOV VL. **Kinetics of free-surface decomposition of magnesium and barium sulfates analyzed thermogravimetrically by the third-law method.** Thermochim Acta. 2004;411(1):73-9

LAILACH G, GERKEN R, inventors. **Process for the preparation of sulphur dioxide.** Leverkusen, Germany patent US 4824655A. 1989.

LAU KH, CUBICCIOTTI D, HILDENBRAND DL. **Effusion studies of the thermal decomposition of magnesium and calcium sulfates.** J Chem Phys. 1977;66(10):4532-9.

LAUREIRO, Y. *et al.* **Kinetic parameters for the thermal decomposition reactions of CrO<sub>3</sub> in AIR.** Thermochemica Acta, v. 143, n. C, p. 347–350, maio 1989.

LEE, B. J.; CHEON H.; NO, H.; YOON, J.; JUN KIM, S.; SOO KIM, E.; **An optimal operating window for the Bunsen process in the I–S thermochemical cycle.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, n. 9, p. 2200–2210, 2008.

LI , S; JIANHE,H; SHITING,L. **Kinetic of thermaldecomposition of NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O.** Chemical and Research and Application, vol 22 n°6 710 - 715 ,Jun 2010 China

LINDBERG D, BACKMAN R, CHARTRAND P. **Thermodynamic evaluation and optimization of the (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) system.** J Chem Thermodyn 2006;38:1568e83.

LITTLEFIELD J, WANG M, BROWN LC, HERZ RK, TALBOT JB. **Process modeling and thermochemical experimental analysis of a solar sulfur ammonia hydrogen production cycle.** Energy Procedia 2012;29:616e23

LU, P.W.T. **"Technological Aspects of Sulfur Dioxide Depolarized Electrolysis for Hydrogen Production,"** *Int. J. Hydrogen Energy*, 8(10), 773-81, 1983.

MAO, L., T-RAISSI, A., HUANG, C., & MURADOV, N. Z. (2011). **Thermal decomposition of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in presence of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.** International Journal of Hydrogen Energy, 36(10), 5822–5827.

MELLO NM. **Estudo cinético da reação de redução do NO pelo CO em catalisador de paládio suportado em alumina** [dissertação]. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2017

MOHAMED, S., MERWE, E.M.V.D., ALTERMANN, W., DOUCET, F.J., 2016. **Process development for elemental recovery from PGM tailings by thermochemical treatment: Preliminary major element extraction studies using ammonium sulphate as extracting agent.** *Waste Manage.* 50, 334–345. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.021>.

MONTANI SS. **Estudo da reação de redução do NO pelo CO em catalisadores modelo de paládio e cobre suportados em alumina e céria-zircônia** [dissertação]. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2014

MONTEIRO, F. Z. R. **Estudo da decomposição térmica da fibra do coco verde na presença de um catalisador nano estruturado.** [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.

MU, J; PERIMUTTER, D.D. **Thermal decomposition of inorganic sulfates and their hydrates** *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1981, 20, 4, 640–646

MUHAMMAD AF, AWAD A, SAIDUR R, MASIRAN N, SALAM A, ABDULLAH B. **Recent advances in cleaner hydrogen productions via thermo-catalytic decomposition of methane: admixture with hydrocarbon.** *Int J Hydrogen Energy.* 2018;43(41):18713-34

MURADOV N, T-RAISSI A, QIN N, KAKOSIMOS K. **Solar hybrid photo-thermochemical water-splitting cycle with in-situ thermal energy storage.** In: Paper presented at the HYdrogen POWer Theoretical and Engineering Solutions International Symposium (HYPOTHESIS), 6e9 September Toledo, Spain; 2015

NAGAI, T., TAMURA, S., & IMANAKA, N. (2010). **Thermal decomposition behavior of the rare-earth ammonium sulfate  $R_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ .** *Journal of Solid State Chemistry*, 183(7), 1504–1509.

NAGAISHI, T; ISHIYAMA,S; YOSHIMURA,J; MATSUMOTO M; YOSHINAGA,S; **Reaction of ammonium sulphate with aluminium oxide** *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 23 (1982) 201—207

NELDER, J.A. AND MEAD, R., **“A simplex method for function minimization”**, *The Computer Journal*, 7, pp. 308-313(1965)

NORMAN J, MYSELS K, SHARP R, WILLIAMSON D. **Studies of the sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle.** Int J Hydrogen Energy. 1982;7(7):545-56.

NUKI K, KUBO S, TERADA A, SAKABA N, HINO R. **Thermochemical water-splitting cycle using iodine and sulfur.** Energy Environ Sci. 2009;2(5):491.

OKHRIMENKO, L.; FAVERGEON, L.; JOHANNES, K.; KUZNIK, F.; **New Kinetic Model of the De- hydration Reaction of Magnesium Sulfate Hexahydrate: Application for Heat Storage.** Thermochemica Acta, v. 687, 178569, 2020

PAE, Y.I; LEE, S.H; SOHN, J.;. **Correlation between acidic properties of nickel sulfate supported on TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and catalytic activity for ethylene dimerization.** Catalysis Letters, v. 99, n. 3-4, p. 241-208, 2005.

PAPAZIAN HA, PIZZOLATO PJ, ORRELL RR. **The thermal decomposition of aluminum sulfate and hafnium sulfate.** Thermochem Acta. 1972;4(2):97-103.

PAPPA, A.A.; TZAMTZIS, N.E; STATHEROPOULOS,M.K;PARISSAKIS G.K; **Thermal analysis of Pinus halepensis pine-needles and their main components in the presence of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.** Thermochemica Acta 261 (1995) 165 1730040-6031/95/\$09.50

PÉREZ, J., PÉREZ, E., DEL VAS, B., GARCÍA, L., & SERRANO, J. L. (2006). **Analysis of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/(NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> mixtures by thermogravimetry and X-ry diffraction.** Thermochemica Acta, 443(2), 231–234.

PETERSON RC. **Cranswickite MgSO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O, a new mineral from calingasta, Argentina.** Am Mineral. 2011;96(5-6):869-77.

PETKOVA,V; PELOVSKI, Y AND HRISTOVA,V; **Thermal analysis for identification of e-beam nanosize ammonium sulfate** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 82 (2005) 813–817 <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0968-z>

PHADNIS, A.B.; DESHPANDE, V.V.; **On the Dehydration of MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.** Thermochemica Acta, v. 43, p. 249-250, 1981.

PICKLES, CHRISTOPHER A.; MARZOUHI, OMID. **Thermodynamic Investigation of the Sulphation Roasting of Electric Arc Furnace Dust.** Minerals, v. 9, n. 1, 2018.

PLEWA J, STEINDOR J. **Kinetics of reduction of magnesium sulfate by carbon oxide**. J Therm Anal. 1987;32(6):1809-20.

PREGGER, T.; GRAF, D.; KREWITT, W.; SATTLER, C.; ROEB, M.; MÖLLER, S; **Prospects of solar thermal hydrogen production processes**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, n. 10, p. 4256–4267, 2009.

PYSIAK J, GLINKA A. **Thermal decomposition of basic aluminium potassium sulphate. Part I. Stages of decomposition**. Thermochim Acta. 1981;44(1):21-8.

REDKO A, REDKO O, DIPIPO R. **Low-temperature energy systems with applications of renewable energy**. Oxford: Elsevier; 2020. 394 p

REGO, A.S.C.; MARPRATES, C.V.B.; SILVA, T.S.X.; NETO, J.G.; NAVARRO, R.C.S.; SOUZA, R.F.M.; BROCCHI, E.A.: **KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> thermal decomposition kinetics modeling through graphical and PSO methods**. Journal of Materials Research and Technology JMR&T, 2021 v. 14, p. 1975-1984.

ROCHE EG, PRASAD J, inventors. **Magnesium oxide recovery**. Perth, Australia patent WO 2007/070973 A1. 2007.

RODE, H.; HLAVACEK, V. **Detailed kinetics of titanium nitride synthesis**. AIChE Journal, v. 41, n. 2, p. 377–388, fev. 1995.

ROINE A. **HSC chemistry** [software]. Pori, Finland: Outotec; 2018.

SAKAKIBARA, M. *et al.* **Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data**. Nippon Kagaku Kaishi, v. 1989, n. 10, p. 1729–1732, 1989.

SANGITA,S; NAYAK,N; PANDA,C; **Extraction of aluminium as aluminium sulphate from thermal power plant fly ashes**, Transactions of Nonferrous Metals. Society of China, Volume 27, Issue 9, 2017, Pages 2082-2089, ISSN 1003-6326, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60231-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60231-0)

SATO, S., SHIMIZU, S., NAKAJIMA, N., AND IKEZOE, Y., “**A Nickel-Iodine-Sulfur Process for Hydrogen Production**,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 8(1), 15-22, 1983.

SCHEIDEMA MN, TASKINEN P. **Decomposition thermodynamics of magnesium sulfate**. Ind Eng Chem Res. 2011;50(16):9550-6.

SCHEIDEMA, M. N.; TASKINEN, P.; **Reductive Decomposition of Magnesium Sulfate**. European Metallurgical Conference, Conference Proceedings, p. 1021-1032. 2011.

SCHEIDEMA, M.; **The reaction mechanism and operating window for the decomposition of hydrated magnesium sulfate under reducing conditions.** Doctoral Dissertations – Department Material Science and Engineering. Aalto University School of Chemical Technology, Helsinki, Finland 2015

SCHOUBYE PCS, HANSEN OE, inventors; HALDOR TOPSOE AS, NIRO ATOMIZER AS, ASSIGNEE. **A process for the regeneration of mixtures containing sulphuric acid and metal sulphates into sulphuric acid and metal oxides.** Lyngby, Denmark patent EP 0125142 A2. 1984.

SCHOUBYE, P.C.S.; HANSEN, O.E.; **A Process for the regeneration of mixtures containing sulphuric acid and metal sulphates into sulphuric acid and metal oxides.** E.P. Patent 0,125,142, 1984.

SENCAR, M; POZEB, V and KROPE, T. **Development of EU (European Union) energy market agenda and security of supply** Energy, 77 (1) (2014), pp. 117-124

SGOBBI,A; NIJS,W.; DE MIGLIO, R.; CHIODI,A; GARGIULO,M. And THIELINT;G **How far away is hydrogen? Its role in the medium and long-term decarbonisation of the European energy system** J Hydrog Energy, 41 (1) (2016), pp. 19-35

SHICHAO, H, ZHIHONG,L **Efficient process for recovery of waste LiMn2O4 cathode material: Low-temperature (NH4)2SO4 calcination mechanisms and water-leaching characteristics** <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.03>

SIRIWARDANE, RANJANI V.; JR, JAMES A. POSTON; FISHER, EDWARD P; SHEN, MING-SHING; MILTZ, ANGELA L. **Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study.** Applied Surface Science, v. 152, n. 3-4, p. 219-236, 1999.

SONG, L ; CHAO, J; FANG, Y; HE, H; LI, J; QIU, W; ZHANG, G; **Promotion of ceria for decomposition of ammonia bisulfate over V2O5-MoO3/TiO2 catalyst for selective catalytic reduction,** Chemical Engineering Journal, Volume 303, 2016, Pages 275-281, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.124>

SONG, X., ZHAO, J., Li, Y., SUN, Z., & YU, J. (2013). **Thermal decomposition mechanism of ammonium sulfate catalyzed by ferric oxide.** Frontiers of Chemical Science and Engineering, 7(2), 210–217.

SOTO-DÍAZ, O. ; OROZCO-MENA, R. E.; ROMÁN-AGUIRRE, M.; ROMEROPAREDES, H.; CAMACHO-DÁVILA, A. A.; RAMOS-SÁNCHEZ, V. H.; **Metal sulfate decomposition using green Pd-based catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC: A common step in sulfurfamily thermochemical cycles**, *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 6–11, 2018.

SOUZA B, SOUZA R, SANTOS I, BROCCHI E. **MgSO<sub>4</sub> carbothermic reductive decomposition to produce a highly reactive MgO powder**. *J Mater Res Technol.* 2020;9(2):1847-55.

SPEYER R. **Thermal analysis of materials**. New York City: Marcel Dekker, Inc.; 1995. 298 p.

STRASZKO, J.; OLSZAK-HUMIENIK, M.; MOZEJKO, J.; **Kinetics of thermal decomposition of ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O**. *Inz. Chem. i Proces.*, vol. 17, no. 3, pp. 517–528, 1996.

SYRI S. , LEHTILA A. , EKHOLM T., SAVOLAINEN I. , HOLTINEN H. and PELTOLAINT E; GREENH, J. **Global energy and emissions scenarios for effective climate change mitigation—deterministic and stochastic scenarios with the TIAM model** *Gas Control*, 2 (2) (2008), pp. 275-285

TAGAWA, H. **Thermal decomposition temperatures of metal sulfates**. *Thermochimica Acta*, v. 80, n. 1, p. 23-33, 1984.

TAGAWA, H; HIROYUKI,S; **Kinetics of the thermal decomposition of some transition metal sulfates**. *Thermochimica Acta*, v. 91, p. 67-77, 1985.

TAKEHARA, Z., NOGAMI, M., AND SHIMIZU, Y., *Int. J. Hydrogen Energy*, **14**(4), 233-9. 1989.

THE MATHWORKS INC. **MATLAB (R2019b)** [software]. Natick, MA: The Mathworks Inc; 2019.

THEGE, I.L. **DSC Investigation of the thermal behaviour of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>** *Thermochimica Acta*, 60 (1983) 149-159

TIZZONI AC, CORSARO N, D'OTTAVI C, LICOCCIA S, SAU S, TARQUINI P. **Oxygen production by intermediate metal sulphates in sulphur based thermochemical water splitting cycles**. *Int J Hydrogen Energy*. 2015;40(11):4065-83.

TOMASZEWICZ, E.; KOTFICA, M.; **Mechanism and kinetics of thermal decomposition of nickel(II) sulfate(VI) hexahydrate**. J. Therm. Anal. Calorim., vol. 77, no. 1, pp. 25–31, 2004.

T-RAISSI A, MURADOV N, HUANG C, ADEBIYI O. **Hydrogen from solar via light-assisted high-temperature water splitting cycles**. J Sol Energy Eng 2007;129(2):184e9.

T-RAISSI A. **Solar high-temperature water-splitting cycle with quantum boost. Annual Progress Report**. Florida, US: University of Central Florida, Florida Solar Energy Center (FSEC); 2009.

T-RAISSI, A., HUANG, C., MAO, L., & MURADOV, N. (2009). **A new solar metal sulfate – ammonia based thermochemical water splitting cycle for the production of hydrogen**. Materials Issues in a Hydrogen Economy. doi:10.1142/9789812838025\_0002 10.1142/9789812838025\_0002

T-RAISSI, A., MURADOV, N., HUANG, C., & ADEBIYI, O. (2007). **Hydrogen From Solar Via Light-Assisted High-Temperature Water Splitting Cycles**. Journal of Solar Energy Engineering, 129(2), 184.

URANO,K; KIYOURA, R; **Mechanism, Kinetics, and Equilibrium of Thermal Decomposition of Ammonium Sulfate** Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., Vol. 9, No. 4, 1970

VACHUŠKA J, VOBOŘIL M. **Kinetic data computation from non-isothermal thermogravimetric curves of non-uniform heating rate**. Thermochim Acta. 1971;2(5):379-92.

VIGNES A. Extractive Metallurgy 1. **Extractive Metallurgy 1**. London: John Wiley & Sons, Inc./ISTE Ltd; 2011. 344 p.

WANDERLEY, K. B.; **Recuperação de Magnésio do Licor de Lixiviação de Minério Lamônico por Cristalização**. Tese (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Departamento de Engenharia Química, São Paulo, SP-2018

WRIGHT, M.H. “ **Direct Search Methods: Once Scorned, Now Respectable**”, in **Numerical Analysis** 1995, Proceedings of the 1995 Dundee Biennial Conference in Numerical Analysis, D.F. Griffiths and G.A. Watson (Eds.), Addison Wesley Longman, Harlow, UK, pp. 191-208.(1996)

YAN, Z., WANG, Z.; LIU, H.; TU, Y.; YANG, W.; ZENG, H.; QIU, J.; **Decomposition and solid reactions of calcium sulfate doped with SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, p. 491-498, v. 113, 2015.

YAN, Z.; WANG, Z.; WANG, X.; LIU, H.; QIU, J.; **Kinetic model for calcium sulfate decomposition at high temperature**. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, v.25, p. 3490- 3497,

YI, Y.; GUC, L.; LIU S.; JIND F.; **Magnesia reactivity on activating efficacy for ground granulated blast furnace slag for soft clay stabilisation**. Clay Science, v. 126, p. 57-62, 2016.

YING, Z.; ZHANG, Y.; ZHENG, X.; DOU, B.; CUI, G; **Simulation study on the microscopic characteristics of electrochemical Bunsen reaction in the sulfur-iodine cycle for renewable hydrogen production**. Applied Thermal Engineering, v. 152, p. 437– 444, 2019.

YUNZHU, F; FAHAI, C. **Thermal Decomposition Kinetics of Ammonium Sulfate** Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities Volume : 25 Issue : 2 Page : 341-346 ISSN : 1003-9015 ( 2011 )

ZAMBRANO AR, inventor; Hanna Mining Co OP, assignee. **Production of high purity and high surface area magnesium oxide**. United States patent US 11722480 A 19800131; 4298379. 1981.

ZAMBRANO, A.; **Production of high purity and high surface área magnesium oxide**. W.O. Patent 8,102,153, 1981.

ZHANG, L; ZOU, W.X. ; MA, K.L. ; CAO, Y; XIONG, Y; WU, S.G.; TANG, C.J. GAO, F.; DONG, L. . **Sulfated temperature effects on the catalytic activity of CeO<sub>2</sub> in NH<sub>3</sub>-selective catalytic reduction conditions** J. Phys. Chem. C, 119 (2015), pp. 1155-1163

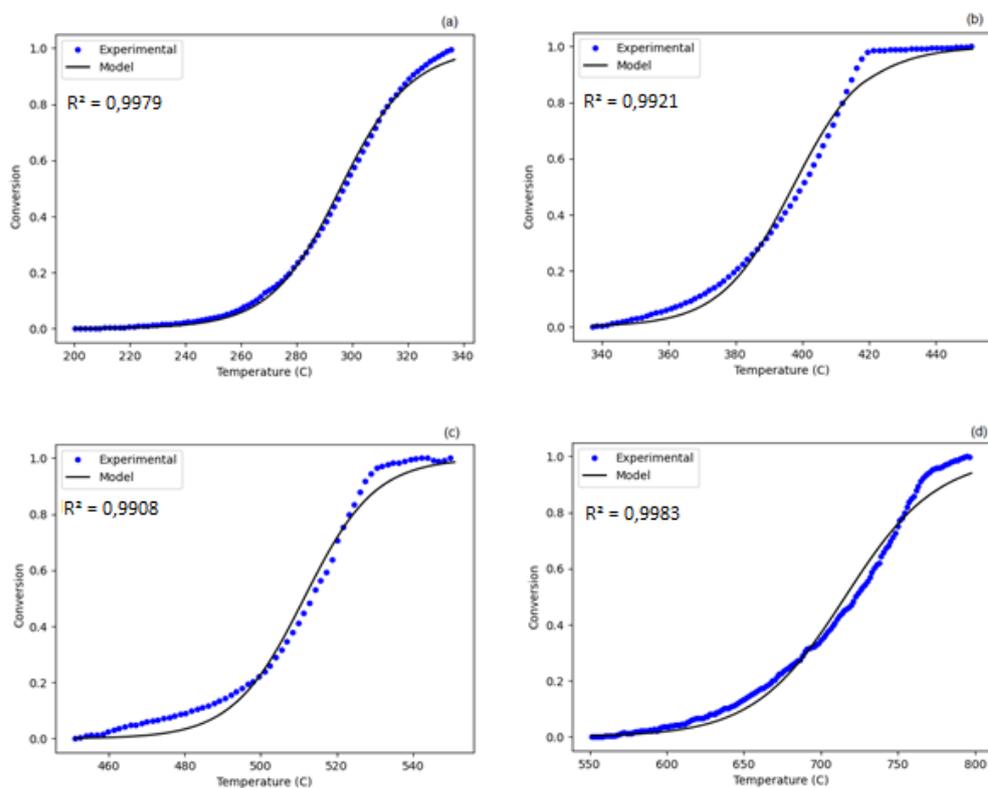
ZHOU, L. S., MING, D. Z., LI, Z. X., & LI, H. P. (2013). **The Mechanism of Thermal Decomposition for Ammonium Sulfate and Ammonium Bisulfate via Addition of Ferric Oxide**. Advanced Materials Research, 803, 68–71. doi:10.4028/www.scientific.net/am

8.

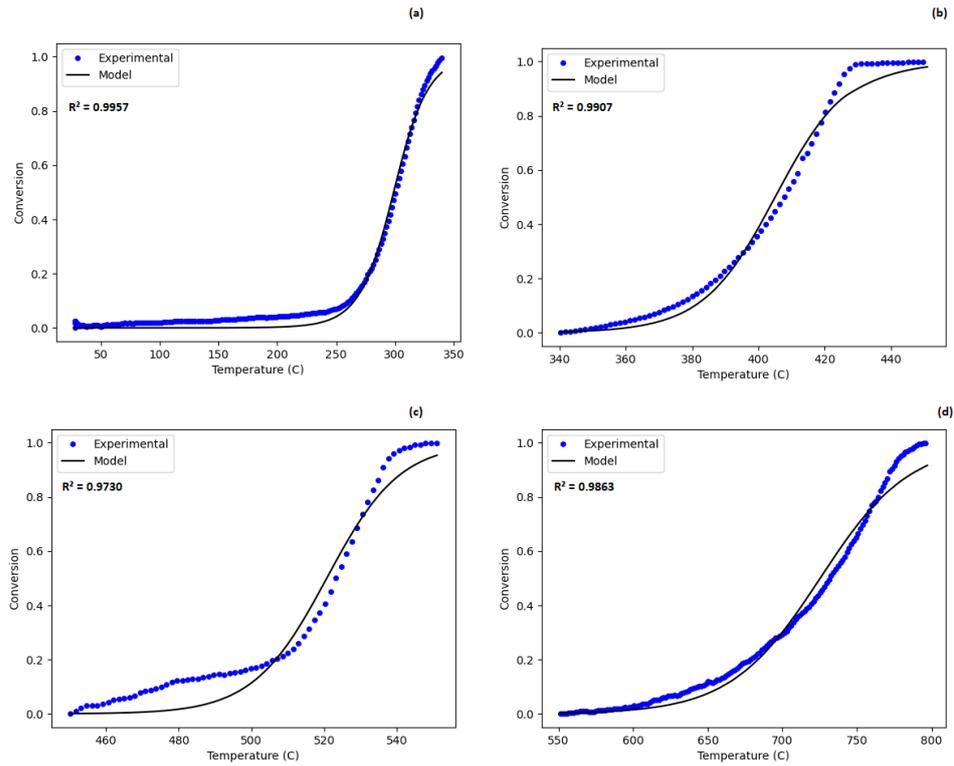
## Anexos

## ANEXO 1

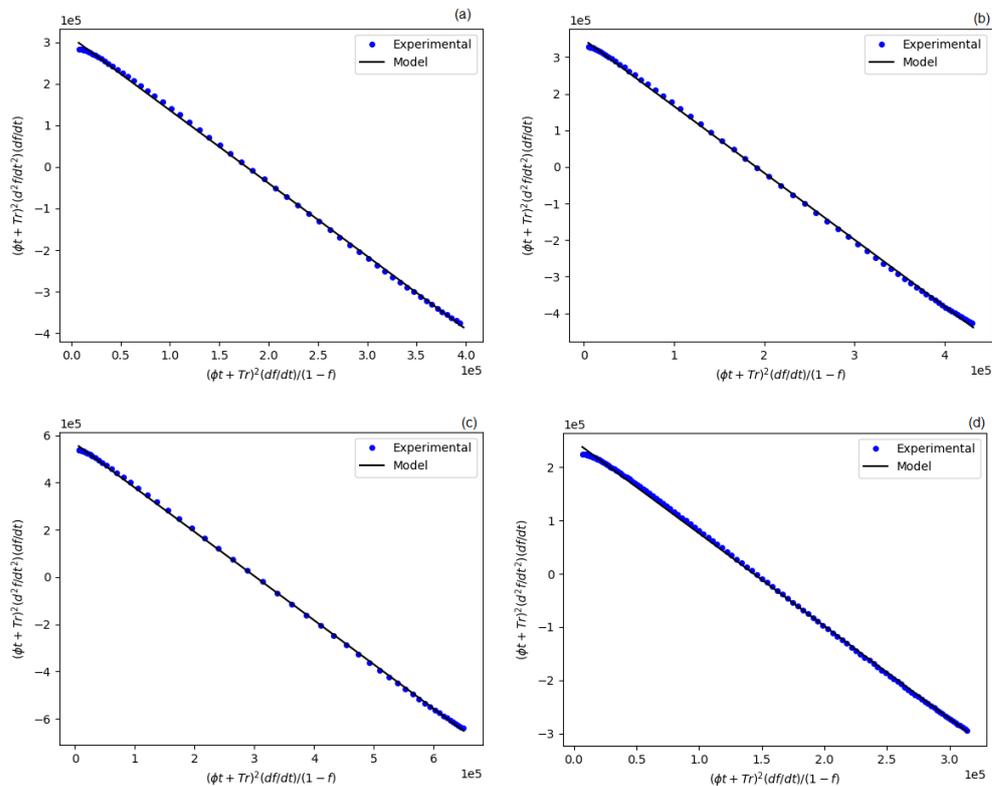
Valores experimentais e da aproximação sigmoideal da fração peso na taxa de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para as (a) primeira (b) segunda (c) terceira (d) quarta etapa de decomposição do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  com  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$



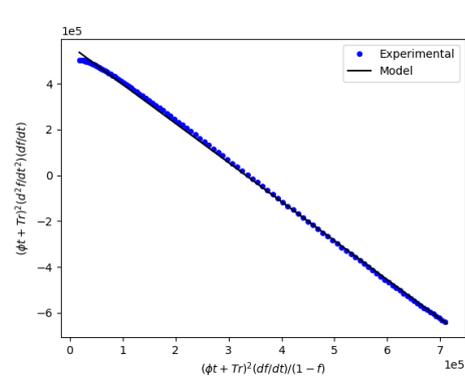
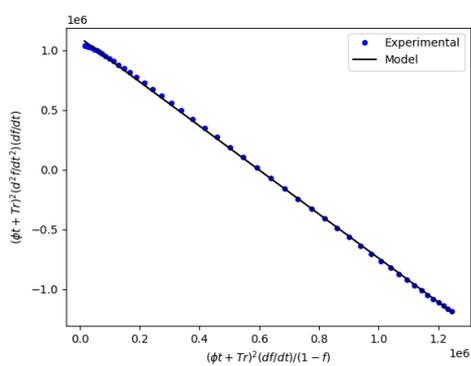
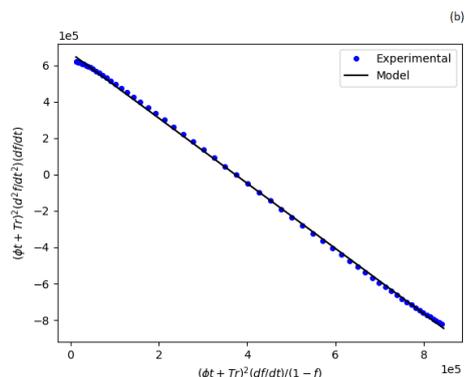
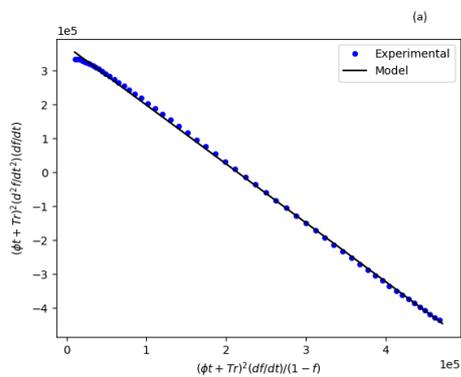
Valores experimentais e da aproximação sigmoideal da fração peso na taxa de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para as (a) primeira (b) segunda (c) terceira (d) quarta etapa de decomposição do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  com  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$



Regressão linear na taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para as (a) primeira (b) segunda (c) terceira (d) quarta etapa de decomposição do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  com  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$



Regressão linear na taxa de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para as (a) primeira (b) segunda (c) terceira (d) quarta etapa de decomposição do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  com  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$



## ANEXO 2

### ARTIGO I

Materials Research. 2020; 23(6): e20200344

<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0344>

Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/mr/a/ZJRWL8XxpT33Tx4pZPm9hCS/?lang=en>

### **Effect of an Alumina Supported Palladium Catalyst on the Magnesium Sulfate Decomposition Kinetics**

Nathalli M. Mello, Artur S. C. Rego, Eduardo A. Brocchi José B. de Campos, Francisco J. Moura

#### **Abstract**

The sulfur related thermochemical water-splitting cycles are an important class of chemical processes considered for hydrogen production. Recently, the magnesium sulfate thermal decomposition has been reported as a potential unit operation in one of these cycles. Therefore, some interest has been observed in the use of catalysts to lower the activation energy of such reactions. In this context, the present manuscript reports the thermodynamics and kinetics modeling results associated with this reaction system in the presence of a Pd catalyst supported over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The presence of such species is responsible for shifting the decomposition temperature to lower values in at least 100 °C. It was observed that the magnesium content is still oriented towards MgO formation. The obtained results indicate that the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst could be a good alternative in reducing the thermal decomposition temperature as its presence was responsible for diminishing the process activation energy from 368.2 to 258.8 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Keywords: Thermal decomposition; kinetics; MgO/MgSO<sub>4</sub>; sulfur water-splitting cycles; Pd catalyst

## Introduction

Over the last decades, the debate regarding how the energy systems must be updated to reduced carbon emissions and lower its contribution to climate change has increased remarkably. This could be observed in international agencies' reports, such as the United Nations[1], as well as through studies of affordability and security of this future approaches[2]. In this context, hydrogen presents itself as a potential alternative to replace carbon-based fossil fuels and, for this reason, the research on the production and storage routes of this resource is considered strategical for sustainable development [3,4]. Besides the competitive aspect of this alternative in comparison to the other, one of the features of the hydrogen-based system is the production of water as a byproduct which is a friendly outcome of the process.

The studied methods for obtaining H<sub>2</sub> are diverse, however, not all of them are from renewable sources, and the most relevant alternatives, so far, are based on methane decomposition [5-7] and thermochemical water-splitting cycles. The latter has also many proposed sub-systems with the sulfur-based route being one of the most studied alternatives8–11. Recently, it has been reported an increased interest in the metal sulfates decomposition as a potential reaction system for sulfur oxides production for such water-splitting cycles[12-15].

Metal sulfates are normally formed either from sulfuric acid digestion of oxides or through the oxidation of sulfides, being widely used in technological applications16,17. Their characteristic sulfur oxyanions have the formula SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [18], which helps the sulfates be highly soluble in water, with a few exceptions, such as CaSO<sub>4</sub> [19]. Regarding the thermal stability behavior, sulfates mostly decompose into metal oxides with the evolution of sulfur oxides (SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub>) and oxygen (O<sub>2</sub>). These characteristics motivate chemical industrial process developments in which this type of material is used as a source of sulfur oxides, such as sulfuric acid manufacturing20 and sulfur-iodine cycles for hydrogen production [12-14].

In parallel, over the last years, there has been an increasing interest in the chemical industries to adapt their flowcharts to optimize energy consumption. Therefore, an intensifying effort to lower the processes operational temperatures as well as the wasted energy recovering in some unitary operations has been observed [21]. The most relevant alternatives are associated with the development of a reductive atmosphere [22] as well as the use of catalysts [15] to enhance the thermal

decomposition mechanism towards sulfur oxide formation. For the latter, the contribution to lowering the decomposition temperature in water-splitting cycles could provide an energetic advantage in solar-based operations.

Bhosale [23] recently presented the thermodynamics considerations for a solar-based thermochemical water-splitting cycle based on the decomposition of  $\text{MgSO}_4$ . In his work, depending on the molar flow of argon the decomposition temperature shifts from 1217 to 1009 °C. The proposed method is based on Equations 1 and 2, respectively detailing the thermal decomposition and hydrogen production. Equation 3 represents the global reaction which characterizes this system as a thermochemical water-splitting cycle.



$\text{MgSO}_4$  is a compound which may contain from one to twelve hydrations molecules in it, as have already been reported in the literature. The anhydrous salt is not easily formed while  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Kieserite) and  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Epsom salt) are the most common forms found in the nature [24–26].

Present in the leaching liquors of some hydrometallurgical processes, in which Mg-rich ores, such as nickel-cobalt laterites, are treated, magnesium sulfate could be a major component of the waste stream. In industrial processes, the leach residue is generally not pure since it contains smaller amounts of other sulfates, such as iron, aluminum, and manganese. The decomposition of the eventually precipitated sulfates can be a route to obtain sulfur dioxide and metal oxides [27,28].

Over the years, under a different perspective, the thermal decomposition of magnesium sulfate has already been applied to aim the production of sulfur dioxide, for sulfuric acid manufacturing, and magnesium oxide, as a neutralizing agent, for pH control during other sulfates precipitation as well as for heat storage unit operations [29-32]. Moreover, the decomposition of this salt has been continuously studied throughout the last decades, under different reaction conditions, such as atmosphere composition and presence of a reducing agent [26,31,33-37]; to optimize the process in terms of the oxide particle size by lowering the decomposition temperature.

Another alternative to successfully do that is the use of catalysts that can act through product selectivity. Knittel *et al.* [38] carried-out a study related to magnesium sulfate decomposition in a temperature range between 627 and 727 °C by using different catalysts. Pt, Ir, Ru, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were used, being Pt and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the most effective ones.

As kinetic data may have an important role in understanding the chemical process, several authors have performed experimental studies on the thermal decomposition of metal sulfates [39-42]. The thermal decomposition of anhydrous magnesium sulfate was carried out by Brownell [43] at temperatures between 890 and 972 °C applying thermogravimetric analysis with an air atmosphere, reporting apparent activation energy of 343.1 kJ.mol<sup>-1</sup>. Hulbert [33] performed similar experiments, using a different temperature range, from 920 to 1080 °C, obtaining activation energy of 311.7 kJ.mol<sup>-1</sup> while L'vov and Ugolkov [44] studied the same no catalyst thermal decomposition under vacuum at 730 °C, founding activation energy of 335.7 kJ.mol<sup>-1</sup>.

However, there is an apparent paucity of information concerning the kinetics effects of adding catalysts on the metal sulfates thermal decomposition behavior, consequently, on the quantitative approach of the reaction progress. This applies to the MgSO<sub>4</sub> reaction system.

Therefore, this study is aimed to contribute to a better chemical understanding of metal sulfates decomposition in the presence of a catalyst and, as for the first approach, magnesium sulfate (MgSO<sub>4</sub>) was selected, as this salt tends to decompose directly to magnesium oxide (MgO) without an intermediate product formation. Hence, the present work aims to give a contribution to the subject by studying the mentioned decomposition reaction with and without the presence of a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using a thermogravimetric system in an inert atmosphere. Thermodynamic and kinetic approaches were implemented to determine the thermochemical tendency as well as the reaction activation energies, respectively. The study is complemented by the characterization of the involved materials using X-Ray Diffraction (XRD) and Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM).

## 2. Methodology

### 2.1 Equilibrium analysis

Thermodynamics calculations of the magnesium sulfate decomposition were performed through the Gibbs energy minimization method (by calculating the equilibrium composition as a function of temperature), available in the Equilibrium Module of the software HSC Chemistry 9.9 [45].

## 2.2 Catalyst synthesis

In the preparation of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the single-phase alumina support comes from the aluminum hydroxide (Plural SB - SASOL) calcination at 500 °C for 8 h with a heating rate of 10 °C.min<sup>-1</sup>. It was then submitted to the impregnation method with palladium. The concentration of the impregnation solution was calculated based on the mass and porosity of the support. The details of the preparation and characterization of this type of catalyst can be found in the works done by Mello [46] and Montani [47]. In short, the catalyst containing 0.3 wt.% Pd over an alumina support was prepared using a manufactured solution of Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. The impregnation was done by the dropwise addition of the solution containing the metal, followed by intense mixing to obtain an adequate distribution of the Pd precursor. The obtained palladium supported on alumina was dried at 110 °C for 18 h and then calcined at 500 °C in a muffle furnace through 1 h with a heating rate of 10 °C.min<sup>-1</sup>.

## 2.3 Thermogravimetric analysis (TGA)

The non-isothermic campaigns were performed using magnesium sulfate heptahydrate (Merck – analytical grade) with and without 20 wt.% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a Netzsch thermogravimetric analyzer model STA 449 F3 Jupiter. The analysis was carried out in an inert atmosphere of ultra-pure N<sub>2</sub> (Linde AG) with a volumetric flow of 20 mL.min<sup>-1</sup> and a heating rate of 10 °C.min<sup>-1</sup> from room temperature until 1400 °C. The proportion of MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was established and softly combined using mortar and pestle, to provide optimal contact between the solids, avoiding any non-chemical effect on the whole reaction system. The use of a small amount of the catalyst is planned for future works but this study was primarily conducted aiming at an easier characterization of the obtained products, which can contribute to better the understanding of the whole reaction mechanism.

## 2.4 X-ray diffraction (XRD)

Phase formation characterization was performed using XRD (X-Ray Diffraction) techniques. XRD measurements were carried out on these samples using a Panalytical X'PERT PRO and D-8 Bruker Discovery diffractometer with CuK $\alpha$  and CoK $\alpha$  radiation respectively, a scanning step of 0.05° and a collecting time of 5 seconds per step. Quantitative Rietveld calculations<sup>48</sup> was done using TOPAS Academic<sup>49</sup>, which includes First Principals (FP) calculations for phase determination. For these calculations, the lattice parameter, the crystalline size, and the scale were adjusted where the value of the former parameter indicated the weight phase percentage.

## 2.5 Field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM)

SEM images were obtained using FEG-SEM Jeol 7100FT. The images scanning was performed using Secondary (SE) and Backscattered (BSE) electron detectors with 15 kV electron acceleration. The BED-C mode detection, which uses BSE, has enhanced the atomic number (Z) image contrast of the constituent phases.

## 2.6 Kinetic modeling

The graphical method proposed by Vachuška and Vobořil [50], and well described by Speyer [51] was used to model the TGA experimental data. The first step was to convert the mass loss into weight fraction using Equation 4.

$$f = \frac{m - m_0}{m_f - m_0} \quad (4)$$

where  $f$  is the weight fraction,  $m$  is the mass loss value at a given time value,  $m_0$  is the initial mass loss value, and  $m_f$  is the final mass loss value.

The variation of the weight fraction in respect to time can be described as the Equation 5

$$\frac{df}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) m_0^{n-1} (1 - f)^n \quad (5)$$

where  $t$  is the time,  $k_0$  is the pre-exponential factor,  $R$  is the universal gas constant,  $T$  is the temperature,  $n$  is the apparent reaction order, and  $E_a$  is the activation energy.

Applying the natural logarithm on both sides and differentiating the resulting equation yields in the Equation 6.

$$\frac{d}{dt} \left( \ln \frac{df}{dt} \right) = \frac{d^2 f / dt^2}{df / dt} = \frac{-n(df / dt)}{1-f} + \frac{Ea}{RT^2} \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

Considering that  $dT/dt$  is the heating rate  $\phi$  and that the temperature is a function of time,  $T = \phi t + T_r$ .

Once this step is done, all the values can be used in Equation 7.

$$(\phi t + T_r)^2 \frac{d^2 / dt^2}{df / dt} = -n \left[ \frac{(\phi t + T_r)^2 (df / dt)}{1-f} \right] + \frac{Ea\phi}{R} \quad (7)$$

where  $T_r$  is the reference temperature obtained from the GA data.

The plot of all the values yields the apparent reaction order and activation energy from the angular and linear coefficients, respectively.

One issue regarding this method is the error encountered when calculating the derivatives. Normally, these are obtained using the finite difference method, which already carries on error due to the approximations made. Furthermore, the TGA data has noise, which increases the error values for derivatives calculations.

To work around this problem, it was proposed to approximate the weight fraction data to a known analytical function, which eliminates the error in the derivatives. Due to the similarity, the sigmoidal function was used to approximate the weight fraction values. This function is displayed in Equation 8.

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-(ax+b)}} \quad (8)$$

The 'a' and 'b' parameters represent the smoothness and inflection point, respectively. Their values were obtained by using the native MATLAB function 'fminsearch', which is a modified simplex method. With the sigmoidal function defined, the values of weight fraction and the derivatives can be used in Equation 7 to calculate the apparent reaction order and activation energy values. All the calculations were made using MATLAB 2019b [52].

### 3. Results and Discussion

### 3.1 Equilibrium analysis

Figure 1a presents the molar percentage of the equilibrium composition as a function of temperature for the  $\text{MgSO}_4$  decomposition in the presence of Pd and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . It can be observed that  $\text{MgO}$  and  $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  are the major solid products of the reaction system, with the former accountable for most of the magnesium content. It can be noticed that after  $640\text{ }^\circ\text{C}$  the  $\text{MgSO}_4$  starts to decompose forming preferentially a solid solution with the oxides of magnesium and aluminum. After  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{MgO}$  becomes the major magnesium bearing species. Around  $1240\text{ }^\circ\text{C}$ , it can be verified that  $\text{MgSO}_4$  is fully decomposed. It is important to clarify that these thermodynamics calculations consider a closed type of system. Therefore, in an open reaction system with frequent gaseous product removal, the equilibrium conditions could be shifted to lower temperatures. Figure 1b, on another scale but for the same conditions, shows the equilibrium conditions behavior, considering very low amounts of Pd, such as those of an impregnated catalyst over ceramic support. It was observed that palladium tends to oxidize and then dissociate back to the metallic form within the reaction system which can be an indication of possible interaction with some of the gaseous products of the reaction system, such as  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , and  $\text{O}_2$ .

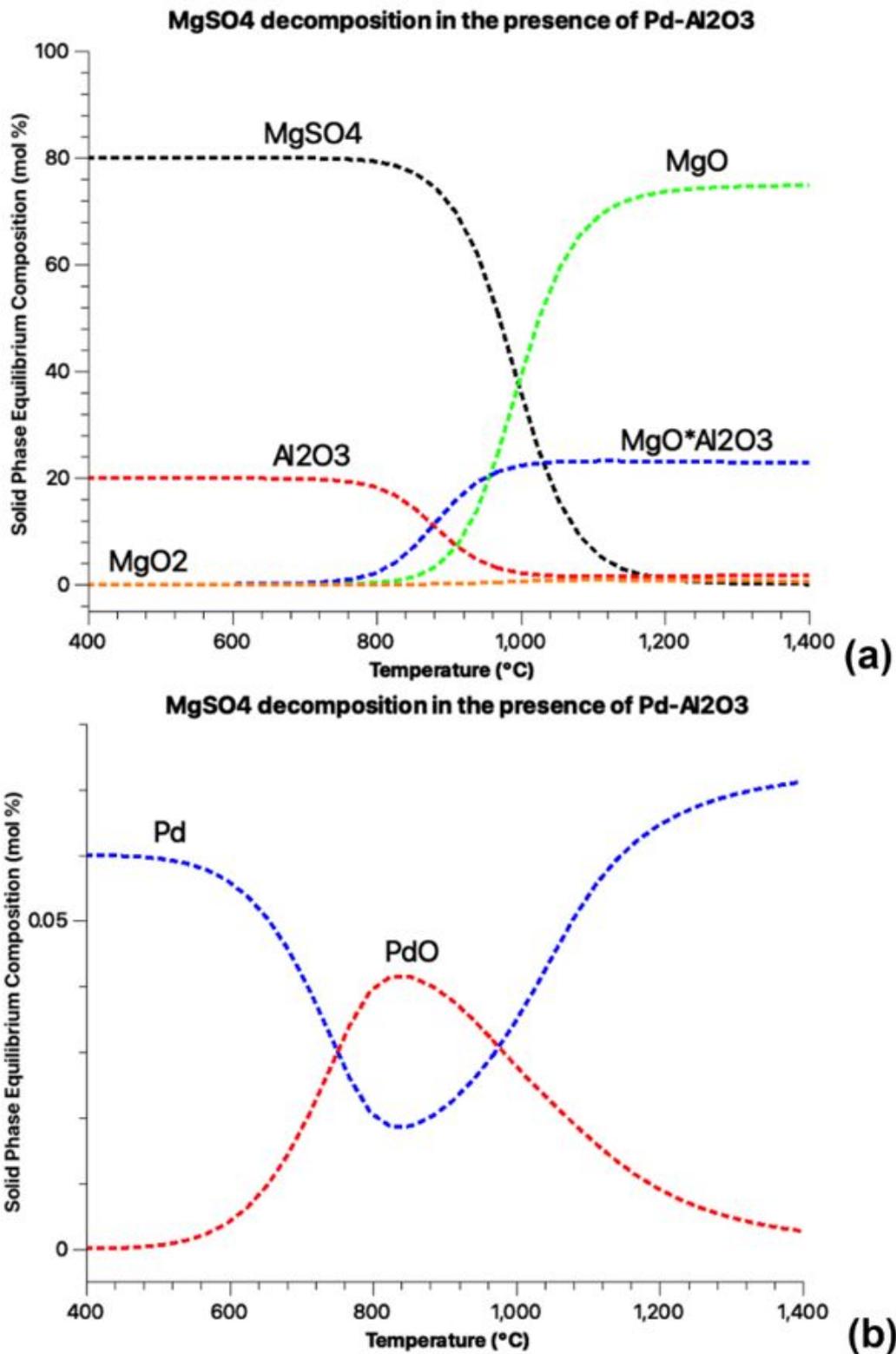
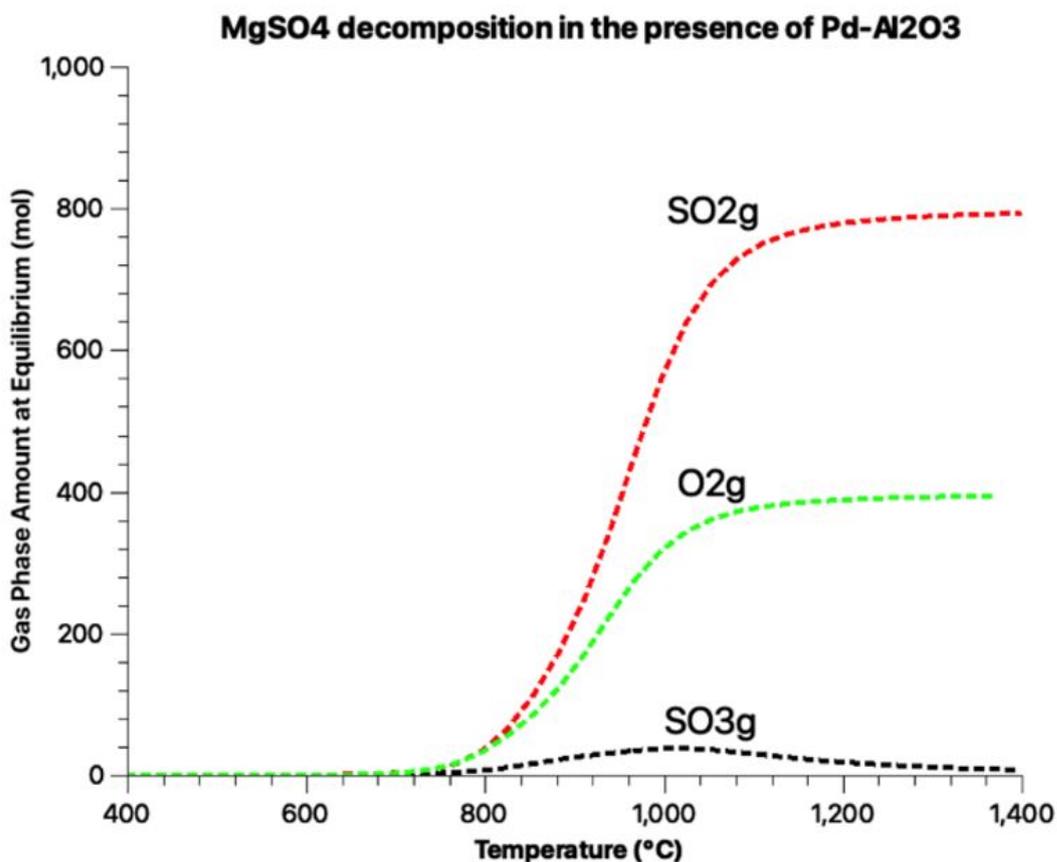


Fig. 1 Solid-phase equilibrium composition as a function of temperature: (a) magnesium and aluminum bearing species; (b) palladium bearing species.

Figure 2 shows the molar composition of the gas phase produced, at equilibrium condition, as a function of the temperature. It can be seen that SO<sub>2</sub> tends to be the

major sulfur-containing species. The  $\text{SO}_3$  produced are minimal, while the  $\text{O}_2$  amounts are proportional to the stoichiometry of the decomposition reaction depicted in Equation 1.



*Fig. 2 Gas-phase species amount at equilibrium condition as a function of temperature.*

Figure 3 presents a comparison, based on the equilibrium condition, of the  $\text{MgSO}_4$  decomposition, with and without Pd and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in the reaction system from 400 °C to 1400 °C. The molar amount at equilibrium, as well as the first derivative of both curves, indicate that this metal sulfate seems to be less stable, thermodynamically speaking, in the presence of palladium and alumina. The decomposition reaction tends to start at lower temperatures, probably due to the  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  formation. It is also observed that full conversion can be achieved at the same temperature (1240 °C).

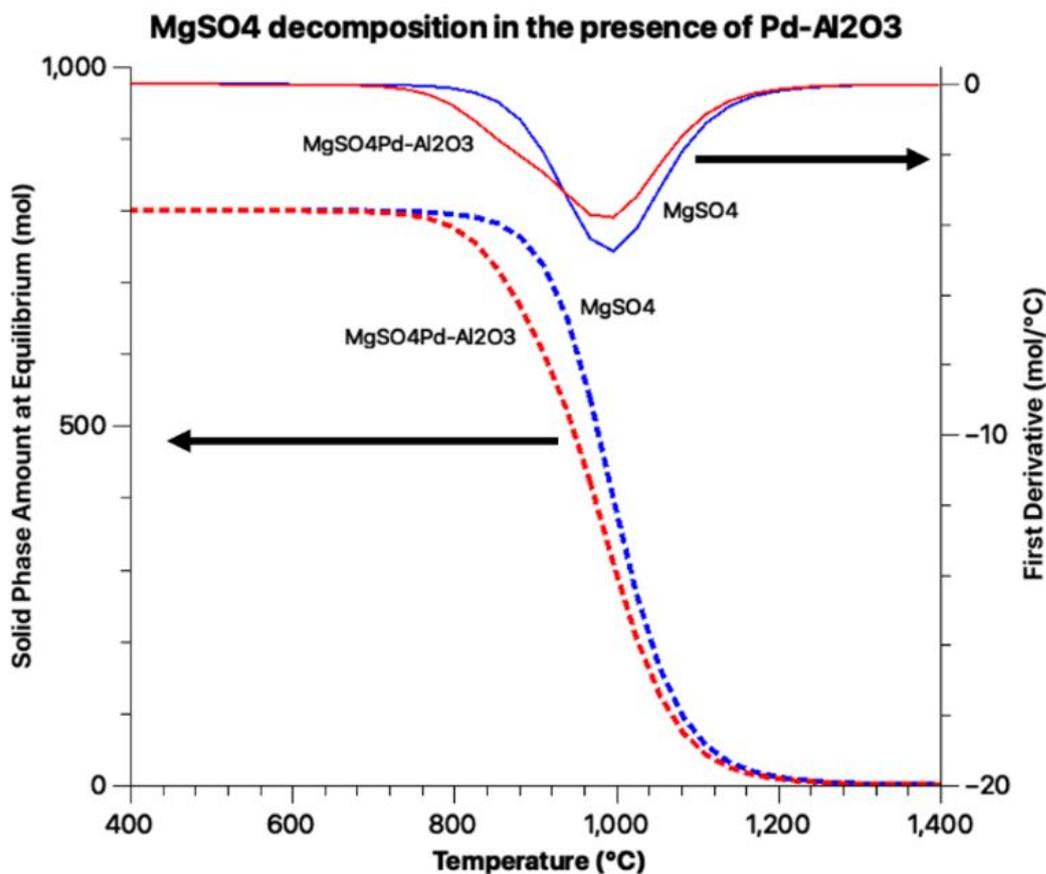


Fig. 3-  $\text{MgSO}_4$  behavior with or without 20%(wt./wt.) of Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  material depicted by means of solid-phase species amount at equilibrium as a function of temperature.

### 3.2 Thermogravimetric Analysis

Thermogravimetric analyzes were carried out with only Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst as well as with the anhydrous magnesium sulfate with and without the presence of the catalyst. Souza *et al.*[37] showed that the mass loss of the seven water molecules of the magnesium sulfate heptahydrate occurs between 100 °C and 350 °C. Therefore, the TGA results are presented above 400 °C for a better level of detail.

Motivated by results of the thermodynamics calculations, it was previously carried out a non-isothermic campaign for the  $\text{MgSO}_4$  decomposition with only  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , without the presence of Pd over the ceramic support. No difference in thermal behavior was observed, suggesting that no kinetics advantage is obtained without the presence of palladium.

In Figure 4a is showed the mass loss of the Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst above 400 °C. It can be observed that this value remains constant at about 14% up to 1400 °C, this

mass loss is probably due to adsorbed water and crystal transformation. This result is in accordance with the observations of Li *et al.*[53]

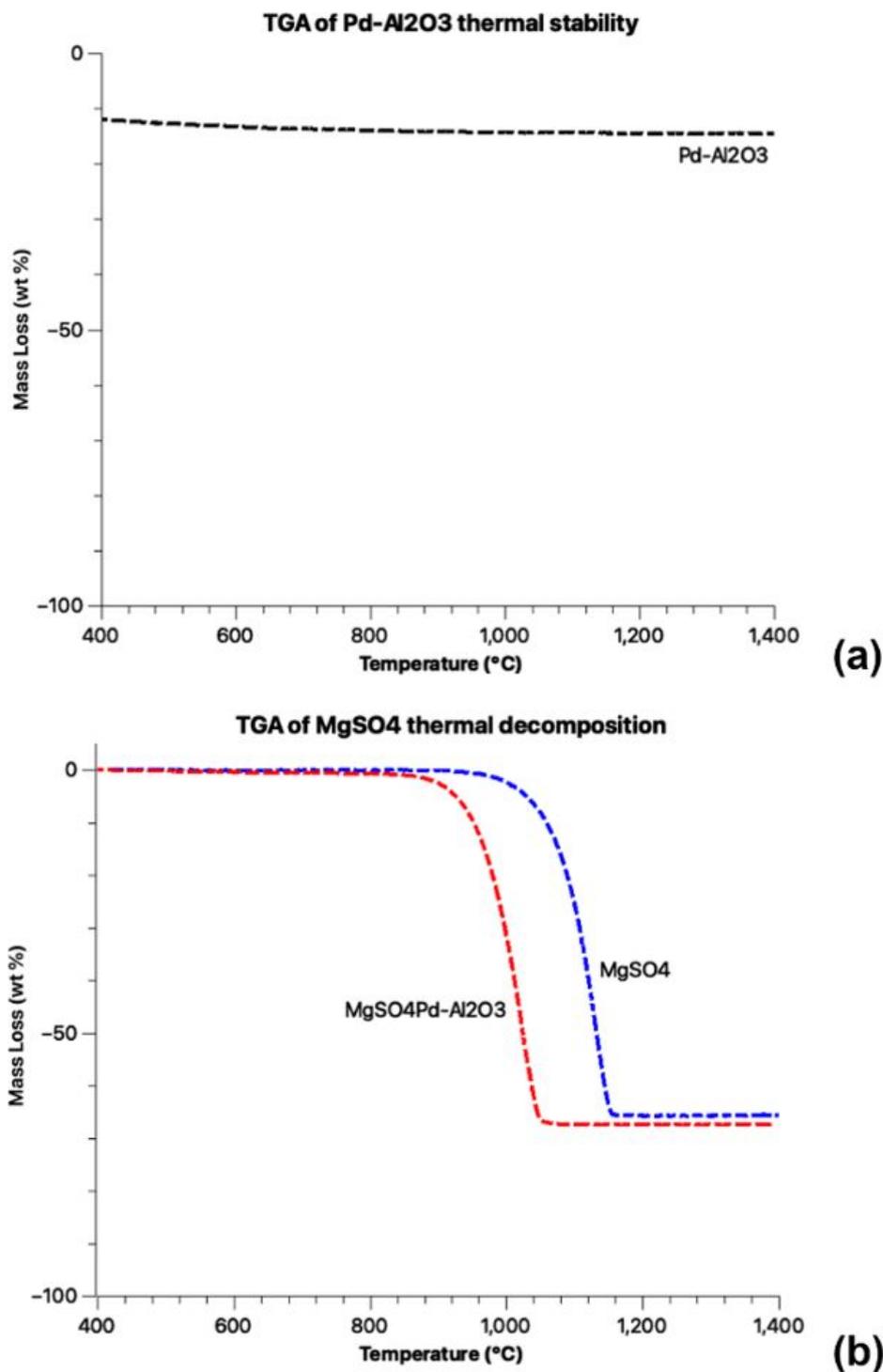


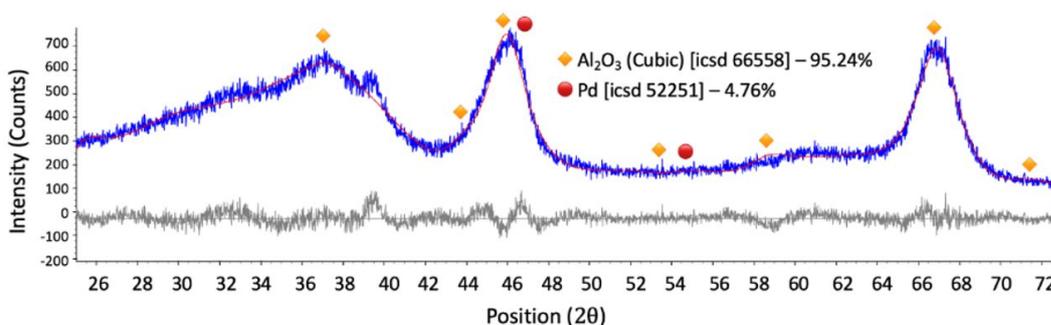
Fig. 4 Thermogravimetric Analysis (TGA): (a) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal stability; (b) Effect of the presence of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over the thermal decomposition behavior.

Figure 4b shows TGA results of the magnesium sulfate thermal decomposition with and without 20 wt.% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In the results presented, both the catalyst mass and

the mass loss of the catalyst have been suppressed. The thermal decomposition of the magnesium sulfate without the presence of catalyst starts above 950 °C, possibly producing magnesium oxide and gaseous sulfur dioxide and oxygen. The thermal decomposition ends at a temperature around 1150 °C, with 66% final mass loss, close to those results showed by Scheidema and Taskinen [26]. The presence of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst reduces both the start and end temperatures of the thermal sulfate decomposition to 830 and 1050 °C, respectively.

### 3.3 X-ray diffraction

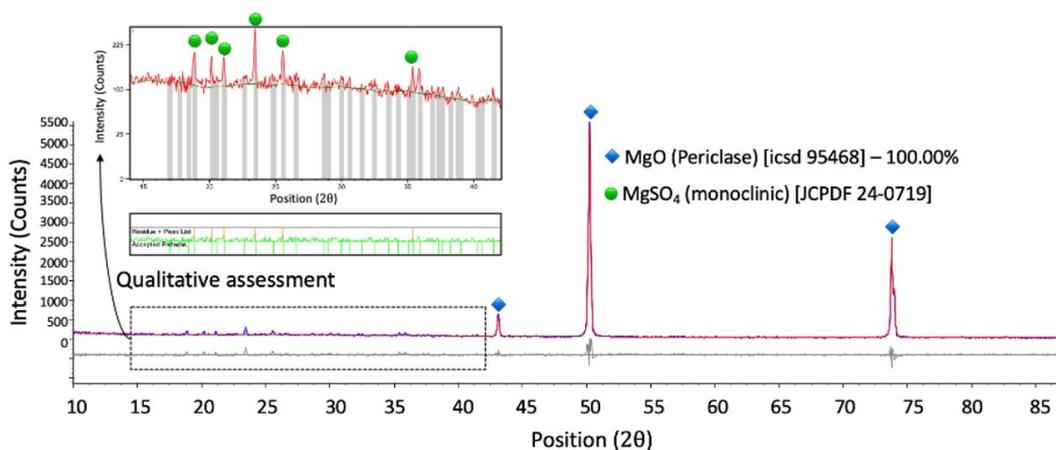
Figure 5 presents the XRD pattern of the synthesized Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Peaks with an extended base can be observed through the full extent of angle positions. This is an interesting indication that the resulting material can be composed of nanostructured particles. A cubic phase was identified for alumina, suggesting that this oxide was obtained in the gamma form. The metallic palladium impregnated in the sample was also observed in this analysis. The Rietveld semi-quantitative analyses were performed resulting in 95.24 wt.% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 4.76 wt.% of Pd. The crystallite size evaluated for palladium and alumina was 3.31 nm and 4.54 nm, respectively. This characteristic is an important feature for the performance of this material as a catalyst in heterogeneous reactions.



*Fig. 5 XRD pattern of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material.*

Figure 6 shows the XRD results obtained for anhydrous magnesium sulfate decomposition without the presence of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. As expected, the decomposition product is mainly composed of MgO. Considering a theoretical mass loss of 66.52% and the observed TGA results a conversion of 98.83% could be estimated for the process without the catalyst. However, for small angles, some minor peaks were not properly adjusted. A qualitative assessment was made, and

it was observed that these peaks agree with a monoclinic form of magnesium sulfate, corroborating the occurrence of a residual starting material in the final product.



*Fig. 6 XRD pattern for the decomposition product of MgSO<sub>4</sub> without Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material.*

Figure 7 shows the XRD results for the MgSO<sub>4</sub> thermal decomposition in the presence of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material. It is interesting to observe that, as expected by thermodynamics evaluation, an oxidized phase containing Mg and Al was obtained and contributed for 2.62 wt.% of the final material. Most of the magnesium content is still oriented towards MgO formation. This phase is responsible for 31.65 wt.% of the decomposition product. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was quantified as 65.46 wt.% of the final mass of the sample. Pd was also presented in its metallic form with 0.26%, corroborating the thermodynamics predictions. Considering the MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O conversion into MgO and the stability of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, these results are very consistent with the expected one. The theoretical mass-balance results are 39.56 wt.% and 60.44 wt.%, respectively, for MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. However, it is worthwhile to mention that this material may be obtained with a smaller percentage of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> since it depends on the initial mass ratio between sulfate and catalyst. Our research group is working on the catalysts fraction variation effect on the behavior and characteristics of this reaction system for future developments.

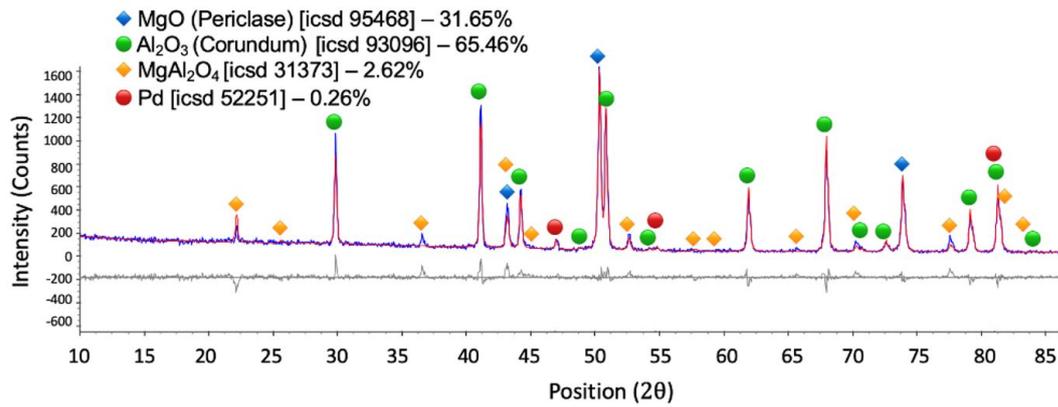


Fig. 7 XRD pattern for the decomposition product of MgSO<sub>4</sub> with 20%(wt./wt.) of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material.

### 3.4 Field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM)

For the morphological appreciation of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material it can be seen, in Figure 8a, an image obtained by secondary electrons while Figure 8b highlights the composition distinctions, through atomic number enhancement, in the same area of observation. The magnification used in both images was 4300×. It was observed that the particle has an orange-peel type of surface aspect with some small rods distributed in scattered way over the surface. The BED-C detection mode highlights these small rods in bright tones within the grayscale. This is an important qualitative indicative of palladium presence in this sample as the average atomic number of this element (Z<sub>Pd</sub> = 46) is much higher than the ones associated with aluminum (Z<sub>Al</sub> = 13) and oxygen (Z<sub>O</sub> = 8).

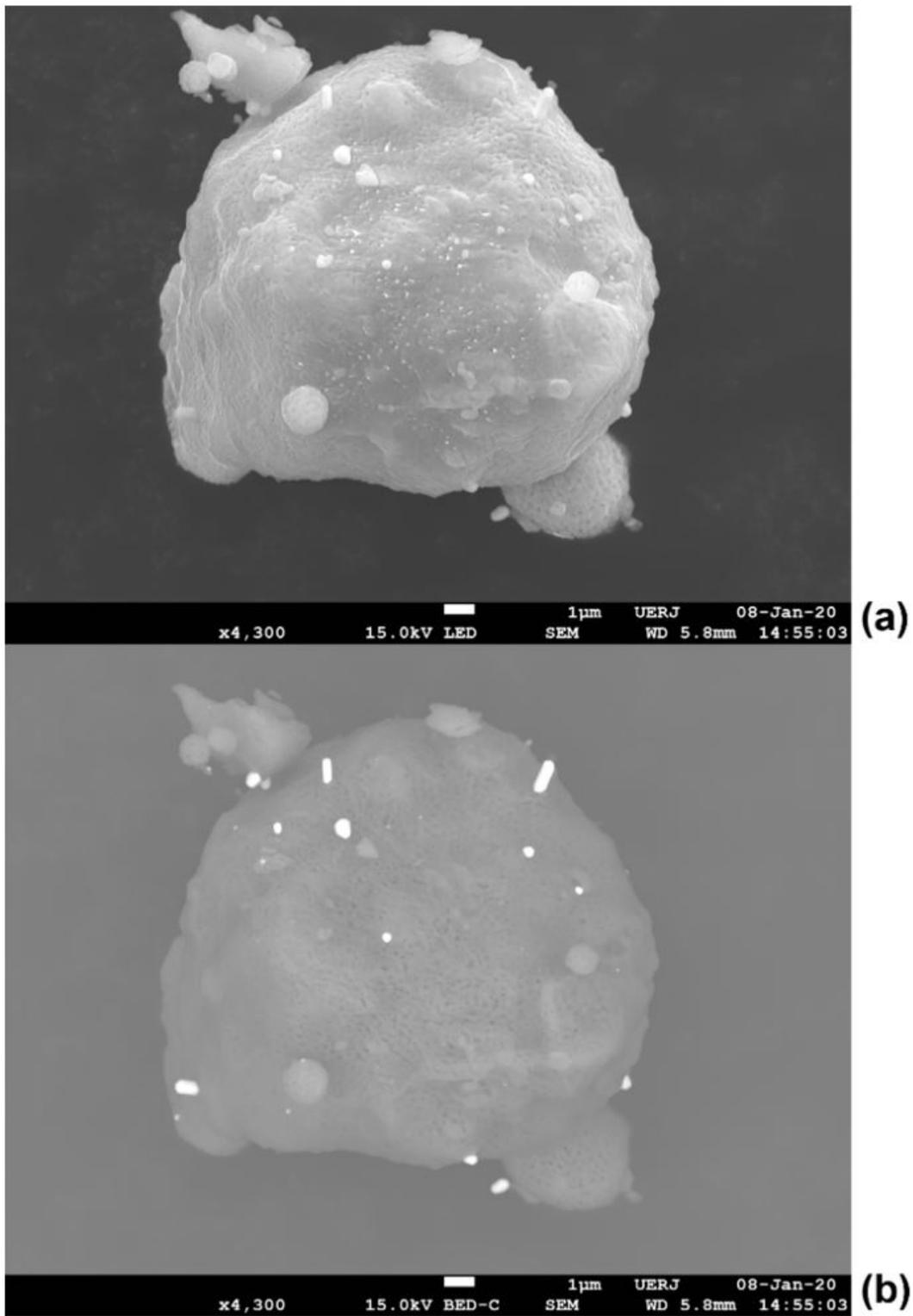
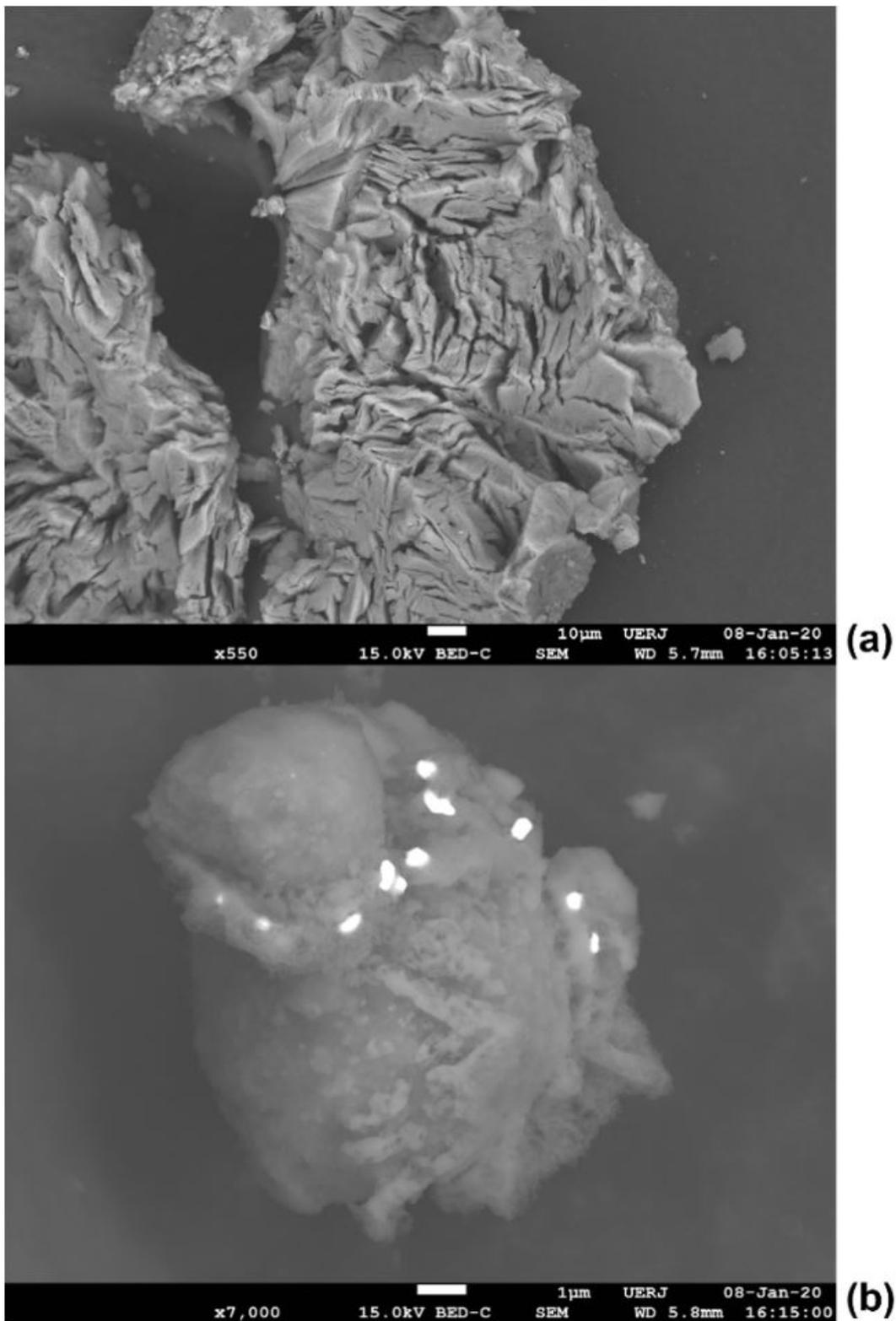


Fig. 8 FEG/SEM images of the synthesized Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material: (a) secondary electrons; (b) backscattered electrons.

Previous developments suggest that the  $\text{MgSO}_4$  thermal decomposition occurs forming MgO particles similar to a fractured surface. This characteristic was detailed in Brocchi *et al.*<sup>54</sup> and Cardoso<sup>55</sup> for the study of magnesium sulfate heptahydrate thermal decomposition in the presence or not of a hydrogen reductive atmosphere. Figure 9a suggests that, in this work, the MgO could have been possibly formed in the same manner. It is interesting to mention that this image was captured in the BED-C detection mode and it can be observed that there is no formation brightly presented, suggesting that palladium is probably not incorporated over magnesium bearing particles. The magnification of 550 $\times$  also suggests that this particle is not made of the Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  material. Figure 9b shows also through the BED-C mode a 7000 $\times$  magnification image of a particle with similar features to those described in Figure 8. However, it can be noticed some rugosity over the surface which can be indicative of the formation of the  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  identified in XRD and predicted by the thermodynamics calculations.



*Fig. 9 FEG/SEM images of the decomposition product of  $\text{MgSO}_4$  with 20%(wt./wt.) of Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  material: (a) secondary electrons image showing the cracked surface of a possible MgO particle; (b) backscattered electrons image of a palladium bearing particle.*

### 3.5 Kinetic modeling

Figure 10 shows the experimental weight fraction and the sigmoidal approximation for the thermal decomposition of anhydrous magnesium sulfate with and without the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The R<sup>2</sup> values indicate that the sigmoid function is in good agreement with the TGA experimental results. Furthermore, the plots show how the catalyst affects the reaction, lowering the temperature in which the weight fraction begins to increase.

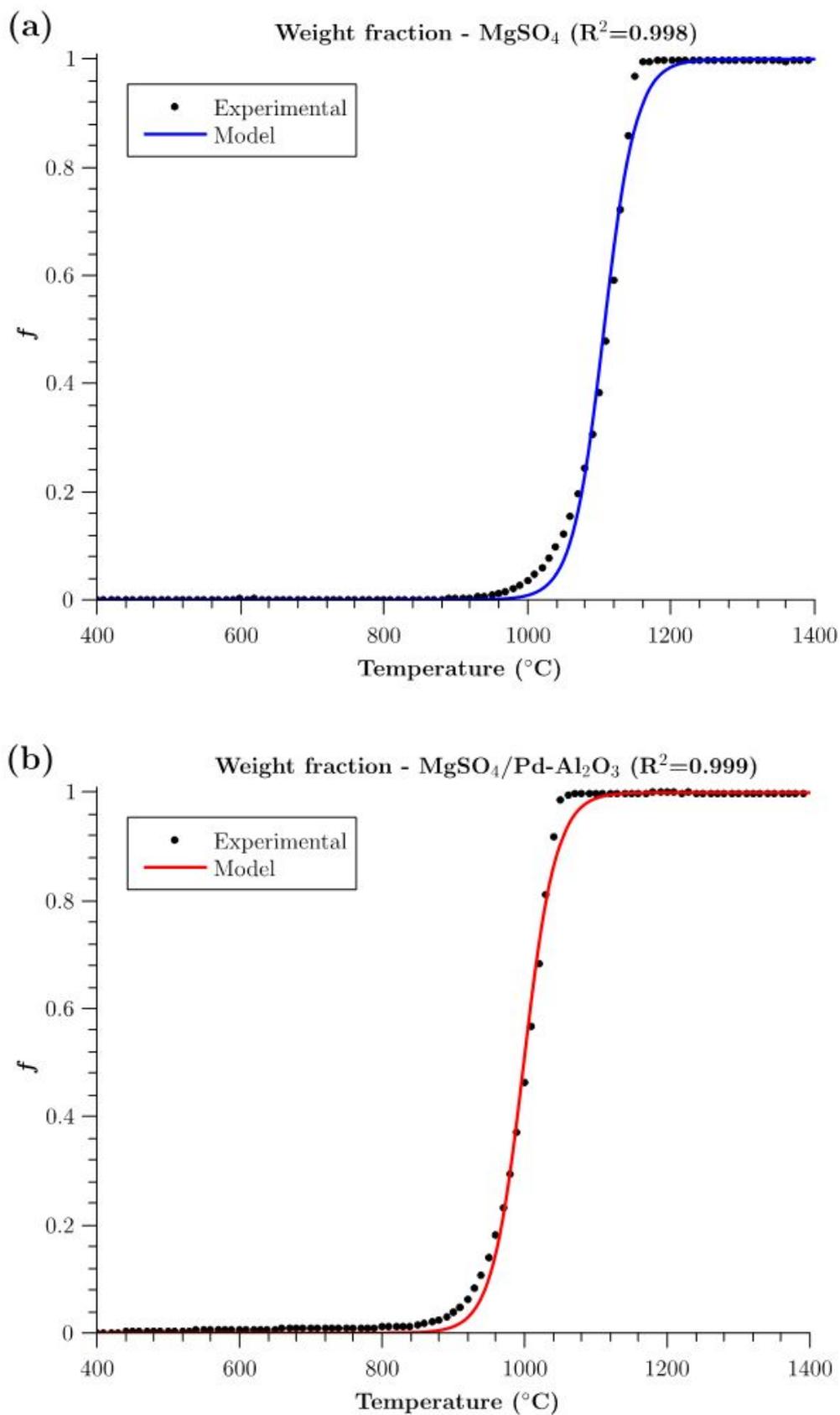


Fig. 10 Experimental and sigmoidal approximation values of the weight fraction: (a)  $\text{MgSO}_4$  without  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ ; (b)  $\text{MgSO}_4$  with  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ .

The kinetic parameters, activation energy, and apparent reaction order are obtained using the Equation 7. Figure 11 depicts the plots for the cases with and without the catalyst.

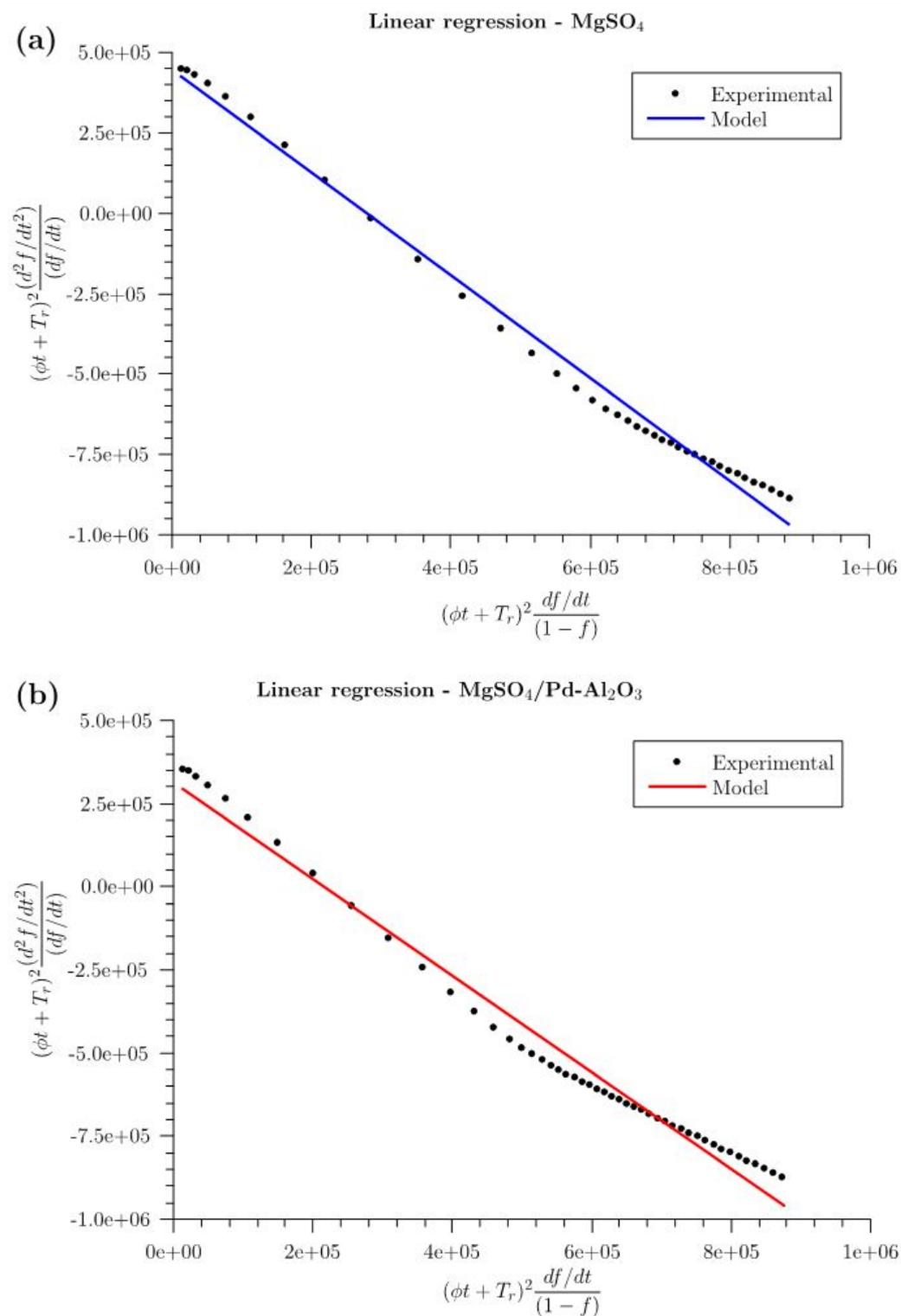


Fig. 11 Linear regression plots: (a) MgSO<sub>4</sub> without Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) MgSO<sub>4</sub> with Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The R2 values indicate a good linear fitting for both cases. The activation energy and apparent reaction order are obtained by the angular and linear coefficients, respectively. The values of these kinetic parameters are displayed in Table 1.

*Tab. 1 Kinetic parameters associated with the MgSO4 decomposition processes with or without 20%(wt./wt.) of Pd/Al2O3 material.*

<b>Chemical Process</b>	<b>Ea (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Without Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	368.2	1.6	0.991
With Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	258.8	1.4	0.981

The activation energy calculated in this work without the catalyst presence is in agreement with those reported by Brownell<sup>43</sup>, Hulbert<sup>33</sup>, and L'vov and Ugolkov<sup>44</sup>. Thus, it is appropriated to estimate that the activation energy reduction for the thermal decomposition reaction is about 100 kJ.mol<sup>-1</sup> (nearly 30%) when the catalyst is present, showing that Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be a good alternative for attaining the purpose of the work.

#### 4. Conclusion

On what touches the materials characterization, The XRD pattern of the synthesized Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst showed peaks with an extended base that is indicative of nanostructured particles. The comparison of the position of the peaks with the JCPDS files reveals a cubic phase of the  $\gamma$ -alumina. Rietveld refinement analyses showed that the synthesized catalyst has a composition of 95.24 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 4.76 wt.% Pd and crystallite size for palladium and alumina of 3.31 nm and 4.54 nm, respectively. The FEG-SEM images of the synthesized catalyst using secondary electrons showed an orange-peel type of surface aspect with some small rods distributed over the surface. The backscattered electrons image highlights these small rods in bright tones, indicative of the palladium presence on the particle surface. The MgSO<sub>4</sub> thermal decomposition with Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst showed that its product, as predicted by thermodynamics and mass balance, has a major presence of MgO, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as well as small amounts of Pd and an

oxidized phase containing Mg and Al. The FEG-SEM secondary electrons image of the thermal decomposition product showed the existence of particles with small particle size, probably the catalyst, and a fractured surface, with the expected characteristics of the formed oxide.

Regarding the TGA and the kinetic modeling, it was observed that, in the presence of the catalyst, the  $\text{MgSO}_4$  decomposition begins at about  $830\text{ }^\circ\text{C}$ , with  $\text{MgO}$  being the major magnesium bearing species. The presence of the  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst reduced the initial temperature of the sulfate thermal decomposition at approximately  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . The final temperature, in which the mass variation associated with the decomposition stops, was lowered to almost  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . In the kinetics studies, the sigmoid function was successfully used as approximation values of the weight fraction to minimize the error from the derivatives calculations. The  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst is a good alternative in reducing the thermal decomposition temperature of sulfates and was responsible for diminishing the process activation energy from  $368.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  to  $258.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . These results could be an interesting contribution to solar-based operations oriented to water-splitting cycles for hydrogen production, as it can provide some necessary conditions to lower heating efforts to start  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_3$  production and increase the process energy efficiency.

## 5. Acknowledgments

The authors acknowledge their gratitude to Prof. Dr. Fátima Maria Zanon Zotin and the team in the Catalysis Research Group of the State University of Rio de Janeiro for their support in providing the first sample of the  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  material which inspired the use of this type catalyst in our project. It is also very important to be thankful to Instituto Tecnológico Vale (ITV) for the financial support in the project concerning the reductive decomposition of  $\text{MgSO}_4$ . The institute contribution was essential for the consolidation of a research initiative for future developments in sulfates thermal decomposition. Moreover, this study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. The authors are also grateful to the Vice-Reitoria para Assuntos Acadêmicos (VRAC/PUC-Rio) and the Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) for the partnership and support throughout this research.

## 6. References

- 1United Nations. Report of the Conference of the Parties on its twenty-first session. In: Conference of the Parties; 2016; Paris. Proceedings. Paris: United Nations; 2016. p. 42.
- 2Sencar M, Pozeb V, Krope T. Development of EU (European Union) energy market agenda and security of supply. *Energy*. 2014;77:117-24.
- 3Hanley ES, Deane J, Gallachóir BÓ. The role of hydrogen in low carbon energy futures—A review of existing perspectives. *Renew Sustain Energy Rev*. 2018;82:3027-45.
- 4Abe JO, Popoola API, Ajenifuja E, Popoola OM. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(29):15072-86.
- 5Abbas HF, Wan Daud WMA. Hydrogen production by methane decomposition: a review. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35(3):1160-90.
- 6Ashik UPM, Wan Daud WMA, Abbas HF. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – A review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2015;44:221-56.
- 7Syed Muhammad AF, Awad A, Saidur R, Masiran N, Salam A, Abdullah B. Recent advances in cleaner hydrogen productions via thermo-catalytic decomposition of methane: admixture with hydrocarbon. *Int J Hydrogen Energy*. 2018;43(41):18713-34.
- 8Norman J, Mysels K, Sharp R, Williamson D. Studies of the sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle. *Int J Hydrogen Energy*. 1982;7(7):545-56.
- 9Onuki K, Kubo S, Terada A, Sakaba N, Hino R. Thermochemical water-splitting cycle using iodine and sulfur. *Energy Environ Sci*. 2009;2(5):491.
- 10Barbarossa V, Brutti S, Diamanti M, Sau S, Demaria G. Catalytic thermal decomposition of sulphuric acid in sulphur–iodine cycle for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*. 2006;31(7):883-90.
- 11Banerjee AM, Pai MR, Tewari R, Raje N, Tripathi AK, Bharadwaj SR, *et al*. A comprehensive study on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular catalyst used for sulfuric acid decomposition step in sulfur–iodine thermochemical cycle: changes in catalyst

structure, morphology and metal-support interaction. *Appl Catal B*. 2015;162:327-37.

12Tizzoni AC, Corsaro N, D'Ottavi C, Licoccia S, Sau S, Tarquini P. Oxygen production by intermediate metal sulphates in sulphur based thermochemical water splitting cycles. *Int J Hydrogen Energy*. 2015;40(11):4065-83.

13Bhosale RR, Kumar A, van den Broeke LJP, Gharbia S, Dardor D, Jilani M, *et al*. Solar hydrogen production via thermochemical iron oxide–iron sulfate water splitting cycle. *Int J Hydrogen Energy*. 2015;40(4):1639-50.

14Bhosale R, Kumar A, AlMomeni F, Gupta RB. Solar thermochemical ZnO/ZnSO<sub>4</sub> water splitting cycle for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*. 2017;42(37):23474-83.

15Soto-Díaz O, Orozco-Mena RE, Román-Aguirre M, Romero-Paredes H, Camacho-Dávila AA, Ramos-Sánchez VH. Metal sulfate decomposition using green Pd-based catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC: a common step in sulfur-family thermochemical cycles. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(24):12309-14.

16Habashi F. Handbook of extractive metallurgy. Handbook of extractive metallurgy. Vol. 2. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 1997. 2435 p.

17Vignes A. Extractive Metallurgy 1. Extractive Metallurgy 1. London: John Wiley & Sons, Inc./ISTE Ltd; 2011. 344 p.

18Atkins P, de Paula J. Physical chemistry thermodynamics, structure, and change. 10th ed. New York City: WH Freeman and Company New York; 2014. 1060 p.

19Alpers C, Jambor JL, Nordstrom D. Sulfate minerals. In: Alpers CN, Jambor JL, Nordstrom D, editors. Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance. Berlin: De Gruyter; 2001. 608 p.

20King MJ, Davenport WG, Moats MS. Sulfuric acid manufacture: analysis, control, and optimization. In: King MJ, Davenport WG, Moats M, editors. Sulfuric acid manufacture. 2nd ed. Oxford: Elsevier; 2013. 608 p.

21Redko A, Redko O, DiPippo R. Low-temperature energy systems with applicationsof renewable energy. Oxford: Elsevier; 2020. 394 p.

22Souza R, Navarro R, Grillo AV, Brocchi E. Potassium alum thermal decomposition study under non-reductive and reductive conditions. *J Mater Res Technol.* 2019;8(1):745-51.

23Bhosale RR. Solar hydrogen production via thermochemical magnesium oxide – Magnesium sulfate water splitting cycle. *Fuel.* 2020;275:117892.

24Chou I-M, Seal RR, Wang A. The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences. *J Asian Earth Sci.* 2013;62:734-58.

25Peterson RC. Cranswickite  $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ , a new mineral from calingasta, Argentina. *Am Mineral.* 2011;96(5-6):869-77.

26Scheidema MN, Taskinen P. Decomposition thermodynamics of magnesium sulfate. *Ind Eng Chem Res.* 2011;50(16):9550-6.

27Cross HE, Krieger W, Anschutz E, Reh L, Hirsch M, inventors; Metallgesellschaft AG, assignee. Process of producing magnesia with sulfuric acid recycle. Frankfurt, Germany patent US4096235A. 1978.

28Kobayashi S, inventor. Process for reductive calcining of magnesium sulfate. Tokyo, Japan patent US4225573A. 1980.

29Zambrano AR, inventor; Hanna Mining Co OP, assignee. Production of high purity and high surface area magnesium oxide. United States patent US 11722480 A 19800131; 4298379. 1981.

30Lailach G, Gerken R, inventors. Process for the preparation of sulphur dioxide. Leverkusen, Germany patent US 4824655A. 1989.

31Roche EG, Prasad J, inventors. Magnesium oxide recovery. Perth, Australia patent WO 2007/070973 A1. 2007.

32Okhrimenko L, Favergeon L, Johannes K, Kuznik F. New kinetic model of the dehydration reaction of magnesium sulfate hexahydrate: application for heat storage. *Thermochim Acta.* 2020;687:178569.

33Hulbert SF. Effect of processing parameters on the kinetics of decomposition of magnesium sulphate. *Mater Sci Eng.* 1968;2(5):262-8.

34Lau KH, Cubicciotti D, Hildenbrand DL. Effusion studies of the thermal decomposition of magnesium and calcium sulfates. *J Chem Phys.* 1977;66(10):4532-9.

35Schoubye PCS, Hansen OE, inventors; Haldor Topsoe AS, Niro Atomizer AS, assignee. A process for the regeneration of mixtures containing sulphuric acid and metal sulphates into sulphuric acid and metal oxides. Lyngby, Denmark patent EP 0125142 A2. 1984.

36Plewa J, Steindor J. Kinetics of reduction of magnesium sulfate by carbon oxide. *J Therm Anal.* 1987;32(6):1809-20.

37Souza B, Souza R, Santos I, Brocchi E. MgSO<sub>4</sub> carbothermic reductive decomposition to produce a highly reactive MgO powder. *J Mater Res Technol.* 2020;9(2):1847-55.

38Knittel DR, Lau KH, Hildenbrand DL. Effusion studies of the catalyzed decomposition of magnesium sulfate. *J Phys Chem.* 1980;84(15):1890-4.

39Papazian HA, Pizzolato PJ, Orrell RR. The thermal decomposition of aluminum sulfate and hafnium sulfate. *Thermochim Acta.* 1972;4(2):97-103.

40Pysiak J, Glinka A. Thermal decomposition of basic aluminium potassium sulphate. Part I. Stages of decomposition. *Thermochim Acta.* 1981;44(1):21-8.

41Pysiak J, Glinka A. Thermal decomposition of basic aluminium potassium sulfate. Part II. Kinetics of the reaction. *Thermochim Acta.* 1981;44(1):29-36.

42Apte NG, Kiran E, Hassler JC, Chernosky JV. Kinetic modeling of thermal decomposition of aluminum sulfate. *Chem Eng Commun.* 1988;74(1):47-61.

43Brownell WE. Reactions between alkaline-earth sulfates and cristobalite. *J Am Ceram Soc.* 1963;46(3):125-8.

44L'vov BV, Ugolkov VL. Kinetics of free-surface decomposition of magnesium and barium sulfates analyzed thermogravimetrically by the third-law method. *Thermochim Acta.* 2004;411(1):73-9.

45Roine A. HSC chemistry [software]. Pori, Finland: Outotec; 2018.

46Mello NM. Estudo cinético da reação de redução do NO pelo CO em catalisador de paládio suportado em alumina [dissertação]. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2017.

47Montani SS. Estudo da reação de redução do NO pelo CO em catalisadores modelo de paládio e cobre suportados em alumina e céria-zircônia [dissertação]. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2014.

48Cheary RW, Coelho A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *J Appl Cryst.* 1992;25(2):109-21.

49Coelho AA. TOPAS-Academic [software]. Brisbane, Australia: TOPAS-Academic; 2007.

50Vachuška J, Vobořil M. Kinetic data computation from non-isothermal thermogravimetric curves of non-uniform heating rate. *Thermochim Acta.* 1971;2(5):379-92.

51Speyer R. Thermal analysis of materials. New York City: Marcel Dekker, Inc.; 1995. 298 p.

52The Mathworks Inc. MATLAB (R2019b) [software]. Natick, MA: The Mathworks Inc; 2019.

53Li A, Wang Y, Ren J, Zhang J, Li W, Guo C. Enhanced catalytic activity and stability over P-modified alumina supported Pd for anthraquinone hydrogenation. *Appl Catal A Gen.* 2020;593:117422.

54Brocchi E, Cardoso J, Souza R, Santos I. Decomposição redutora do  $MgSO_4$  na presença de  $H_2(g)$ . In: XIV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales; 2018; Catamarca. Anais. Catamarca: UNCA; 2018. p. 451-60.

55Cardoso JH. Decomposição redutora de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  na presença de  $H_2(g)$  [dissertação]. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; 2018.

## ANEXO 3

### ARTIGO II

Material sujeito à submissão em data posterior no presente formato ou com pequenas modificações.

#### **Effect of an Alumina Supported Palladium on the Ammonium Sulfate Decomposition Kinetics**

Nathalli M. Mello, Artur S. C. Rego, Eduardo A. Brocchi, Francisco J. Moura ,  
Rodrigo F. M. Souza

#### Abstract

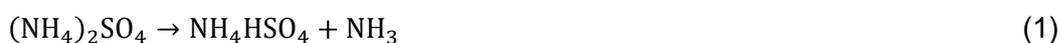
To overcome the difficulty of high temperature corrosion for the sulfur family cycles, cycles based on metal sulfates were developed. However, cycles based on metallic sulfates use the input of thermal heat and make it difficult to separate the solid products. Thus, a new family of photo/thermochemical hybrid water splitting cycles is introduced in this article that employs the production of hydrogen through the ammonium sulfate-metal oxide hybrid cycle. Chemical equilibrium calculations for the decomposition reaction of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  indicate that it occurs in two steps with the presence of the intermediate  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  and that in the presence of  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  it occurs in four steps, allowing the separation of the gaseous products at different times. Among these steps is the formation of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , which eventually decomposes and regenerates  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A series of thermogravimetric experiments (TGA) were performed to determine the exact nature of all the reaction products  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . The results obtained show that the model has a good fit for the two decomposition steps of pure sulfate with values of  $154.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $283.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , and for the reaction with alumina, the results indicate the possibility of the presence of palladium reducing by 12–30% the values for activation energy in relation to those found in the literature.

Keywords: Thermal decomposition; kinetics;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfur water-splitting cycles

## 1. Introduction

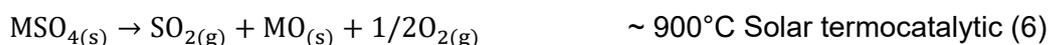
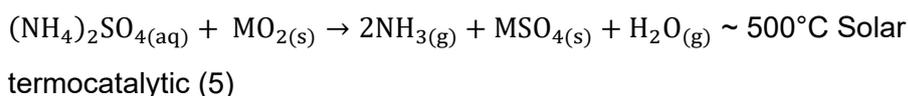
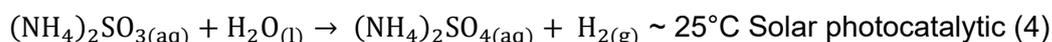
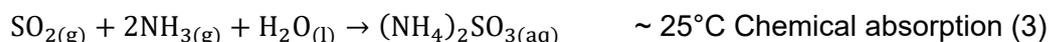
Hydrogen is a promising renewable fuel with possible use in the transport sector and domestic use. Its production is mainly carried out through the catalytic reform of methane [1,2], thus contributing to the consumption of fossil fuels and an increase in greenhouse gas emissions. The path of the future is to think of routes based on carbon neutral energy sources, so hydrogen presents itself as a potential cleaner fuel because has only water results from his combustion. There are currently three methods of producing H<sub>2</sub> powered by solar energy: electrochemical, photochemical and thermochemical [3,4]. Many production routes have been widely studied over the years and various thermochemical water splitting cycles have been identified, among these the sulfur family cycle received a special attention [5 – 21]. Metal sulfates have been considered as sub-cycles replacing the sulfuric acid decomposition step to avoid its processing to highly corrosive acid at high temperatures [22 – 29].

In order to avoid separation problems and improve the solar interface, a new hybrid metal sulfur-ammonia and metal sulfate – ammonia (MSO<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>) hybrid photo/thermochemical water splitting cycle was developed [30 -35]. In the literature, several reactions have been reported for the decomposition of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: two-step decomposition to NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> as an intermediate product [36]; NH<sub>3</sub> and SO<sub>3</sub> as final products, without intermediate [37]; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [38] and H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [39] as an intermediate species. Recently Muradov [40] examined, by TGA analysis, the decomposition of both (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> (Equation 1 and 2) and conclude that the dominant intermediate product of the ammonium sulfate decomposition is ammonium bisulfate, the same conclusion was reached by Kalyva et al.[ 41]



Littlefield et al [42] carried out, through thermodynamic simulation, the study on the use of potassium sulfate associated with ammonium sulfate ( one step ) , while in the work, with potassium to, Kalyva et al [41,43] , Raissi et al [44] Lindberg et al [45] , NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> was introduce as an intermediary product. Huang et al [46] introduced a zinc sulfate/zinc oxide as a part of ammonium cycle based on alkali metal sulfates/pyrosulfates, in particular K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

The reactions for system  $\text{MSO}_4 - \text{NH}_3$  are represented by the following steps (3 – 6) where M can be : Zn, Mg, Ca, Ba , Fe, Co, Ni, Mn, Cu and Pb. The  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  can be used but 5 and 6 steps must be modify [47]:



Mao et al [47] evaluated the thermal decomposition of ammonium sulfate in the presence of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , indicate there is formation of water and sulfur trioxide , arising from the decomposition of  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  and  $\text{SO}_3$  reacts with  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  , these steps forming the  $\text{MnSO}_4$  and its decomposed to form  $\text{SO}_2$  and  $\text{O}_2$  as the main reaction products. The resulting  $\text{SO}_2$  can react with  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  to form  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , closing the loop for thermochemical water separation, and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  at temperatures above  $900^\circ\text{C}$  is completely regenerated, while Song et al [48], evaluated the decomposition of ammonium sulfate in the presence of iron oxide, the results show that the decomposition process can be divided into four steps, with formation of  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  as intermediary products to form  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Nagaishi et al [49] study the reactions of ammonium sulphate with aluminum oxide and the following reaction sequence may be proposed for solid phase:



In the present work, ammonium sulfate was processed in the presence and absence of  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . This salt was chosen for this study since it is a promising candidate for use in  $\text{H}_2$  production processes because of its lower decomposition temperature and modify mechanism agent ( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) was used to facility the separation of gaseous products. It is recognized that intermediate compounds are

formed during decomposition. Therefore, the purposes of this work are multiple: develop a detailed thermodynamic study in which the intermediate formation is evaluated using its weight fraction at equilibrium; kinetic analysis based on a graphical modeling approach to estimate process parameters with and without the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; analyze and understand the effect of Pd/alumina on reaction system behavior based on previously detailed thermodynamic findings. A kinetic study based on thermogravimetric (TGA) data was performed to perform these tasks.

## 2. Methodology

2.1 Equilibrium analysis Thermodynamics calculations of the magnesium sulfate decomposition were performed through the Gibbs energy minimization method (by calculating the equilibrium composition as a function of temperature), available in the Equilibrium Module of the software HSC Chemistry 10 [50].

### 2.2 Synthesis of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In the preparation of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the single phase alumina support comes from the aluminum hydroxide (Plural SB - SASOL) calcination at 500 °C for 8 h with a heating rate of 10 °C.min<sup>-1</sup>. It was then submitted to the impregnation method with palladium. The concentration of the impregnation solution was calculated based on the mass and porosity of the support. The details of the preparation and characterization of this type of catalyst can be found in the works done by Mello [51] and Montani [52]. In short, the sample containing 0.3 wt.% Pd over an alumina support was prepared using a manufactured solution of Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. The impregnation was done by the dropwise addition of the solution containing the metal, followed by intense mixing to obtain an adequate distribution of the Pd precursor. The obtained palladium supported on alumina was dried at 110 °C for 18 h and then calcined at 500 °C in a muffle furnace through 1 h with a heating rate of 10 °C.min<sup>-1</sup>.

### 2.3 Thermogravimetric analysis (TGA)

The non-isothermal campaigns were performed using ammonium sulfate (Merck – analytical grade) with 30 wt.% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a Netzsch thermogravimetric analyzer model STA 449 F3 Jupiter. The analysis was carried out in an inert atmosphere of ultra-pure N<sub>2</sub> (Linde AG) with a volumetric flow of 20 mL.min<sup>-1</sup> and a heating rate

of 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup> from room temperature until 800 °C. The proportion of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was established and softly combined using mortar and pestle, to provide optimal contact between the solids, avoiding any non-chemical effect on the whole reaction system.

#### 2.4 Scanning Electron Microscope

The Hitachi model TM-3000 Scanning Electron Microscope / X-ray Spectroscopy (SEM/EDS) was used to appreciate the chemical composition of the obtained product to verify sulfur removal in reaction temperature of 500°C and 800°C.

#### 2.5 Kinetic modeling

The graphical method proposed by Vachuška and Vobořil [53], and well described by Speyer [54] was used to model the TGA experimental data. The first step was to convert the mass loss into weight fraction using Equation 11.

$$f = \frac{m - m_0}{m_f - m_0} \quad (11)$$

where  $f$  is the weight fraction,  $m$  is the mass loss value at a given time value,  $m_0$  is the initial mass loss value, and  $m_f$  is the final mass loss value. The variation of the weight fraction in respect to time can be described as the Equation 12

$$\frac{df}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) m_0^{n-1} (1 - f)^n \quad (12)$$

where  $t$  is the time,  $k_0$  is the pre-exponential factor,  $R$  is the universal gas constant,  $T$  is the temperature,  $n$  is the apparent reaction order, and  $E_a$  is the activation energy. Applying the natural logarithm on both sides and differentiating the resulting equation yields in the Equation 13.

$$\frac{d}{dt} \left( \ln \frac{df}{dt} \right) = \frac{d^2f/dt^2}{df/dt} = \frac{-n(df/dt)}{1-f} + \frac{E_a}{RT^2} \frac{dT}{dt} \quad (13)$$

Considering that  $dT/dt$  is the heating rate ( $\varphi$ ) and that the temperature is a function of time,  $T = (\varphi T + T_r)$ . Once this step is done, all the values can be used in Equation 14

$$(\emptyset t + T_r)^2 \frac{d^2/dt^2}{df/dt} = -n \left[ \frac{(\emptyset t + T_r)^2 (df/dt)}{1-f} \right] + \frac{Ea\emptyset}{R} \quad (14)$$

where  $T_r$  is the reference temperature obtained from the TGA data. The plot of all the values yields the apparent reaction order and activation energy from the angular and linear coefficients, respectively. One issue regarding this method is the error encountered when calculating the derivatives. Normally, these are obtained using the finite difference method, which already carries on error due to the approximations made. Furthermore, the TGA data has noise, which increases the error values for derivatives calculations. To work around this problem, it was proposed to approximate the weight fraction data to a known analytical function, which eliminates the error in the derivatives. Due to the similarity, the sigmoidal function was used to approximate the weight fraction values. This function is displayed in Equation 15.

$$f(x) = \frac{1}{1+e^{-(ax+b)}} \quad (15)$$

The 'a' and 'b' parameters represent the smoothness and inflection point, respectively. Their values were obtained by using the native Python function 'Minimize a function using the downhill simplex algorithm' [55-56]. With the sigmoidal function defined, the values of weight fraction and the derivatives can be used in Equation 14 to calculate the apparent reaction order and activation energy values. All the calculations were made using Python 3.8.2. This methodology was recently successfully applied for the thermal decomposition modeling of  $ZnSO_4$  [27],  $MgSO_4$  [28] and potassium alum [57] reaction systems.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Equilibrium analysis

Figure 1 presents the molar equilibrium composition as a function of temperature for (a)  $(NH_4)_2SO_4$  pure (b)  $(NH_4)_2SO_4 + Al_2O_3$  (ratio molar 1:1).

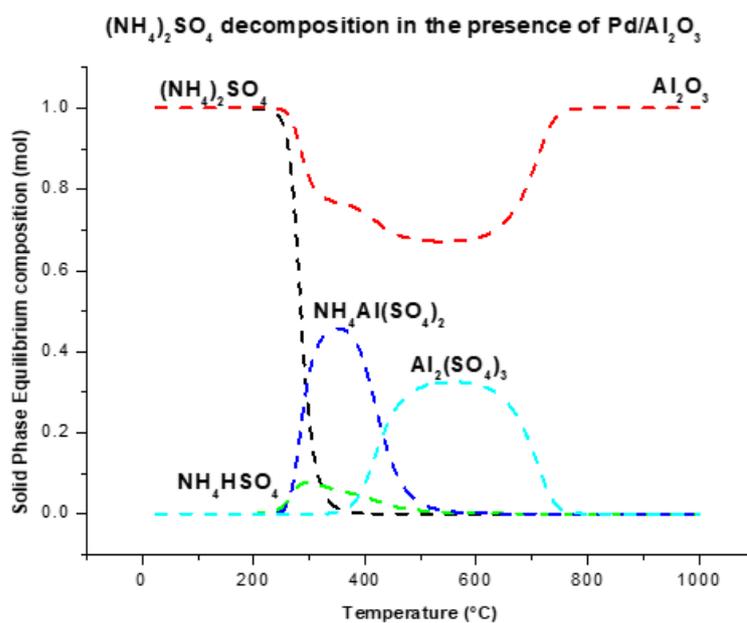
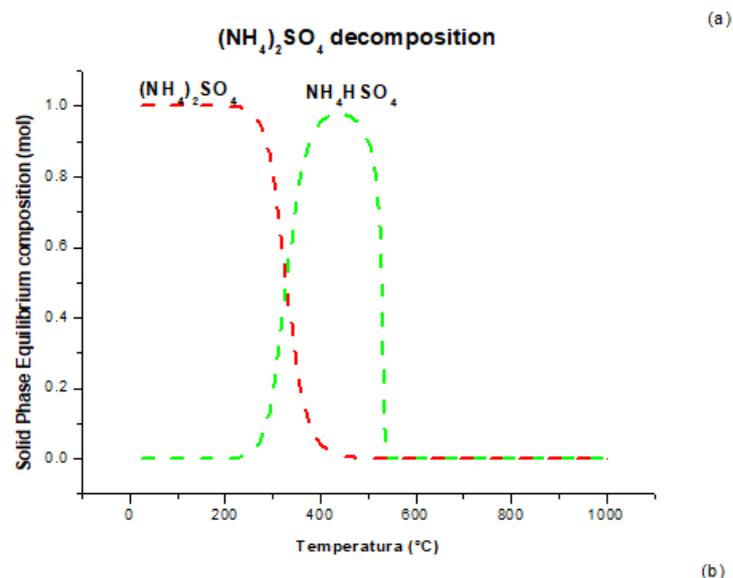


Figure 1 – Solid phase equilibrium composition as a function of temperature for (a) pure ammonium sulfate and (b) ammonium sulfate and aluminum oxide - molar ratio (1:1)

Fig 1a (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> has only NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> as an intermediate, which begins to be formed at very low temperatures, around 200°C, being the only solid substance present up to 500°C where its decomposition begins, for Fig 1b (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and alumina are predominant until approximately 250°C, after this temperature, the

formation of three intermediate products can be observed. At first, there is the loss of an  $\text{NH}_3$  molecule, giving rise to  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , which has its maximum formation at  $250^\circ$  and is no longer present around  $500^\circ\text{C}$ . Concomitant to this formation, there is the production of  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ , arising from the reaction between sulfate and bisulfate with aluminum oxide with its maximum at  $350^\circ\text{C}$ , showing that these reactions can occur both in series and in parallel. With the increase in temperature, it is possible to observe the formation of aluminum sulfate, originating from the decomposition of the double salt and incorporation of aluminum, having its maximum formation at  $600^\circ\text{C}$ , at the end there is the regeneration of alumina, being the only product solid from this reaction at  $700^\circ\text{C}$ .

The Figure 2 (a) and (b) shows the molar composition of the gas phase produced, under equilibrium conditions, as a function of temperature. It can be seen that  $\text{NH}_3$  is formed in two steps  $250^\circ\text{C}$  and  $500^\circ\text{C}$  for pure ammonium sulphate and  $250^\circ\text{C}$  and  $400^\circ\text{C}$  for the reaction with alumina, decomposition of ammonium sulphate and bisulphate and further decomposition of the ammonium sulphate. ammonium and aluminum sulfate, the same profile is observed for water production. In both cases  $\text{SO}_2$  tends to be the main sulfur-containing species. The  $\text{SO}_3$  produced is minimal and as expected with an intermediate profile, while the  $\text{O}_2$  is proportional to the stoichiometry of the decomposition reaction. All thermodynamic calculations consider a closed-type system, so in an open reaction system with frequent product removal gases, equilibrium conditions may shift to lower temperatures.

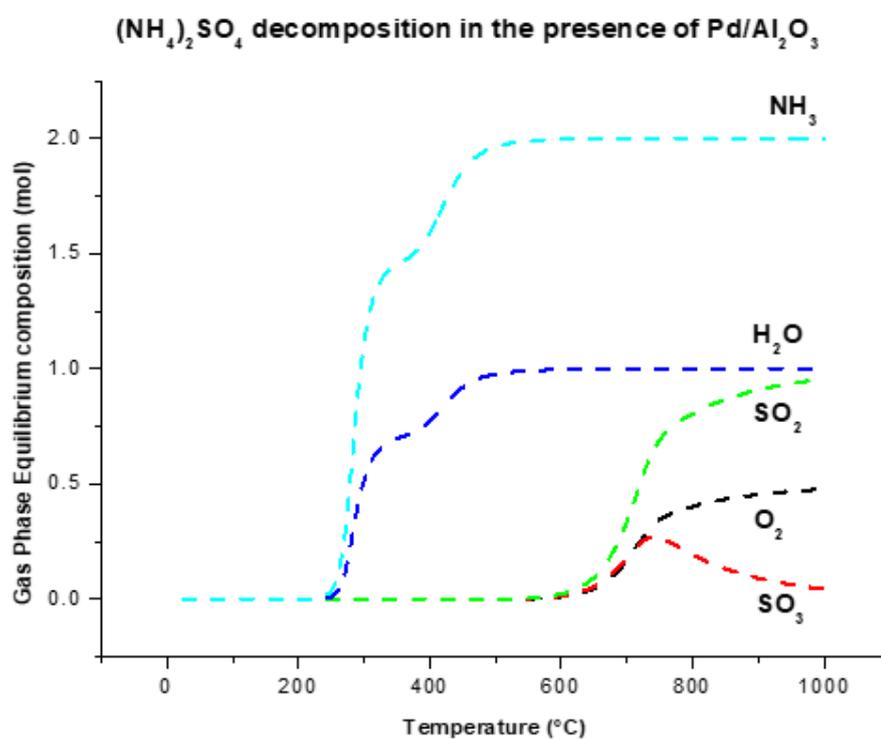
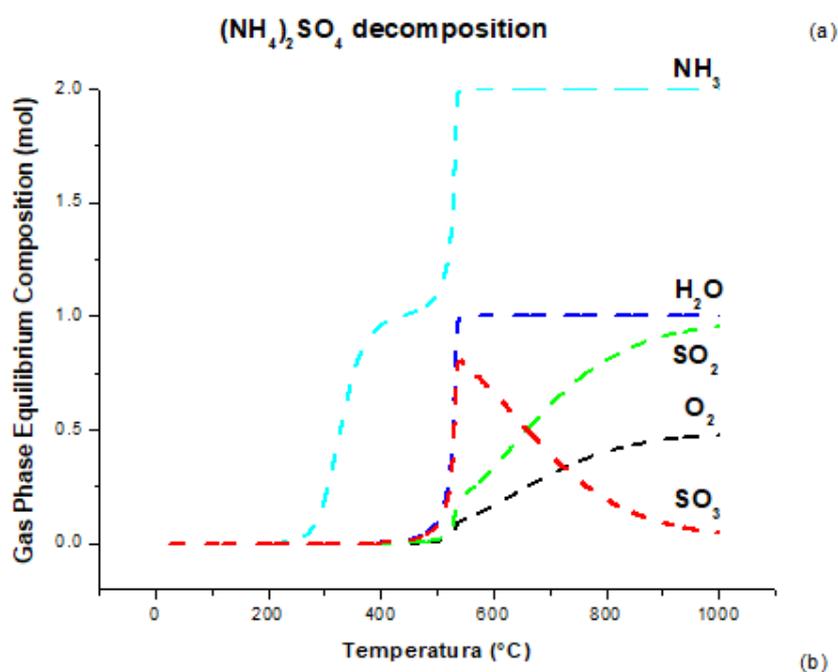


Figure 2 - Gas phase equilibrium composition as a function of temperature for (a) pure ammonium sulfate and (b) ammonium sulfate and aluminum oxide - molar ratio (1:1)

Figure 3 presents a comparison, based on the equilibrium condition, of the  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  decomposition, with and without  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , observed that in a first stage there is a loss of ammonia for both, represented by the drop in the mass percentage. For pure sulfate, the expected total decomposition of the ammonium bisulfate formed is expected, while for the second case, the presence of another decay curve arising from the decomposition of aluminum sulfate is observed. With this we can infer that we have a possible separation of the gaseous products, being ammonium and water present in the first step and later  $\text{SO}_2$  and  $\text{O}_2$  in the final step, leaving only all the alumina inserted at the beginning of the reaction.

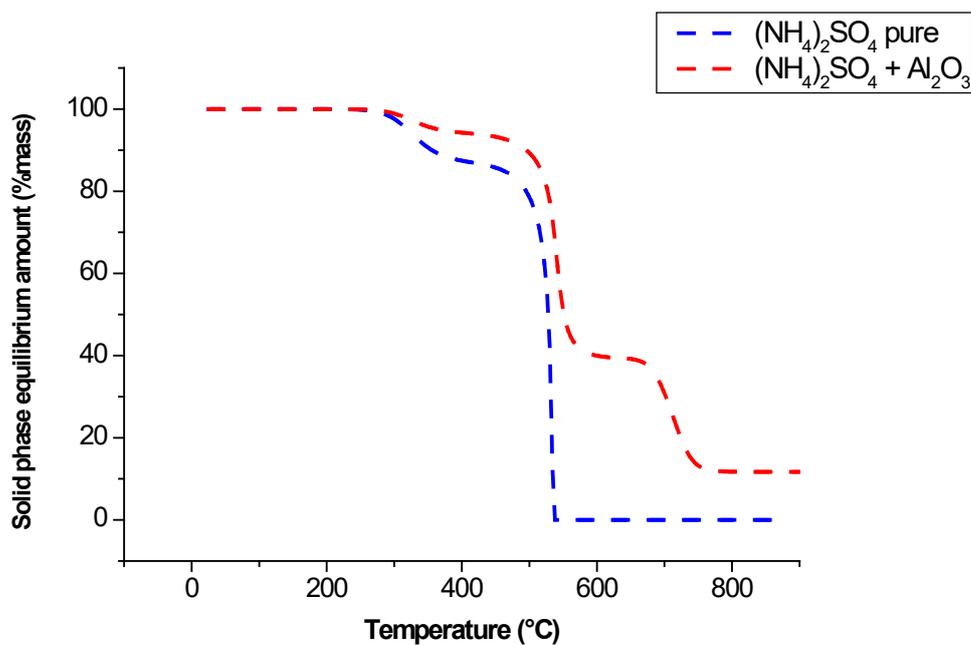


Figure 3 - Behavior of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in the absence and presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  represented by the amount in equilibrium as a function of temperature

### 3.2 Thermogravimetric Analysis

The thermogravimetric analyzes performed for pure ammonium sulfate and in the presence of 30% by mass of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the results are shown in Fig 4. Fig 4 (a) shows the mass loss curves of pure ammonium sulfate from 25 to 500°C for three heating rates (10, 15 and 20°C.min<sup>-1</sup>). No mass changes were reported for values below 200°C, corroborating the results of Kwang et al [58], but two drops are observed with increasing temperature, the first (15% loss in mass) starting at around 250°C referring to the release of an ammonium molecule and the formation of bisulfate, where the loss of theoretical mass is about 13%; and the next drop starts around 300°C by the decomposition of ammonium bisulfate. These results are in agreement with the observations of Li et al [59], Mohamed et al [60], Zhou et al [61], Mao et al [47], Pérez et al [62] and Petkova et al [63] and Pappa et al [64].

Figure 4 (b) shows the TGA results of ammonium sulfate decomposition in the presence of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from room temperature to 800°C. It can be seen that the first mass loss occurs at about 250°C, the same level observed for the pure sample, about 15% of mass loss referring to the production of ammonium bisulfate and (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, the second drop begins around 320°C, a stage where part of the bisulfate is decomposed directly into ammonium, water and sulfur trioxide together with the formation of the double salt of NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> which is explained by the high loss of mass about 70% where theoretically would be only 30% due to the formation of this double salt, such behavior is appropriate since it is working in solid phases where contact is extremely important for the reaction to fully occur. The increase in temperature, the decomposition of the double salt into Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> is close to 400°C. the temperatures found by Sangita et al [65], Li et al [59] and Nagaishi et al [49] for the interactions prior to the decomposition of aluminum sulfate, which in this work started at about 90°C before that reported by Rego et al [57], Li et al [59], Kuçuk and Yildiz [66] and Apte et al [67]. The formation of these intermediates (bisulfate and double sulfate) are also observed for interactions with other oxides such as iron, ceria and potassium reported by Zhang et al [68], Song et al [69] and Song et al [70].

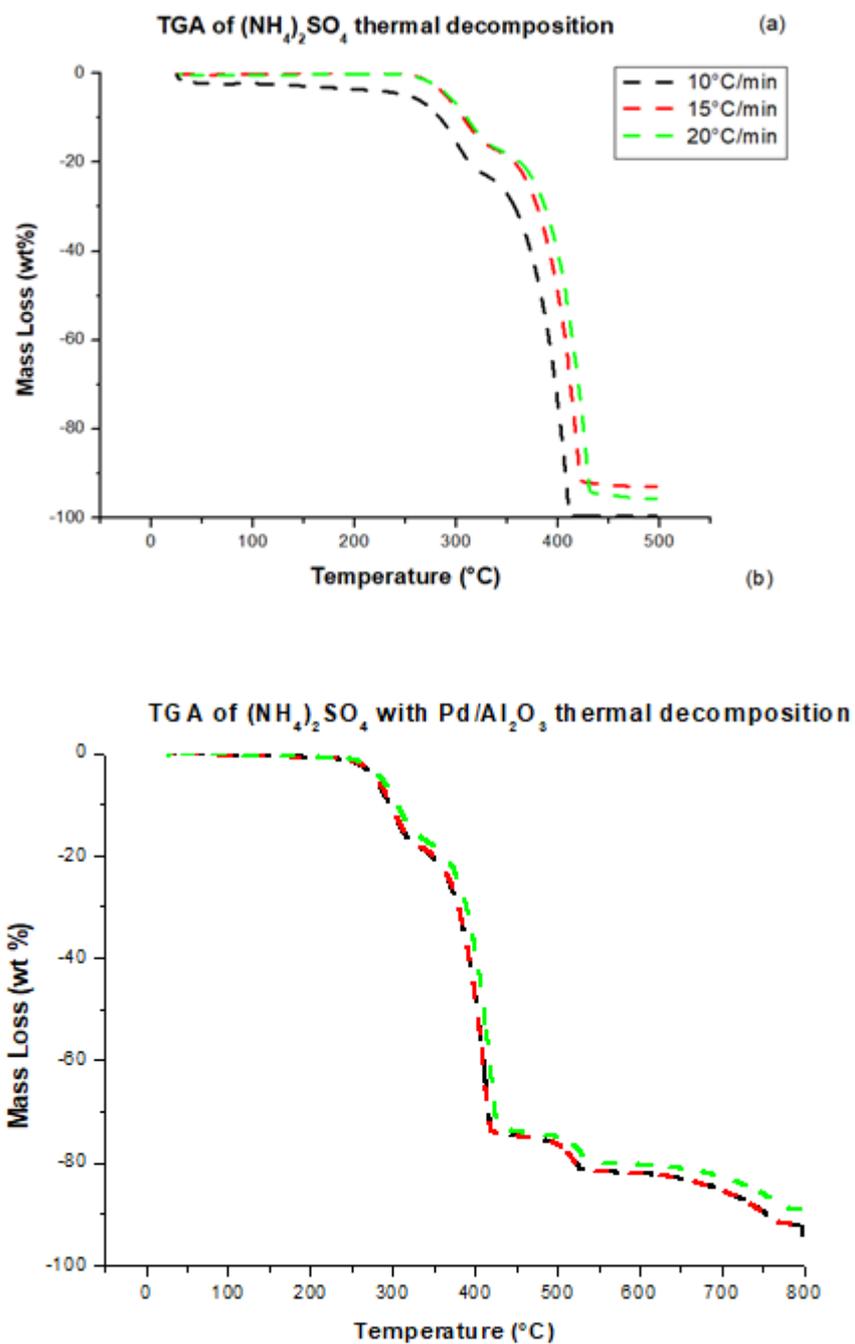


Figure 22 - Thermalgravimetric analysis for (a)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  puro e (b)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (stoichiometric rate)

### 3.3 Kinetic Modeling

For the kinetic investigation of pure ammonium sulfate, Figure 5 shows the experimental mass fraction and the sigmoidal approximation for the decomposition of pure sulfate. The  $R^2$  values indicate that the sigmoid function presents a good fit to the TGA experimental results for the two reaction steps.

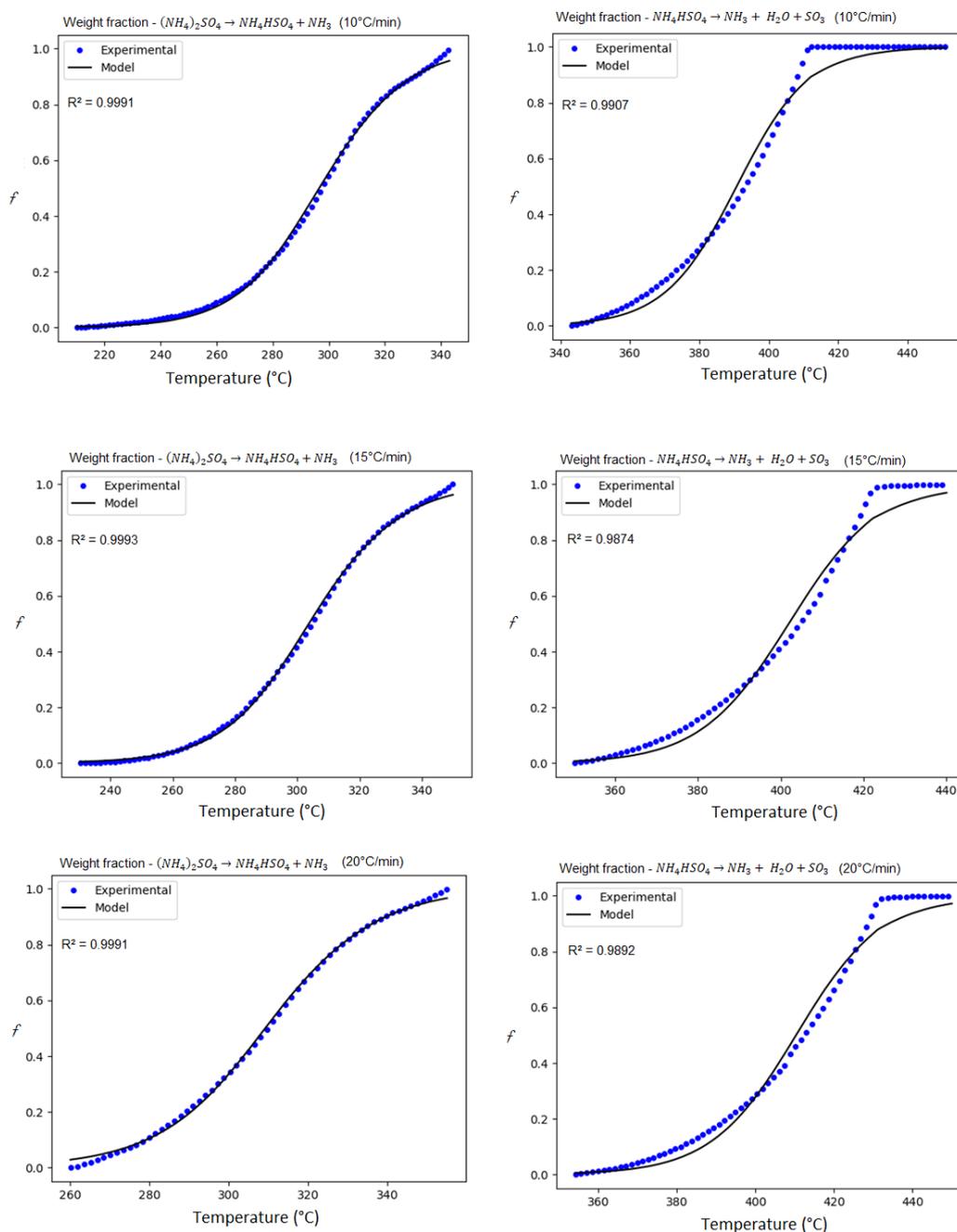


Figure 523- Experimental and sigmoidal approximation values of the weight fraction for equations 1 and 2 in 10,15 and 20°C.min<sup>-1</sup> rate.

Figure 6 describes the graphical method for the three rates, whereby the activation energy and the apparent reaction order are obtained by the angular and linear coefficients, respectively, presented in Table 1. The average energy values of activation calculated in this work for pure ammonium sulfate were  $154.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $283.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectively and are in agreement with those reported by Urano and Kiyoura [37], Nagaishi et al [49] and Yunzhu and Fahai [71].

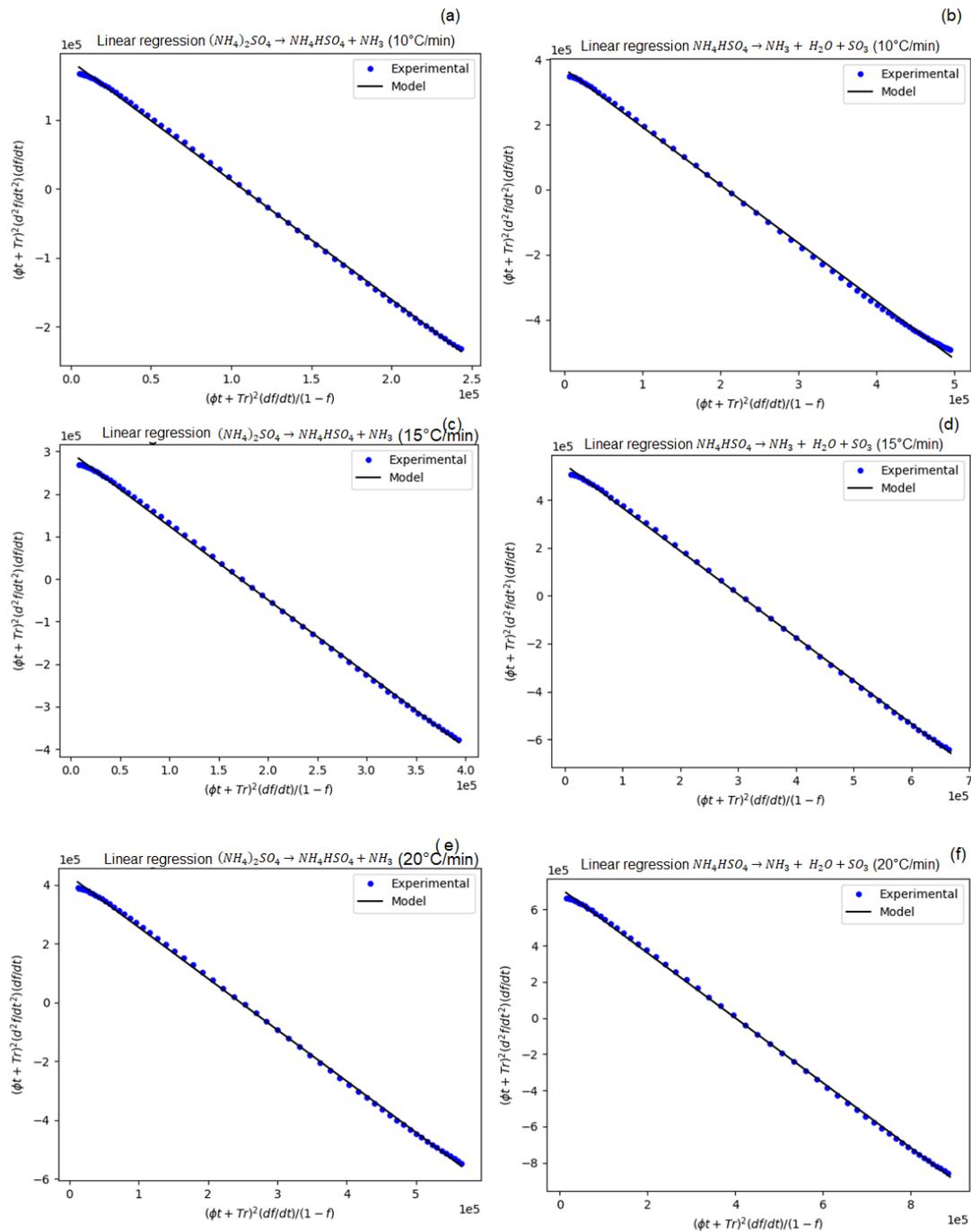


Figure 6 Linear regression plots for equations 1 and 2 in  $10, 15$  and  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  rate.

Table 6- Kinetic parameters associated with the Bisulfate formation (equation 1) and decomposition processes (equation 2) in 10,15 and 20°C.min<sup>-1</sup> rate.

<b>10°C.min<sup>-1</sup></b>	
<b>Step: Bisulfate formation</b>	<b>Bisulfate decomposition</b>
Apparent order = 1.73	Apparent order = 1.79
Activation energy = 147.92 kJ.mol <sup>-1</sup>	Activation energy = 296.50 kJ.mol <sup>-1</sup>
R <sup>2</sup> (model) = 0.9994	R <sup>2</sup> (model) = 0.9994
<b>15° C.min<sup>-1</sup></b>	
<b>Step: Bisulfate formation</b>	<b>Bisulfate decomposition</b>
Apparent order = 1.73	Apparent order = 1.80
Activation energy = 153.59 kJ.mol <sup>-1</sup>	Activation energy = 282.31 kJ.mol <sup>-1</sup>
R <sup>2</sup> (modelo) = 0.9995	R <sup>2</sup> (modelo) = 0.9997
<b>20 C.min<sup>-1</sup></b>	
<b>Step: Bisulfate formation</b>	<b>Bisulfate decomposition</b>
Apparent order = 1.74	Apparent order = 1.80
Activation energy = 162.48 kJ.mol <sup>-1</sup>	Activation energy = 271.00 kJ.mol <sup>-1</sup>
R <sup>2</sup> (modelo) = 0.9995	R <sup>2</sup> (modelo) = 0.9996

The kinetics parameters for the reaction of ammonium sulfate with Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the rate of 15°C/min, Figure 7 shows below the experimental mass fraction and the sigmoidal approximation for the reaction. The R<sup>2</sup> values indicate that the sigmoid function presents a good fit for the TGA experimental results for the four reaction steps.

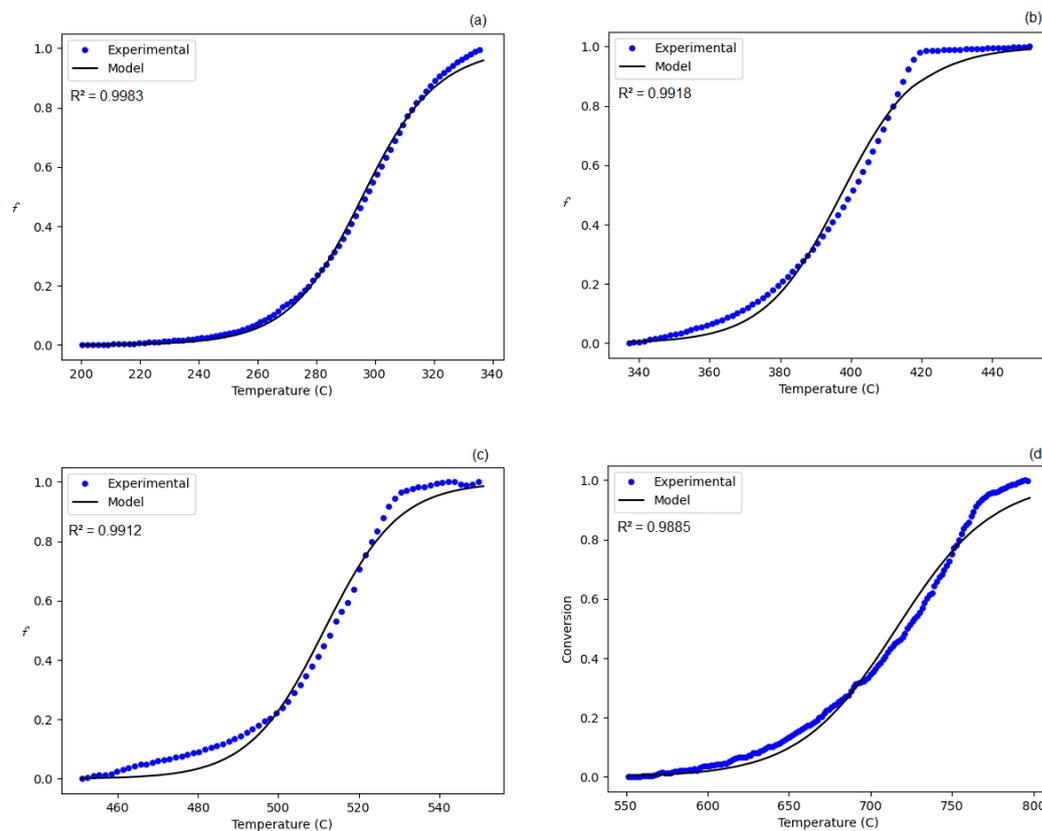


Figure 7 - Experimental and sigmoidal approximation values of the weight fraction for (a) first (b) second (c) third and (d) fourth step in  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  rate.

The activation energies and apparent order calculated can be describes in Figure 8 the graphical method for the rate of  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  obtained by the angular and linear coefficients, respectively, all values for 10,15 and  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  shown below in Table 2

Table 2- Kinetic parameters associated with the steps 1, 2,3 and 4 in 10,15 and 20°C.min<sup>-1</sup> rate.

10°C.min <sup>-1</sup>				
Step	First	Second	Third	Fourth
Apparent order	1.78	1.80	1.85	1.71
Activation energy (kJ/mol <sup>-1</sup> )	169.54	284.34	460.57	206.45
R <sup>2</sup> (model)	0.9992	0.9995	0.9998	0.9991
15°C.min <sup>-1</sup>				
Apparent order	1.75	1.82	1.87	1.74
Activation energy (kJ/mol <sup>-1</sup> )	167.77	285.48	462.39	204.57
R <sup>2</sup> (model)	0.9995	0.9997	0.9998	0.9994
20°C.min <sup>-1</sup>				
Apparent order	1.74	1.79	1.85	1.71
Activation energy (kJ/mol <sup>-1</sup> )	148.07	265.69	439.58	210.53
R <sup>2</sup> (model)	0.9994	0.9996	0.9997	0.9992

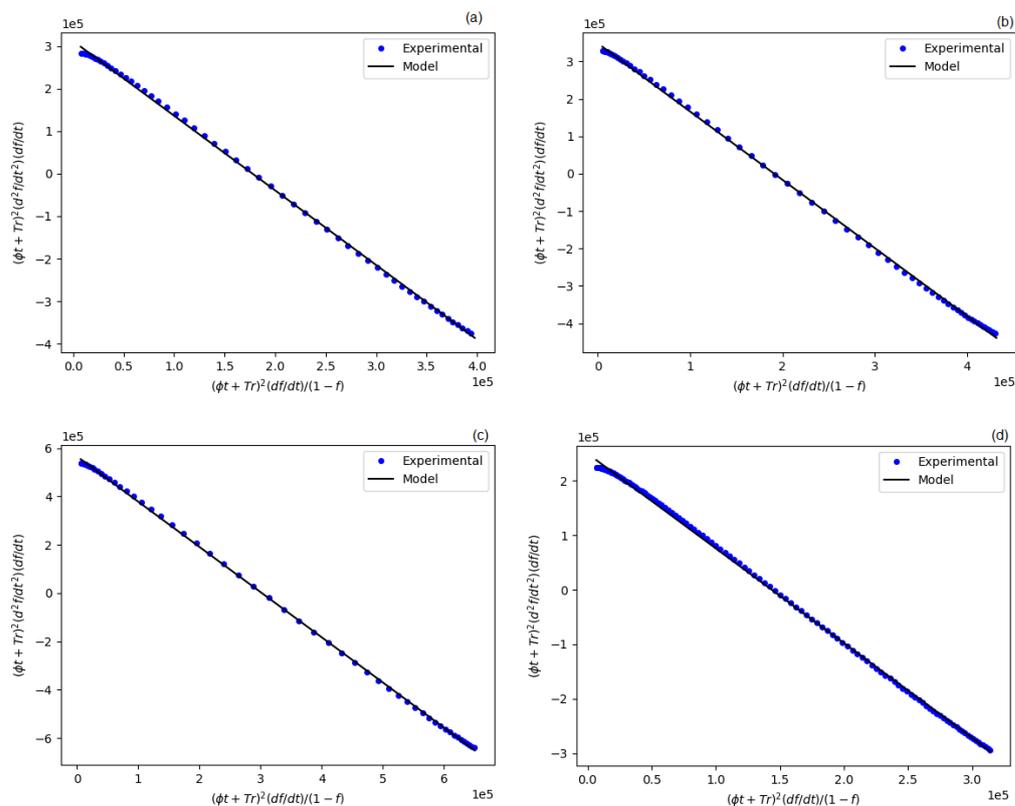


Figure 8 – Linear regression plots for step (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4 in 15°C.min<sup>-1</sup>

The average values of energy required generated by the model for the first two processes were 161.79; 278.50 kJ.mol<sup>-1</sup>, as it is a combination of reactions, such values will not be discussed further. For the subsequent steps, the calculated activation energy values are 454.18 and 207.18 kJ.mol<sup>-1</sup> respectively, it can be observed that the decomposition step of NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> to Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> being the one that demands the most energy. The activation energy value referring to the last decomposition step, arising from the aluminum sulfate reaction giving rise to its oxide, in this work was 12 - 30% lower than that observed in reports by Rego et al [57], Chou and Song [72] and Gallagher and Johnson [73] using the graphical method, the apparent order around 1.7 is in agreement with what is found in the literature. It can be assumed that the presence of palladium was responsible for catalyzing the decomposition of the salt, in fact this occurs for other metallic sulfates with higher decomposition temperature such as magnesium and zinc [27][28].

### 3.4 Chemical characterization of products for (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In order to confirm the mineralogical composition, two microanalyses were performed by EDS to evaluate the elemental chemical composition of the material produced at 500°C and 800°C for the reaction of ammonium sulfate in the presence of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Each analysis was performed on different areas of the sample to obtain a greater analytical range. Figures 9 and 10 and Table 3 represent the reaction product at 500°C at the rate of 15°C/min

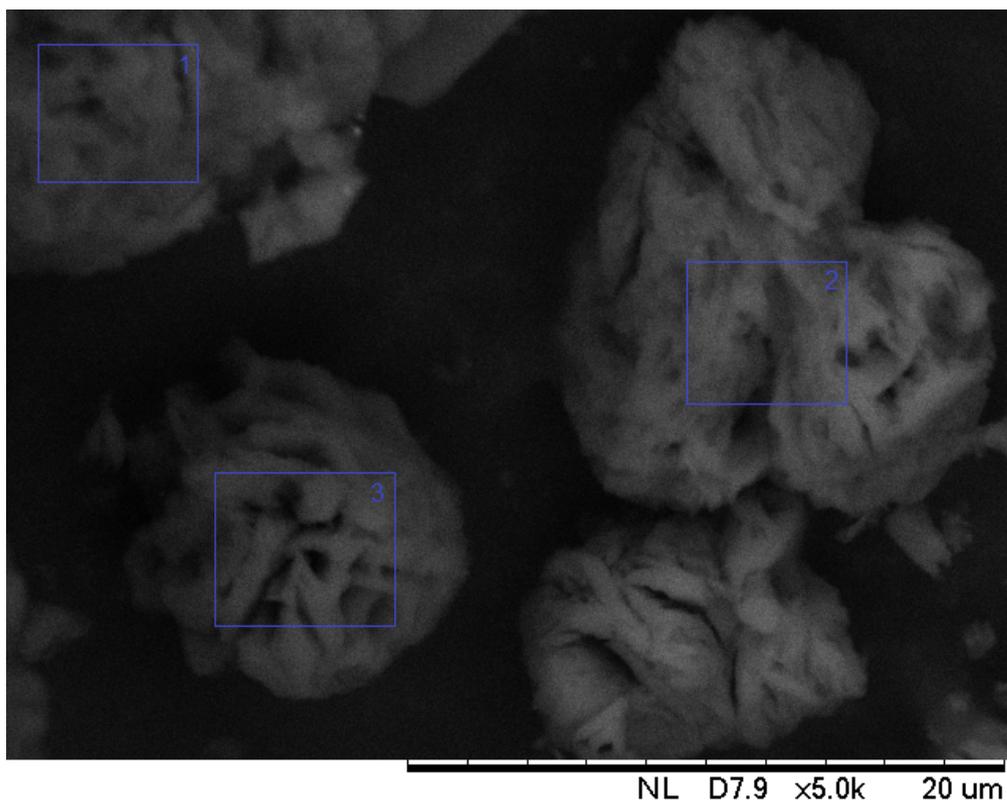


Figure 924 Morphological structure of the reaction product between ammonium sulfate and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 500°C, rate of 15°C.min<sup>-1</sup> obtained by MEV/EDS

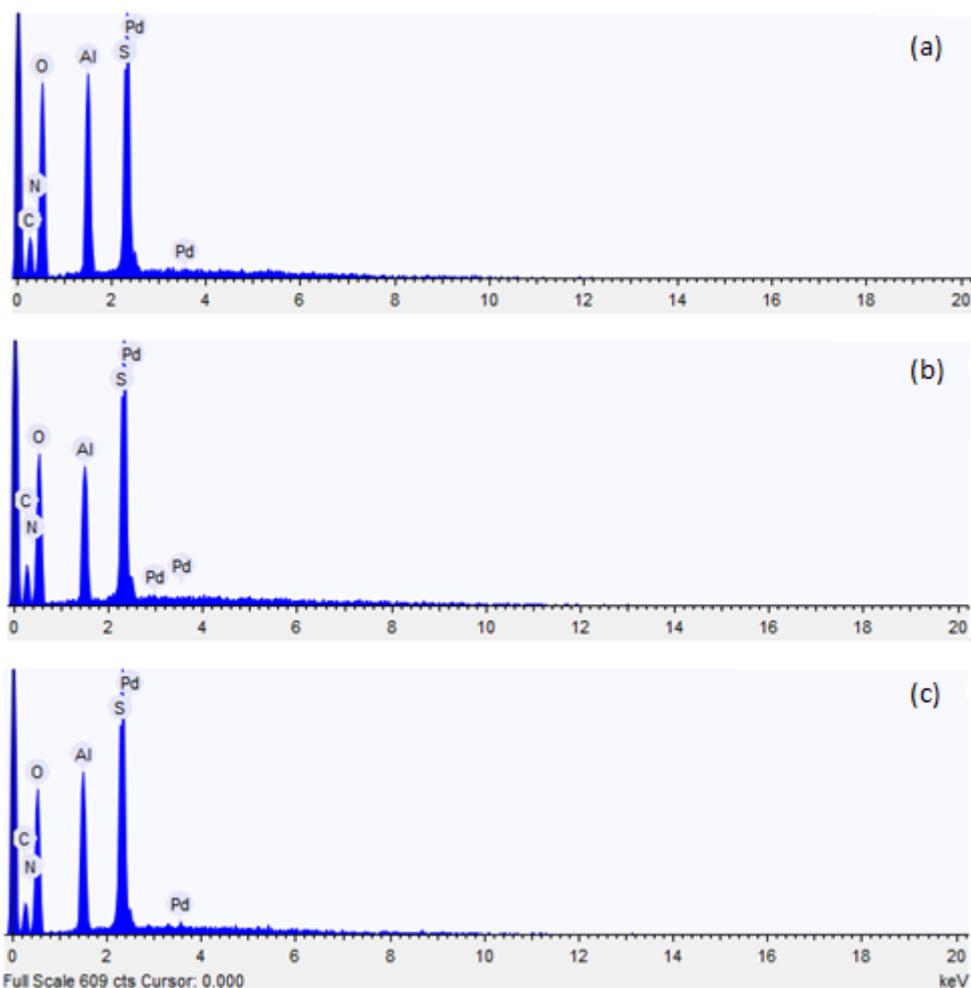


Figure 10 - Result of the analysis of region (a) 1 (b) 2 (c) 3 in Fig 10 by EDS

Table 3 Result of analysis by EDS of region 1, 2 e 3 in Fig 10

Element	Weight %		
	Area 1	Area 2	Area 3
Carbon	20.721	31.226	22.429
Nitrogen	2.434	0	0.736
Oxygen	49.411	43.593	46.571
Aluminum	9.56	7.096	9.432
Sulfur	17.873	18.084	20.588
Palladium	0	0	0.245

The result obtained is in agreement with the thermogravimetric analyses. It is assumed that the sulfur that was recorded by the EDS is probably part of the sulfate

that has not yet been converted into aluminum oxide, the presence of nitrogen that would come from ammonium sulfate is not observed, showing that at this temperature it has already been fully converted. The presence of palladium in small amounts is observed, corroborating the expected 0.3% by mass present in the alumina.

Figures 11 and 12 and Table 4 represent the reaction product at 800°C at the rate of 15°C.min<sup>-1</sup>.

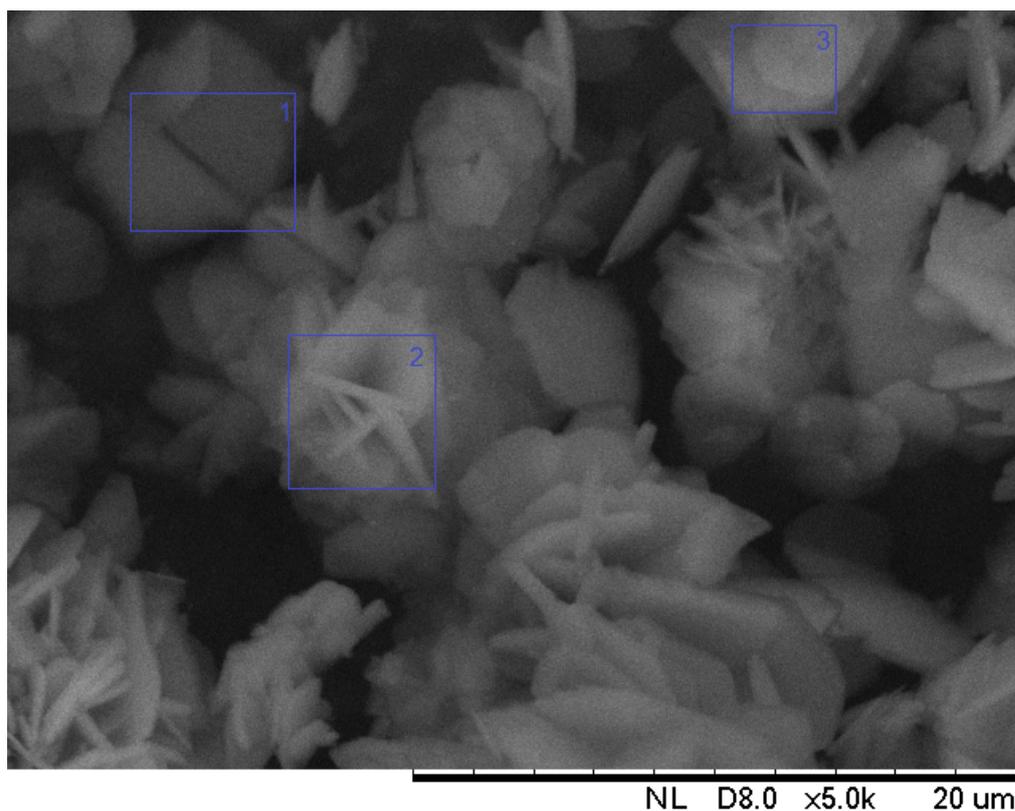


Figure 11 - Morphological structure of the reaction product between ammonium sulfate and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 800°C, rate of 15°C.min<sup>-1</sup> obtained by MEV/EDS.

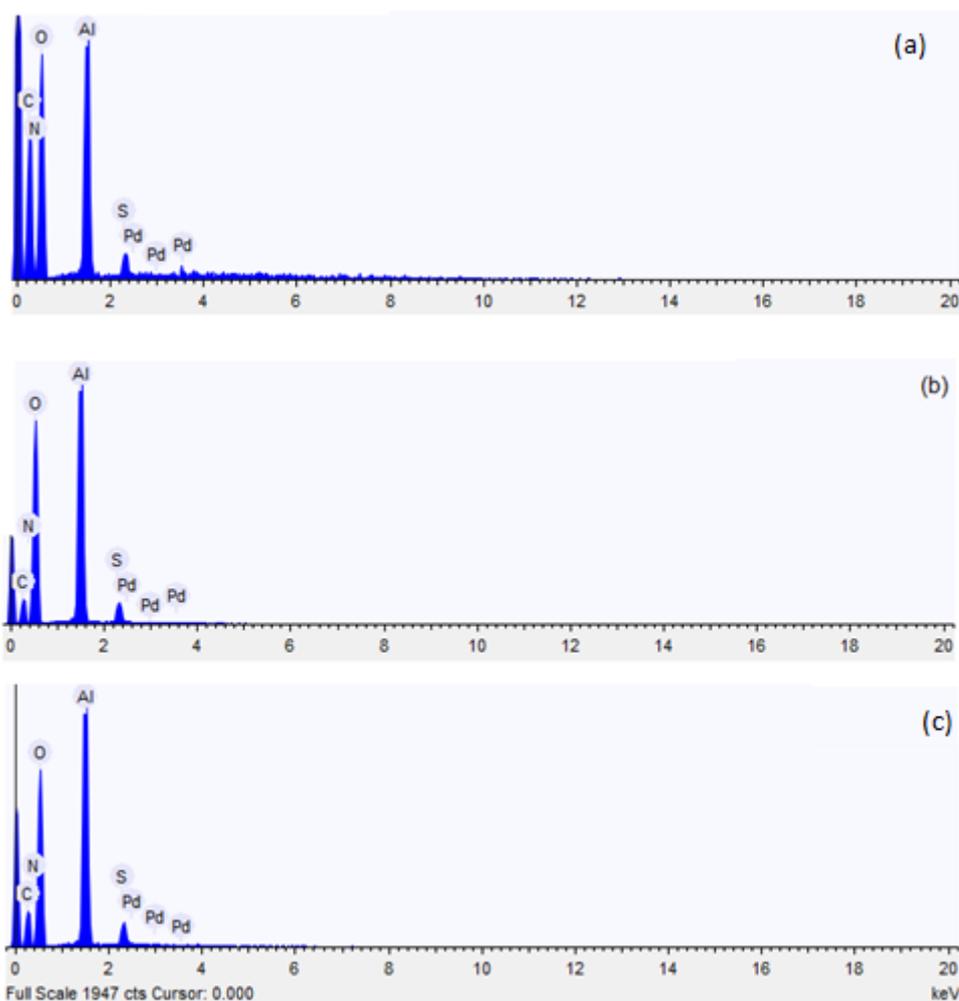


Figure 12- Result of the analysis of region (a) 1 (b) 2 (c) 3 in Fig 11 by EDS

Table 4 – Result of analysis by EDS of region 1, 2 e 3 in Fig 12

Element	Weight %		
	Area 1	Area 2	Area 3
Carbon	41.579	20.897	26.911
Nitrogen	0	0	0
Oxygen	46.636	57.052	52.511
Aluminum	10.243	19.948	18.289
Sulfur	1.227	2.103	2.174
Palladium	0.316	0	0.114

For the reaction product at 800°C, there is a difference in relation to the previous one, because at this temperature the presence of sulfur is minimal, showing that probably all the sulfate has already been decomposed, as well as the ammonium, since the presence of nitrogen is not observed. For both analyzes the presence of carbon is due to the presence of the sample holder.

## Conclusion

For the thermal decomposition of pure  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , it was observed that it occurs in two steps with the presence of the intermediate product  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  as predicted by thermodynamics and mass balance. In relation to TGA and kinetic modeling, the first decomposition step is around 250°C and has values of 154.7 kJ.mol<sup>-1</sup> and 1.7 for activation energy and apparent order, while the second step starts at about 300°C with 283.3 kJ.mol<sup>-1</sup> and 1.8, and the model presented a satisfactory R2 value for the work rates. For its reaction with Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, it was observed that there are at least four steps occurring in this reaction. In relation to TGA and kinetic modeling, the steps occur at 250, 320, 400, and 500 °C, and the step of converting the double ammonium salt with aluminum to aluminum sulfate is the one that demands a higher activation energy in the process (454,18 kJ.mol<sup>-1</sup>). It is also seen that the decomposition of aluminum sulfate, regenerating its oxide, occurred at temperatures lower than those found in the literature, and palladium may have served as an energy reducing agent in this step (about 12 to 30% lower). Finally, it can be observed that in the reaction product at 500 °C there is no more nitrogen presence only sulfur, only sulfur, indicating the presence of sulfate, so this reaction is interesting because it can provide some necessary conditions to reduce the efforts to separate the products NH<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> gases as well as lower the heating temperature.

## 5. Acknowledgments

The authors acknowledge their gratitude to Prof. Dr. Fátima Maria Zanon Zotin and the team in the Catalysis Research Group of the State University of Rio de Janeiro for their support in providing the first sample of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material which inspired the use of this type catalyst in our project. Moreover, this study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível

Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. The authors are also grateful to the Vice-Reitoria para Assuntos Acadêmicos (VRAc/PUC-Rio) and the Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) for the partnership and support throughout this research.

## 6. References

[1] Abbas, H.F.; Wan Daud, W.M.A. Hydrogen Production by Methane Decomposition: A Review. *Int. J. Hydrog. Energy* 2010, 35, 1160–1190.

[2]. Ashik, U.P.M.; Wan Daud, W.M.A.; Abbas, H.F. Production of Greenhouse Gas Free Hydrogen by Thermocatalytic Decomposition of Methane—A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015, 44, 221–256

[3] Steinfeld A. Solar thermochemical production of hydrogen e a review. *Sol Energy* 2005;78:603e15.

[4] Hinkley JT, O'Brien JA, Fell CJ, Lindquist S-E. Prospects for solar only operation of the hybrid sulphur cycle for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:11596e603.

[5] T-Raissi A, Muradov NZ, Huang C, Adebisi O. Hydrogen from solar via light-assisted high-temperature water splitting cycles. *J Solar Energy Eng* 2007;129:184e9.

[6] Ste´phane A, Patrice C, Gilles F, Pierre N. Screening of watersplitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy. *Energy* 2006;31:2805e22.

[7] Steinfeld A. Solar thermochemical production of hydrogen e A Review. *Solar Energy* 2005;78:603e15.

[8] Beghi GE. A decade of research on thermochemical water hydrogen at the joint research center. *Ispra Int J Hydrogen Energy* 1986;11(12):761e71.

[9] Wentworth, W.E. Thermochemical cycles for energy storage: Thermal decomposition of ZnSO<sub>4</sub> systems. Final Topical Report, Jan. 1, 1982-December 31, 1984. Report (1992), (NREL/ TP-253e4279; Order No. DE91002144).

[10] Lu PWT. Technological aspects of sulfur dioxide depolarized electrolysis for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 1983;8(10):773e81.

[11] Sato S, Shimizu S, Nakajima N, Ikezoe YA. Nickel-IodineSulfur process for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 1983;8(1):15e22.

[12] Besenbruch GE. General Atomic sulfur-iodine thermochemical water splitting process. *Am Chem Soc* 1982;271:48.

[13] Bamberger CE. Hydrogen production from water by thermochemical cycles; a 1977 update. *Cryogenics* 1978;18(3): 170e83.

[14] Bilgen E, Ducarroir M, Foex M, Sibieude F, Trombe F. Use of solar energy for direct and two-step water decomposition cycles. *Int J Hydrogen Energy* 1977;2(3):251e7.

[15] BambergerCE, Richardson DM. Hydrogen production fromwater by thermochemical cycles. *Cryogenics* 1976;16(4):197e208.

[16] Brecher LE, Spewock S. Westinghouse sulfur cycle for the thermochemical decomposition of water. *Proc 1st World Hydrogen Energy Conf* 1976;19A:1e16.

[17] Funk JE, Conger WL, Carty RH. Evaluation of multi-step thermochemical processes for the production of hydrogen from water. *Hydrogen Economy Miami Energy (THEME) Conf Miami Beach March* 18e20, 1974;457.

[18] Onuki, K.; Kubo, S.; Terada, A.; Sakaba, N.; Hino, R. Thermochemical Water-Splitting Cycle Using Iodine and Sulfur. *Energy Environ. Sci.* 2009, 2, 491–497.

[19] Barbarossa, V.; Brutti, S.; Diamanti, M.; Sau, S.; Demaria, G. Catalytic Thermal Decomposition of Sulphuric Acid in Sulphur–Iodine Cycle for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy* 2006, 31, 883–890

[20] Cerri, G.; Salvini, C.; Corgnale, C.; Giovannelli, A.; De Lorenzo Manzano, D.; Martinez, A.O.; Le Duigou, A.; Borgard, J.-M.; Mansilla, C. Sulfur–Iodine Plant for Large Scale Hydrogen Production by Nuclear Power. *Int. J. Hydrog. Energy* 2010, 35, 4002–4014.

[21] Leybros, J.; Gilardi, T.; Saturnin, A.; Mansilla, C.; Carles, P. Plant Sizing and Evaluation of Hydrogen Production Costs from Advanced Processes Coupled to a Nuclear Heat Source. Part I: Sulphur–Iodine Cycle. *Int. J. Hydrog. Energy* 2010, 35, 1008–1018.

[22] Bhosale, R.; Kumar, A.; AlMomani, F.; Gupta, R.B. Solar Thermochemical ZnO/ZnSO<sub>4</sub> Water Splitting Cycle for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy* 2017, 42, 23474–23483

[23] Prosini, P.; Cento, C.; Giaconia, A.; Caputo, G.; Sau, S. A Modified Sulphur–Iodine Cycle for Efficient Solar Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy* 2009, 34, 1218–1225

[24] Tizzoni, A.C.; Corsaro, N.; D’Ottavi, C.; Licoccia, S.; Sau, S.; Tarquini, P. Oxygen Production by Intermediate Metal Sulphates in Sulphur Based Thermochemical Water Splitting Cycles. *Int. J. Hydrog. Energy* 2015, 40, 4065–4083.

[25] Bhosale, R.R.; Kumar, A.; van den Broeke, L.J.P.; Gharbia, S.; Dardor, D.; Jilani, M.; Folady, J.; Al-Fakih, M.S.; Tarsad, M.A. Solar Hydrogen Production via Thermochemical Iron Oxide–Iron Sulfate Water Splitting Cycle. *Int. J. Hydrog. Energy* 2015, 40, 1639–1650.

[26] Bhosale RR. Solar hydrogen production via thermochemical magnesium oxide – Magnesium sulfate water splitting cycle. *Fuel*. 2020;275:117892

[27] Kurban, G.V.T.; Rego, A.S.C.; Mello, N.M.; Brocchi, E.A.; Navarro, R.C.S.; Souza, R.F.M. Thermodynamics and Kinetic Modeling of the ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O Thermal Decomposition in the Presence of a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Energies* 2022, 15, 548. <https://doi.org/10.3390/en15020548>

[28] Mello, N.M.; Rego, A.S.C.; Brocchi, E.A.; de Campos, J.B.; Moura, F.J.; Souza, R.F.M. Effect of an Alumina Supported Palladium Catalyst on the Magnesium Sulfate Decomposition Kinetics. *Mat. Res.* 2020, 23, e20200344

[29] Soto-Díaz, O.; Orozco-Mena, R.E.; Román-Aguirre, M.; Romero-Paredes, H.; Camacho-Dávila, A.A.; Ramos-Sánchez, V.H. Metal Sulfate Decomposition Using Green Pd-Based Catalysts Supported on  $\Gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  and SiC: A Common Step in Sulfur-Family Thermochemical Cycles. *Int. J. Hydrog. Energy* 2019, 44, 12309–12314

[30] Huang C, Muradov NZ, T-Raissi A. Solar thermocatalytic decomposition of ammonium sulfate. Cleveland, Ohio: Proc. of Solar 2007; July 7e12, 2007.

[31] Huang C, Adebisi O, Muradov NZ, T-Raissi AUV. Light photolysis of ammonium sulfite aqueous solution for the production of hydrogen. Lyon, France: Proc.16th World Hydrogen Energy Conf; June 13e16, 2006.

[32] Huang C, Adebisi O, Muradov NZ, T-Raissi A. Production of hydrogen via a sulfur-ammonia solar thermochemical water splitting cycle. Lyon, France: Proc. 16th World Hydrogen Energy Conf; June 13e16, 2006.

[33] Huang C, T-Raissi AA. New solar-thermochemical water splitting cycle for hydrogen production. Yokohama, Japan: Proc. 15th World Hydrogen Energy Conf; 2004.

[34] Mao L, Huang C, T-Raissi A, Muradov NZ. Zinc oxide mediated thermal decomposition of ammonium sulfate. Brisbane, Australia: 17th World Hydrogen Energy Conference; 2008.

[35] Cunping Huang, Solar hydrogen production via pulse electrolysis of aqueous ammonium sulfite solution, *Solar Energy*, Volume 91, 2013, Pages 394-401

[36] Erdey L, Gal S, Liptay G. Thermoanalytical properties of analytical-grade reagents e ammonium salts. *Talanta* 1964;11:913e40

[37] Kiyoura R, Urano K. Mechanism, kinetics, and equilibrium of thermal decomposition of ammonium sulfate. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 1970;9:489e94.

[38] Halstead WD. Thermal decomposition of ammonium sulphate. *J Appl Chem* 1970;20:129e32.

[39] Huang C, Mohajeri N, Muradov N, T-Raissi A. Solar thermocatalytic decomposition of ammonium sulfate. In: American solar energy society e solar 2007: 36th ASES annual conf., 32nd national passive solar conf., 2nd renewable energy policy and marketing conference: sustainable energy puts America to work, vol. 1; 2007. p. 107e14.

[40] Muradov N, T-Raissi A, Qin N, Kakosimos K. Solar hybrid photo-thermochemical water-splitting cycle with in-situ thermal energy storage. In: Paper presented at the HYdrogen POWer Theoretical and Engineering Solutions International Symposium (HYPOTHESIS), 6e9 September Toledo, Spain; 2015

[41] Kalyva a,c , E.Ch. Vagia a , A.G. Konstandopoulos b,c , A.R. Srinivasa d , A. T-Raissi e , N. Muradov e , K.E. Kakosimos a Hybrid photo-thermal sulfur-ammonia water splitting cycle: Thermodynamic analysis of the thermochemical steps A.E.,\* *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 42, Issue 15, 13 April 2017, Pages 9533-9544

[42] Littlefield J, Wang M, Brown LC, Herz RK, Talbot JB. Process modeling and thermochemical experimental analysis of a solar sulfur ammonia hydrogen production cycle. *Energy Procedia* 2012;29:616e23

[43] Kalyva AE, ECh Vagia, Konstandopoulos AG, Srinivasa AR, TRaissi A, Muradov N, et al. Investigation of the solar hybrid photo-thermochemical sulfur-ammonia water splitting cycle for hydrogen production. *Chem Eng Trans* 2015;45:361e6.

[44] T-Raissi A. Solar high-temperature water-splitting cycle with quantum boost. Annual Progress Report. Florida, US: University of Central Florida, Florida Solar Energy Center (FSEC); 2009.

[45] Lindberg D, Backman R, Chartrand P. Thermodynamic evaluation and optimization of the (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> þ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> þ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> þ K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) system. *J Chem Thermodyn* 2006;38:1568e83.

[46] Huang C, T-Raissi A, Muradov N. Solar metal sulfate ammonia based thermochemical water splitting cycle for hydrogen production. US Patent 8,691,068. 2014

[47] Mao, Liqun; T-Raissi, Ali; Huang, Cunping; Muradov, Nazim Z. Thermal decomposition of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in presence of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2011), 36(10)

[48] Song XZhao JLi YSun ZYu J ; Thermal decomposition mechanism of ammonium sulfate catalyzed by ferric oxide. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, (2013), 7(2)

[49] Nagaishi, T., Ishiyama, S., Yoshimura, J. et al. Reaction of ammonium sulphate with aluminium oxide. *Journal of Thermal Analysis* 23, 201–207 (1982). <https://doi.org/10.1007/BF01908502>

[50] Roine A. HSC chemistry [software]. Pori, Finland: Outotec; 2018.

[51] Mello NM. Estudo cinético da reação de redução do NO pelo CO em catalisador de paládio suportado em alumina [dissertação]. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2017.

[52] Montani SS. Estudo da reação de redução do NO pelo CO em catalisadores modelo de paládio e cobre suportados em alumina e céria-zircônia [dissertação]. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2014.

[53] Vachuška J, Vobořil M. Kinetic data computation from non-isothermal thermogravimetric curves of non-uniform heating rate. *Thermochim Acta*. 1971;2(5):379-92.

[54] Speyer R. Thermal analysis of materials. New York City: Marcel Dekker, Inc.; 1995. 298 p.

[55] NELDER, J.A. AND MEAD, R., "A simplex method for function minimization", The Computer Journal, 7, pp. 308-313(1965)

[56] WRIGHT, M.H. "Direct Search Methods: Once Scorned, Now Respectable", in Numerical Analysis 1995, Proceedings of the 1995 Dundee Biennial Conference in Numerical Analysis, D.F. Griffiths and G.A. Watson (Eds.), Addison Wesley Longman, Harlow, UK, pp. 191-208.(1996)

[57] Rego, A.S.C.; Marprates, C.V.B.; Silva, T.S.X.; Neto, J.G.; Navarro, R.C.S.; Souza, R.F.M.; Brocchi, E.A.: KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> thermal decomposition kinetics modeling through graphical and PSO methods. Journal of materials research and technology JMR&T, v. 14, p. 1975-1984.

[58] KWANG,S; LEEAIN, HWAN; OHBJAE, K. Temperature phase transformation and topochemical nature in ferroelastic (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.01.014>

[59] LI , S; JIANHE,H; SHITING,L. Kinetc of thermaldecomposition of NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O. Chemical and Research and Application, vol 22 n°6 710 - 715 ,Jun 2010 China

[60] MOHAMED, S., MERWE, E.M.V.D., ALTERMANN, W., DOUCET, F.J., 2016. Process development for elemental recovery from PGM tailings by thermochemical treatment: Preliminary major element extraction studies using ammonium sulphate as extracting agent. Waste Manage. 50, 334–345. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.021>

[61] ZHOU, L. S., MING, D. Z., LI, Z. X., & LI, H. P. (2013). The Mechanism of Thermal Decomposition for Ammonium Sulfate and Ammonium Bisulfate via Addition of Ferric Oxide. Advanced Materials Research, 803, 68–71. doi:10.4028/www.scientific.net/am

[62] PÉREZ, J., PÉREZ, E., DEL VAS, B., GARCÍA, L., & SERRANO, J. L. (2006). Analysis of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/(NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> mixtures by thermogravimetry and X-ry diffraction. Thermochemica Acta, 443(2), 231–234.

[63] PETKOVA,V; PELOVSKI, Y AND HRISTOVA,V; Thermal analysis for identification of e-beam nanosize ammonium sulfate Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 82 (2005) 813–817 <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0968-z>

[64] PAPPA, A.A.; TZAMTZIS, N.E; STATHEROPOULOS,M.K;PARISSAKIS G.K; Thermal analysis of Pinus halepensis pine-needles and their main components in the presence of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Thermochimica Acta 261 (1995) 165 1730040-6031/95/\$09.50

[65] SANGITA,S; NAYAK,N; PANDA,C; Extraction of aluminium as aluminium sulphate from thermal power plant fly ashes,Transactions of Nonferrous Metals. Society of China,Volume 27, Issue 9,2017,Pages 2082-2089,ISSN 1003-6326, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60231-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60231-0)

[66] KÜÇÜK, F., & YILDIZ, K. The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry. Thermochimica Acta, 448(2), 1070. doi:10.1016/j.tca.2006.07.003 (2006).

[67] APTE NG, KIRAN E, HASSLER JC, CHERNOSKY JV. Kinetic modeling of thermal decomposition of aluminum sulfate. Chem Eng Commun. 1988;74(1):47-61.

[68] ZHANG, L; ZOU, W.X. ; MA, K.L. ; CAO, Y; XIONG, Y; WU, S.G.; TANG, C.J. GAO, F.; DONG, L. . Sulfated temperature effects on the catalytic activity of CeO<sub>2</sub> in NH<sub>3</sub>-selective catalytic reduction conditions J. Phys. Chem. C, 119 (2015), pp. 1155-1163

[69] Song, L ; Chao, J; Fang, Y; He, H; Li, J; Qiu, W; Zhang, G; Promotion of ceria for decomposition of ammonia bisulfate over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for selective catalytic reduction, Chemical Engineering Journal, Volume 303, 2016, Pages 275-281, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.124>.

[70] SONG, X., ZHAO, J., Li, Y., SUN, Z., & YU, J. (2013). Thermal decomposition mechanism of ammonium sulfate catalyzed by ferric oxide. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 7(2), 210–217

[71] YUNZHU, F; FAHAI, C. Thermal Decomposition Kinetics of Ammonium Sulfate Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities Volume : 25 Issue : 2 Page : 341-346 ISSN : 1003-9015 - 2011

[72] CHOU, K.-S., & SOONG, C.-S. Kinetics of the thermal decomposition of aluminum sulfate. *Thermochimica Acta*, 78(1-3), 285–295. doi:10.1016/0040-6031(84)87154-3 (1984).

[73] JOHNSON, D. W., & GALLAGHER, P. K. Kinetics of the Decomposition of Freeze-Dried Aluminum Sulfate and Ammonium Aluminum Sulfate. *Journal of the American Ceramic Society*, 54(9), 461–465. doi:10.1111/j.1151-2916.1971.tb12386.x (1971)

**ANEXO 4**

## Código Artigo 1

```
% Código de ajuste do Matlab para curvas de TG utilizando o modelo de
% Speyer (1995)

clear all

close all

clc

Rcte = 8.314;    % J/mol.K

% Subir dados de temperatura, tempo e perda de massa experimental (TGA)
data_total = load('Dados oriundos da TGA.txt');
data_local = data_total(8270:10696, :);

[tr, phi] = calc_tr_phi(data_total); % Calcula parâmetros Tr e phi do modelo

temp = data_local(:, 1) + 273.15; % Temperatura
t = data_local(:, 2); % Tempo
dm = data_local(:, 3); % Perda de massa local
nexp = length(dm); % Número de pontos experimentais

dm0 = data_local(1, 3); % Primeiro ponto de perda de massa
dmf = data_local(end, 3); % Último ponto de perda de massa

f = zeros(length(dm), 1);

for i = 1:length(dm)
```

```

f(i) = (dm(i) - dm0) / (dmf - dm0); % Calcula o 'weight fraction'

if f(i) < 0

    f(i) = 0;

end

if f(i) > 1

    f(i) = 1;

end

end

[fcalc, dfcalc, d2fcalc, fobj] = ajustasigmoide(t,f); % Ajusta os parâmetros da
curva sigmoide segundo os daods experimentais

x_speyer = ((phi * t + tr) .^ 2 .* dfcalc) ./ (1 - fcalc); % Linearização do modelo
do Speyer (coeficiente angular)

y_speyer = ((phi * t + tr) .^ 2 .* d2fcalc) ./ (dfcalc); % Linearização do modelo
do Speyer (coeficiente linear)

[x_speyer_smooth, y_speyer_smooth] = data_smooth(x_speyer, y_speyer); %
Suavização dos dados da linearização de Speyer

[par, n, Ea] = ajuste_dados(x_speyer_smooth,y_speyer_smooth, phi, Rcte); %
Calcula os coeficientes angular e linear, além da energia de ativação e ordem da
reação

ycalc = par(1) * x_speyer_smooth + par(2);

```

```
[m, b, r_speyer] = reglin(x_speyer_smooth, y_speyer_smooth); % Qualidade da
regressão do modelo
```

```
[m, b, r_sigmoid] = reglin(f, fcalc); % Qualidade da sigmoide feita
```

```
% GRÁFICOS
```

```
figure(1)
```

```
plot(temp, f, 'b-')
```

```
hold on
```

```
plot(temp, fcalc, 'k-')
```

```
xlabel('Temperature (K)', 'FontSize', 16)
```

```
ylabel('$f$', 'Interpreter', 'latex', 'FontSize', 16)
```

```
legend('Experimental', 'Sigmoid', 'FontSize', 12, 'Location', 'Southeast')
```

```
title(['Weight fraction - R^2 = ', num2str(r_sigmoid), ' - SSE = ', num2str(fobj)],
'FontSize', 14)
```

```
axis([temp(1) temp(end) 0 1])
```

```
saveas(gcf, '1.fig') % I want to save the g as *.tif sequency exp. A1,A2,A3....
```

```
figure(2)
```

```
plot(f, fcalc, 'ko', 'MarkerSize', 3)
```

```
hold on
```

```
plot([0 1], [0 1], 'k--')
```

```
xlabel('Experimental', 'FontSize', 16)
```

```
ylabel('Sigmoid', 'FontSize', 16)
```

```
title(['Comparative plot - Experimental vs. Sigmoid - R^2=', num2str(r_sigmoid)],
'FontSize', 14)
```

```
axis([0 1 0 1])
```

```
saveas(gcf,'2.fig')% I want to save the g as *.tif sequencyly exp. A1,A2,A3....
```

```
figure(3)
```

```
plot(x_speyer_smooth, y_speyer_smooth, 'b-')
```

```
hold on
```

```
plot(x_speyer_smooth, ycalc, 'k-')
```

```
xlabel('$\frac{(\phi t+Tr)^2(df/dt)}{(1-f)}$', 'Interpreter', 'latex', 'FontSize', 20)
```

```
ylabel('$\frac{(\phi t+Tr)^2(d^2f/dt^2)}{(df/dt)}$', 'Interpreter', 'latex', 'FontSize', 20)
```

```
legend('Experimental', 'Regression', 'FontSize', 12, 'Location', 'Southwest')
```

```
title(['Linearization - Speyer (comparison) - R^2=', num2str(r_speyer)], 'FontSize',  
14)
```

```
saveas(gcf,'3.fig')% I want to save the g as *.tif sequencyly exp. A1,A2,A3....
```

## ANEXO 5

### Código Artigo 2

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import scipy.optimize
import statistics

def adjust_sigmoidal(time_WF, weight_fraction):

    initial_time = time_WF[0]
    final_temp = time_WF[-1]

    ObjFcn = lambda x: np.sum((weight_fraction-1 / (1+np.exp(-
x[0]*(time_WF-x[1]))))**2)
    xopt = scipy.optimize.fmin(func=ObjFcn, x0 = [1, (final_temp +
initial_time) / 2], xtol=1e-10, disp=0)

    f_calc = np.zeros(len(weight_fraction))
    df_calc = np.zeros(len(weight_fraction))
    d2f_calc = np.zeros(len(weight_fraction))

    for i in range(len(weight_fraction)):
        f_calc[i] = 1 / (1 + np.exp(-xopt[0] * (time_WF[i] - xopt[1])))

        df_calc[i] = (xopt[0] * np.exp(xopt[0] * (xopt[1] - time_WF[i])))\
/(np.exp(xopt[0] * (xopt[1] - time_WF[i])) + 1) ** 2

        d2f_calc[i] = (2 * xopt[0] ** 2 * np.exp(2 * xopt[0] * (xopt[1] -
time_WF[i])))\
/(np.exp(xopt[0] * (xopt[1] - time_WF[i])) + 1) ** 3 \
- (xopt[0] ** 2 * np.exp(xopt[0] * (xopt[1] - time_WF[i])))\
/(np.exp(xopt[0] * (xopt[1] - time_WF[i])) + 1) ** 2

    return f_calc, df_calc, d2f_calc

def calc_tr_phi(time_values, temperature_values):

    temperature_curve = np.polyfit(time_values, temperature_values, 1)

    return temperature_curve[0], temperature_curve[1] + 273.15

def weight_conversion(weight_values):
    exp_conversion = np.zeros(len(weight_values))

    for i in range(len(weight_values)):
        exp_conversion[i] = (weight_values[i] - weight_values[0]) /
(weight_values[-1] - weight_values[0])
        if exp_conversion[i] > 1.0:

```

```

    exp_conversion[i] = 1.0
    if exp_conversion[i] < 0.0:
        exp_conversion[i] = 0.0

```

```

return exp_conversion

```

```

def speyer_linearization(time, rate, temperature, calc_values,
df_calc_values, d2f_calc_values):

```

```

    x_calc = np.zeros(len(time))
    y_calc = np.zeros(len(time))

```

```

    for i in range(len(x_calc)):
        x_calc[i] = ((rate * time[i] + temperature) ** 2 * df_calc_values[i]) / (1 -
calc_values[i])
        y_calc[i] = ((rate * time[i] + temperature) ** 2 * d2f_calc_values[i]) /
(df_calc_values[i])

```

```

        j = 0
        while y_calc[j+1] > y_calc[j]:
            j += 1

```

```

    return x_calc[j:-1], y_calc[j:-1]

```

```

def kinetic_adjust(x_calc, y_calc, rate):

```

```

    rcte = 8.314

```

```

    kinetic_parameters = np.polyfit(x_calc, y_calc, 1)

```

```

    x_model = np.linspace(x_calc[0], x_calc[-1], num=10)
    y_model = kinetic_parameters[0] * x_model + kinetic_parameters[1]

```

```

    return x_model, y_model, -kinetic_parameters[0], (kinetic_parameters[1]
* rcte / rate) / 1000

```

```

def linear_reg(exp, calc):

```

```

    n = len(exp)

```

```

    mean_exp = np.mean(exp)
    mean_calc = np.mean(calc)

```

```

    delta_exp = exp - mean_exp
    delta_calc = calc - mean_calc

```

```

    deviation_exp = statistics.stdev(delta_exp)
    deviation_calc = statistics.stdev(delta_calc)

```

```

    num = np.matmul(delta_exp, delta_calc) / (n - 1)

```

```
dem = deviation_exp * deviation_calc
```

```
r2 = (num / dem) ** 2
```

```
return r2
```

```
import numpy as np
```

```
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
from speyer_alg import *
```

```
from datetime import datetime
```

```
# Complete data for the temperature curve
```

```
full_data = np.loadtxt('experimental_data/sulfate_10K_complete.txt',
```

```
dtype=np.float64)
```

```
exp_temperature, exp_time, exp_weight = full_data[:, 0], full_data[:, 1],  
full_data[:, 2]
```

```
# Local data for the application of the Speyer algorithm (decomposition)
```

```
local_data = np.loadtxt('experimental_data/sulfate_10K_local.txt',
```

```
dtype=np.float64)
```

```
local_exp_temperature, local_exp_time, local_exp_weight = local_data[:,  
0], local_data[:, 1], local_data[:, 2]
```

```
# Heating rate (C.min-1) and room temperature (K)
```

```
heating_rate, room_temperature = calc_tr_phi(exp_time,  
exp_temperature)
```

```
# Conversion values
```

```
exp_weight_fraction = weight_conversion(local_exp_weight)
```

```
# Conversion, first derivative, and second derivative of the sigmoidal  
function
```

```
calc_weight_fraction, diff_calc_weight_fraction, d2f_calc_weight_fraction =  
adjust_sigmoidal(local_exp_time, exp_weight_fraction)
```

```
# Linearization of the for the determination of the kinetic parameters
```

```
x_speyer, y_speyer = speyer_linearization(local_exp_time, heating_rate,  
room_temperature, calc_weight_fraction, diff_calc_weight_fraction,  
d2f_calc_weight_fraction)
```

```
# Model values and kinetic parameters
```

```
x_model_values, y_model_values, reaction_order, activation_energy =  
kinetic_adjust(x_speyer, y_speyer, heating_rate)
```

```
date = datetime.now().strftime("%Y_%m_%d-%l:%M:%S")
```

```
filename = 'results.txt'
```

```
# Numerical results and plots
```

```
print()
```

```

print('=====')
print('RESULTS:')
print('=====')
print()
print('Reaction order = %.2f % reaction_order)
print('Activation energy = %.2f kJ.mol-1' % activation_energy)
print()
print('R2 (sigmoidal) = %.4f % linear_reg(exp_weight_fraction,
calc_weight_fraction))
print('R2 (model) = %.4f % linear_reg(x_speyer, y_speyer))

plt.figure(1)
plt.plot(local_exp_temperature, exp_weight_fraction, 'bo', markevery=15,
markersize=4)
plt.plot(local_exp_temperature, calc_weight_fraction, 'k-')
plt.xlabel('Temperature (C)')
plt.ylabel('Conversion')
plt.legend(['Experimental', 'Model'])
plt.savefig('model_results/conversion.jpeg')

plt.figure(2)
plt.plot(x_speyer, y_speyer, 'bo', markevery=15, markersize=4)
plt.plot(x_model_values, y_model_values, 'k-')
plt.xlabel('$(\phi t+Tr)^2(df/dt)/(1-f)$')
plt.ylabel('$(\phi t+Tr)^2(d^2f/dt^2)(df/dt)$')
plt.ticklabel_format(axis="x", style="sci", scilimits=(0,0))
plt.ticklabel_format(axis="y", style="sci", scilimits=(0,0))
plt.legend(['Experimental', 'Model'])
plt.savefig('model_results/speyer_plot.jpeg')

plt.figure(3)
plt.plot(exp_weight_fraction, calc_weight_fraction, 'bo', markevery=15,
markersize=4)
plt.plot([0, 1], [0, 1], 'k--')
plt.xlabel('Experimental conversion')
plt.ylabel('Sigmoidal conversion')
plt.savefig('model_results/linear_reg.jpeg')

# Files
file = open(filename, 'w')

file.write('=====\n')
file.write('RESULTS\n')
file.write('=====\n\n')

file.write('Reaction order = %.2f\n' % reaction_order)
file.write('Activation energy = %.2f kJ.mol-1\n\n' % activation_energy)

file.write('R2 (sigmoidal) = %.4f\n' % linear_reg(exp_weight_fraction,

```

```

calc_weight_fraction))
file.write('R2 (model) = %.4f\n\n' % linear_reg(x_speyer, y_speyer))

file.write('-----\n')
file.write('Sigmoid results\n')
file.write('-----\n')
for i in range(len(local_exp_temperature)):
    file.write('%.4f\t%.4f\n'%(local_exp_temperature[i],
calc_weight_fraction[i]))

file.write('\n-----\n')
file.write('Speyer linear results (experimental)\n')
file.write('-----\n')
for i in range(len(x_speyer)):
    file.write('%.4f\t%.4f\n'%(x_speyer[i], y_speyer[i]))

file.write('\n-----\n')
file.write('Speyer linear results (model)\n')
file.write('-----\n')
for i in range(len(x_model_values)):
    file.write('%.4f\t%.4f\n'%(x_model_values[i], y_model_values[i]))
file.close()

plt.show()

```