



Gabriela Victoria Tomasi Kurban

**Decomposição Térmica do Sulfato de Zinco na
presença de agentes modificadores do
mecanismo reacional**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada com requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães Souza
Co-orientador: Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Rio de Janeiro
Setembro de 2019



Gabriela Victoria Tomasi Kurban

**Decomposição Térmica do Sulfato de Zinco na
presença de agentes modificadores do
mecanismo reacional**

Dissertação apresentada com requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
graduação em Engenharia de Materiais e de Processos
Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora.

Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães Souza

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –
PUC-Rio

Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Co-orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –
PUC-Rio

Prof^a. Amanda Lemette Teixeira Brandão

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –
PUC-Rio

Prof. Alexandre Vargas Grillo

Instituto Federal do Rio de Janeiro - IFRJ

Rio de Janeiro, 10 de Setembro de 2019

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

Gabriela Victoria Tomasi Kurban

Graduou-se em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro, Brasil) em 2017.

Ficha Catalográfica

Kurban, Gabriela Victoria Tomasi

Decomposição térmica do Sulfato de Zinco na presença de agentes modificadores do mecanismo reacional / Gabriela Victoria Tomasi Kurban; orientador: Rodrigo Fernandes Magalhães Souza; co-orientador: Rogério Navarro Correia de Siqueira. – 2019.

116 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Sulfato de Zinco. 3. Decomposição térmica. 4. Agente redutor. 5. Tg. I. Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães. II. Siqueira, Rogério Navarro Correia de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

A Deus, por ser minha inspiração, meu Pai e amigo e por estar sempre ao meu lado me ajudando a superar todas as minhas dificuldades.

Ao meu pai Adib Kurban, por ser o melhor pai que eu poderia ter.

A minha mãe Rosangela Kurban, por ser meu exemplo de força.

A minha irmã e melhor amiga Laura por me apoiar em todos os momentos.

Aos meus queridos irmãos, Antonio e Bernardo.

A minha boadrasta, Isabel.

Ao meu orientador, Rodrigo Souza pelo apoio e orientação durante todo o mestrado.

Ao meu co-orientador, Rogério Navarro pela ajuda durante este processo.

Ao técnico Henrique Meira pela disponibilidade em ajudar e sempre com muito bom humor.

Aos meus amigos e a minha família Bola de Neve por torcerem por mim e me incentivarem a seguir em frente.

A todos os professores que participaram deste processo junto comigo.

A PUC-Rio pela oferecer este curso de mestrado.

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

Resumo

Kurban, Gabriela Victoria Tomasi; Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães. **Decomposição Térmica do Sulfato de Zinco na presença de agentes modificadores do mecanismo reacional.** Rio de Janeiro, 2019.116p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O hidrogênio apresenta-se como um potencial combustível alternativo em substituição aos combustíveis fósseis e, por essa razão, estudos e pesquisas sobre as rotas de produção e armazenamento desse recurso estão em voga no meio científico. Os métodos para obtenção de H_2 são diversos, no entanto, nem todos os métodos são provenientes de fontes renováveis. Os ciclos termoquímicos de quebra da molécula da água são alternativas promissoras para a geração de H_2 . Neste contexto, o ciclo do enxofre-iodo é um dos ciclos em destaque, caracterizando-se por um processo em três etapas cuja terceira etapa é a etapa desafiadora do ciclo, onde ocorre a decomposição do ácido sulfúrico que exige um gasto energético elevado. A utilização de sulfatos metálicos associados a agentes redutores e aditivos em substituição ao ácido sulfúrico no ciclo enxofre-iodo tem sido estudada. Deste modo, o presente trabalho de pesquisa avaliou a decomposição térmica do sulfato de zinco monohidratado na presença dos agentes modificadores enxofre elementar, $Pd-\gamma Al_2O_3$, CeO_2 e CeO_2/ZnO que estimulam a transformação do trióxido de enxofre no respectivo dióxido. Além de um estudo termodinâmico do sistema reacional e análises térmicas via TG que indicaram uma mudança no comportamento da decomposição do sulfato na presença do agente redutor e dos aditivos, o trabalho previu a caracterização dos produtos reacionais indicando a presença do óxido de zinco e um estudo cinético dos sistemas na presença dos agentes mencionados, permitindo o cálculo das energias de ativação e dos parâmetros cinéticos. A apreciação termodinâmica indicou um aspecto favorável quanto a diminuição da temperatura de decomposição do sulfato de zinco assim como no que diz respeito à transformação de SO_3 em SO_2 . Na presença de $Pd-\gamma Al_2O_3$ a temperatura final da decomposição do sulfato ocorreu $100^\circ C$ abaixo da temperatura habitual. A perda de massa total calculada para a decomposição do sulfato puro foi de 55%. Nos estudos com a presença dos agentes as perdas de massa total calculadas foram 60%, 54%, 62%, 57% correspondentes ao sulfato de zinco na presença do enxofre elementar, $Pd-\gamma Al_2O_3$, CeO_2 e CeO_2/ZnO , respectivamente.

Palavras-Chave

Sulfato de Zinco; Decomposição Térmica; Agente Redutor; Aditivo; Catalisador; TG.

Abstract

Kurban, Gabriela Victoria Tomasi; Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães. **Zinc Sulfate Thermal Decomposition in the Presence of Reaction Mechanism Modifiers Agents**. Rio de Janeiro, 2019.116p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Hydrogen presents itself as a potential alternative fuel to replace fossil fuels and, for this reason, studies and research on the production and storage routes of this resource are in vogue in the scientific community. The methods for obtaining H_2 are diverse, however, not all methods are from renewable sources. The thermochemical cycles of splitting water are promising alternatives. In this context, the sulfur-iodine cycle is one of the highlighted cycles, characterized by a three-stage process whose third stage is the challenging stage of the cycle, where the decomposition of sulfuric acid occurs, which requires a high energy expenditure for formation selection of sulfur dioxide and oxygen. The use of metal sulfates associated with reducing agents and additives in substitution for sulfuric acid in the sulfur-iodine cycle has been studied. Thus, the present research work evaluated the thermal decomposition of zinc sulfate monohydrate in the presence of elemental sulfur modifying agents, $Pd-\gamma Al_2O_3$, CeO_2 and CeO_2 / ZnO that stimulate the transformation of sulfur trioxide in the respective dioxide. In addition to a thermodynamic study of the reaction system and thermal analyzes via TGA that indicated a change in the sulphate decomposition behavior in the presence of the reducing agent and additives, the work predicted the characterization of the reaction products indicating the presence of zinc oxide and a study kinetics of the systems in the presence of the mentioned agents, allowing the calculation of activation energies and kinetic parameters. The thermodynamic assessment indicated a favorable aspect regarding the decrease in the decomposition temperature of zinc sulfate as well as with regard to the transformation of SO_3 into SO_2 . In the presence of $Pd-\gamma Al_2O_3$, the final temperature of the sulphate decomposition occurred $100^\circ C$ below the usual temperature. The total mass loss calculated for the decomposition of pure sulfate was 55%. In studies with the presence of agents, the calculated total mass losses were 60%, 54%, 62%, 57% corresponding to zinc sulfate in the presence of elemental sulfur, $Pd-\gamma Al_2O_3$, CeO_2 and CeO_2 / ZnO , respectively.

Keywords

Zinc Sulfate; Thermal Decomposition; Reducing Agent; Additive; Catalyst; TGA.

Sumário

1 . Introdução	19
2 . Objetivos	22
2.1. Objetivo Geral	22
2.2. Objetivos Específicos	22
3 . Revisão Bibliográfica	23
3.1. Hidrogênio como Combustível do Futuro	23
3.2. Ciclos Termoquímicos	24
3.3. Decomposição de Sulfatos	28
3.3.1. Decomposição Térmica	28
3.3.2. Decomposição Redutora	31
3.3.3. Decomposição Catalítica	32
4 . Fundamentos Teóricos para a modelagem cinética	35
5 . Metodologia	38
5.1. Reagentes Químicos e Aditivos Utilizados	38
5.2. Análises Termodinâmicas	38
5.3. Análises Termogravimétricas	38
5.4. Caracterização de materiais	39
5.4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39
5.4.2. Difração de Raios-X (DR-X)	39
5.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura/ Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS)	39
5.5. Análise Cinética	40
6 . Resultados e Discussão	43
6.1. Apreciação Termodinâmica	43
6.1.1. Decomposição Térmica do Sulfato de Zinco Monohidratado	43
6.1.2. Decomposição Redutora do Sulfato de Zinco Monohidratado	45

6.1.3. Diagrama de Equilíbrio SO_3/SO_2	47
6.2. Análises Termogravimétricas	49
6.2.1. Decomposição Térmica	49
6.2.2. Decomposição Redutora na presença de S	51
6.2.3. Decomposição do Sulfato empregando $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$	53
6.2.4. Decomposição do Sulfato empregando CeO_2	54
6.2.5. Decomposição do Sulfato empregando Ce/Zn	56
6.3. Diagramas Termodinâmicos	59
6.3.1. Diagrama de Predominância	59
6.3.2. Diagrama de Ellingham	61
6.4. Caracterização de Materiais	63
6.4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	64
6.4.2. Difração de Raios -X (Difração de Raios-X (DRX)	65
6.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura/ Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS)	66
6.5. Análise Cinética	78
6.5.1. Sulfato de Zinco	78
6.5.2. Sulfato de Zinco na presença do agente $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$	83
6.5.3. Sulfato de Zinco na presença dos agentes a base de Céria: CeO_2 e Ce/Zn	86
7 . Conclusão	94
8 . Sugestão para trabalhos futuros	97
9 . Referências bibliográficas	98
10 . Apêndice	104
10.1. Código para geração dos dados e gráficos no MatLab	104
10.2. Código do ajuste dos dados de conversão na função sigmoide e cálculo dos parâmetros cinéticos	109

Lista de figuras

Figura 1. Exemplos de ciclos termoquímicos. (a) Ciclo termoquímico do óxido de cério e (b) Ciclo híbrido do cloreto de cobre. Adaptado de Perret 2011 [29]	25
Figura 2. Esquema do ciclo S-I para produção de hidrogênio. Adaptado de Ying et al.[30].....	26
Figura 3. Ciclo do Enxofre-Iodo adaptado de Pregger et al. [34].....	27
Figura 4. Decomposição térmica do ZnSO_4 em atmosfera de nitrogênio a taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$	31
Figura 5. Perda de massa (w) e perda de massa máxima w_∞ . Adaptado de Robert F. Speyer [51].....	36
Figura 6. Gráfico para obter a Energia de Ativação e a ordem da reação. Adaptado de Robert F. Speyer [51]	37
Figura 7. Fluxograma da análise cinética realizado por simulações no Matlab	42
Figura 8. Composição molar percentual da fase condensada em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	43
Figura 9. Composição molar percentual da fase gasosa em função da temperatura considerando com base de cálculo inicial 1kmol de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	44
Figura 10. Composição molar percentual da fase condensada em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 1kmol de S.	45
Figura 11. Composição molar percentual da fase gasosa em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 1kmol de S.....	46
Figura 12. Composição de equilíbrio a em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de SO_3	47
Figura 13. Composição de equilíbrio correspondente a constante de equilíbrio obtida da equação proveniente da lei de Dalton em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de SO_3	48
Figura 14. Composição de equilíbrio a em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de SO_3 e 0.5kmol de S.....	48

Figura 15. Variação mássica durante a decomposição térmica em função da temperatura.	49
Figura 16. Variação mássica da região de transição durante a decomposição térmica em função da temperatura.....	50
Figura 17. Variação mássica durante a decomposição térmica em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de S.....	51
Figura 18. Variação mássica durante a decomposição térmica em função da temperatura considerando como base de cálculo 1kmol de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 0,5 ou 1kmol de S.	52
Figura 19. Variação mássica durante a decomposição térmica do aditivo $\text{Pd-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ em função da temperatura considerando a massa inicial de 5mg.	53
Figura 20. Variação mássica durante a decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de $\text{Pd-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (50% em massa) em função da temperatura.....	54
Figura 21. Variação mássica durante a decomposição térmica do aditivo CeO_2 em função da temperatura considerando a massa inicial de 20mg.	55
Figura 22. Variação mássica durante a decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de CeO_2 (50% em massa) em função da temperatura.....	55
Figura 23. Variação mássica durante a decomposição térmica do aditivo Ce/Zn em função da temperatura considerando a massa inicial de 20mg.	56
Figura 24. Variação mássica durante a decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de Zn/Ce (50% em massa) em função da temperatura.	57
Figura 25. Diagramas de predominância a 200, 400 e 600°C para o sistema reacional Zn-S-O.....	59
Figura 26. Diagramas de predominância a 800, 1000 e 1200°C para o sistema reacional Zn-S-O.....	60
Figura 27. Diagrama de Ellingham para as reações de decomposição do sulfato de zinco	62
Figura 28. Diagrama de Ellingham para a reação de decomposição do oxissulfato em óxido.	63
Figura 29. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro.	64
Figura 30. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do produto resultante da decomposição do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro.	65

Figura 31. Difratoograma característico do produto resultante da decomposição do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro.	66
Figura 32. MEV da amostra 1 de ZnSO_4 monohidratado.	67
Figura 33. EDS da amostra 1 de ZnSO_4 monohidratado.	67
Figura 34. MEV da amostra 2 de ZnSO_4 monohidratado.	67
Figura 35. EDS da amostra 2 de ZnSO_4 monohidratado.	68
Figura 36. MEV da amostra 3 de ZnSO_4 monohidratado.	68
Figura 37. EDS da amostra 3 de ZnSO_4 monohidratado.	68
Figura 38. Imagens do MEV obtidas com a análise de EDS de (a) ZnSO_4 ; (b) Vermelho - Zinco; (c) Verde - Oxigênio; (d) Azul - Enxofre.	69
Figura 39. MEV da amostra 1 do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.	70
Figura 40. EDS da amostra 1 do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.	70
Figura 41. MEV da amostra 2 do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.	71
Figura 42. EDS da amostra 2 do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.	71
Figura 43. MEV da amostra 3 do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.	72
Figura 44. EDS da amostra 3 do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.	72
Figura 45. Imagens do MEV obtidas com a análise de EDS de (a) ZnSO_4 ; (b) Vermelho - Zinco; (c) Verde - Oxigênio; (d) Azul – Enxofre, referentes a amostra do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado....	73
Figura 46. MEV da amostra 1 do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado na presença de S elementar.....	74
Figura 47. EDS da amostra 1 do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado na presença de S elementar.....	74
Figura 48. MEV da amostra 2 do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado na presença de S elementar.....	75
Figura 49. EDS da amostra 2 do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado na presença de S elementar.....	75

Figura 50. MEV da amostra 3 do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado na presença de S elementar.....	76
Figura 51. EDS da amostra 3 do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado na presença de S elementar.....	76
Figura 52. Imagens do MEV obtidas com a análise de EDS de (a) ZnSO_4 ; (b) Zinco; (c) Oxigênio; (d) Enxofre referentes a amostra do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado.....	77
Figura 53. Variação mássica da decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em função do tempo.	78
Figura 54. Região de transição da decomposição do ZnSO_4	79
Figura 55. 1ª Derivada dos dados da decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	79
Figura 56. Conversão versus tempo da região C1 referente aos dados da análise térmica do ZnSO_4	81
Figura 57. Linearização dos dados de conversão da região C1 referente a decomposição térmica do ZnSO_4	82
Figura 58. Conversão versus tempo da região C2 referente aos dados da análise térmica do ZnSO_4	82
Figura 59. Linearização dos dados de conversão da região C2 referente a decomposição térmica do ZnSO_4	82
Figura 60. Variação mássica da decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função do tempo.....	83
Figura 61. 1ª derivada dos dados obtidos da decomposição do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em comparação ao $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro.....	84
Figura 62. Conversão versus tempo referente aos dados da análise térmica do ZnSO_4 na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	85
Figura 63. Linearização dos dados de conversão da decomposição térmica do ZnSO_4 na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	85
Figura 64. Variação mássica da decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de CeO_2 em função do tempo.	86
Figura 65. Variação mássica da decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de Ce/Zn em função do tempo.	86
Figura 66. 1ª derivada dos dados obtidos da decomposição do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de CeO_2 em comparação ao $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro.....	87

Figura 67. 1ª derivada dos dados obtidos da decomposição do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de Ce/Zn em comparação ao $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro.	87
Figura 68. Conversão versus tempo da região C1 referente aos dados da análise térmica do ZnSO_4 na presença de Ce/Zn.	89
Figura 69. Linearização dos dados de conversão da região C1 referente a decomposição térmica do ZnSO_4 na presença de Ce/Zn	89
Figura 70. Conversão versus tempo da região C2 referente aos dados da análise térmica do ZnSO_4 na presença de Ce/Zn.	90
Figura 71. Linearização dos dados de conversão da região C2 referente a decomposição térmica do ZnSO_4 na presença de Ce/Zn.	90
Figura 72. Conversão versus tempo referente aos dados da análise térmica do ZnSO_4 na presença de CeO_2 . (b) Linearização destes dados de conversão. .	92
Figura 73. (a) Conversão versus tempo referente aos dados da análise térmica do ZnSO_4 na presença de Ce/Zn. (b) Linearização destes dados de conversão.	93

Lista de tabelas

Tabela 1. Comparação das perdas de massa calculadas de cada experimento com a perda de massa teórica.....	58
Tabela 2. Composição química das amostras de ZnSO_4 monohidratado analisadas.	69
Tabela 3. Composição química do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.	73
Tabela 4. Composição química do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado.	77
Tabela 5. Parâmetros cinéticos da reação de decomposição do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	80
Tabela 6. Parâmetros cinéticos da reação de decomposição do sulfato de zinco na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	84
Tabela 7. Parâmetros cinéticos da reação de decomposição do sulfato de zinco na presença de Ce/Zn	88
Tabela 8. Parâmetros cinéticos da reação de decomposição do sulfato de zinco na presença dos aditivos a base de Ce.	91

Lista de abreviaturas

TGA	Analizador Termogravimétrico
DR-X	Difratômetro de Raios-X
MEV/EDS	Microscópio Eletrônico de Varredura/ Espectroscopia de Raios-X por dispersão em Energia
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
ZnSO ₄	Sulfato de Zinco
ZnSO ₄ .H ₂ O	Sulfato de Zinco monohidratado
S	Enxofre
Pd-γAl ₂ O ₃	Paládio-gama alumina
Ce	Céria
CeO ₂	Óxido de Céria
Ce/Zn	Céria/Zinco
H ₂	Hidrogênio.
S-I	Enxofre-Iodo
HI	Ácido Iodídrico
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
N ₂	Nitrogênio
CO	Monóxido de Carbono
E _a	Energia de Ativação
n	Ordem da reação
K _{eq}	Constante de Equilíbrio

For from him and through him and for him are all things.

To him be the glory forever! Amen.

Romans 11:36

1. Introdução

Atualmente, o meio científico busca novos recursos que sejam potenciais substitutos dos combustíveis de matriz fóssil[1]. Sob essa motivação, diversos desenvolvimentos identificaram o hidrogênio como um possível recurso capaz de competir com os combustíveis em questão e que, por sua vez, possui um aspecto particularmente relevante no que diz respeito ao produto da sua oxidação ser água, plenamente amigável ao ambiente [2]. Visto que este elemento químico não está presente de forma livre na Terra, são necessários métodos para a captura ou produção de H_2 . Desse modo, uma variedade expressiva de métodos têm sido o foco de muitas pesquisas[3].

Dentre os métodos estudados estão a eletrólise da água [4], tecnologias de reforma a vapor[5], ciclos termoquímicos[6] e fotocatalise[7],[8]. Os ciclos termoquímicos são reações químicas que provocam a quebra da molécula da água, e conseqüentemente liberam o hidrogênio. Este método é interessante e atrativo, pois visa a obtenção do H_2 de forma sustentável e ecológica. Estes ciclos convertem energia térmica em energia química e apresentam-se favoráveis, pois há uma diversidade de ciclos e, em comparação a outros métodos, a obtenção de H_2 ocorre de forma direta[9]. Um dos ciclos mais eficientes é o ciclo conhecido como ciclo S-I, ou seja, o ciclo do Enxofre-Iodo no qual ocorre em três etapas, sendo a primeira reação referente a uma reação de redução/oxidação do iodo e dióxido de enxofre respectivamente, gerando duas reações referentes e a decomposição de HI e a decomposição de H_2SO_4 . Sendo assim, H_2 é capturado e os outros elementos são retornados dando continuidade ao ciclo.[10]

Apesar de eficiente, o ciclo do S-I apresenta alguns desafios, como, por exemplo, a reação de decomposição do H_2SO_4 . Nesta reação o ácido é decomposto apenas a temperaturas muito elevadas, não contribuindo para o sistema em questões energéticas. Uma vez que o H_2SO_4 se decompõe em SO_3 e H_2O e em seguida SO_3 decompõe-se em SO_2 e O_2 , tem-se que o trióxido de enxofre necessita de temperaturas acima de $600^\circ C$ para converter-se em SO_2 e O_2 . Portanto, ajustes e

adaptações têm sido estudadas para avaliar uma forma de otimização e aproveitamento do ciclo S-I. Uma alternativa encontrada para uma adaptação do ciclo termoquímico S-I é a utilização sulfatos metálicos [11] em substituição ao H_2SO_4 associados a catalisadores, aditivos e/ou agentes redutores com o intuito de melhorar a reação de decomposição do sulfato e consequentemente do trióxido de enxofre a temperaturas mais baixas gerando, assim, um gasto energético menor.

Visto que estudos sobre a decomposição do SO_3 e sobre a decomposição de sulfatos metálicos na presença de catalisadores e agentes redutores estão em voga no meio científico para identificar uma nova rota de produção de H_2 por meio dos ciclos termoquímicos, este trabalho visa estudar a decomposição térmica do sulfato de zinco na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$; CeO_2 e Ce/Zn e do agente redutor enxofre elementar com o intuito de ampliar o estudo sobre a decomposição térmica de sulfatos, a partir de uma análise termodinâmica e cinética do processo, assim como a caracterização dos produtos reacionais.

Tendo em vista esta breve contextualização geral, o presente trabalho consiste em 9 capítulos e está organizada da seguinte forma:

- Capítulo 1: uma breve introdução e o contexto onde a decomposição térmica do sulfato de zinco está inserido.
- Capítulo 2: os objetivos gerais e específicos da presente dissertação de mestrado.
- Capítulo 3: a revisão bibliográfica apresentando o estado da arte acerca do hidrogênio como combustível, a utilização de ciclos termoquímicos para sua produção assim como detalhamento de trabalhos mais fundamentais sobre a decomposição térmica de sulfatos em condições redutoras, não redutoras e na presença de catalisadores / aditivos.
- Capítulo 4: os fundamentos teóricos para a análise cinética da reação de decomposição térmica de substância, neste caso em particular o sulfato de zinco.
- Capítulo 5: a metodologia utilizada para a avaliação da decomposição térmica e para a caracterização dos produtos da decomposição.
- Capítulo 6: os resultados obtidos e discussão correspondente aos estudos termodinâmico e cinético, assim com o detalhamento das análises termogravimétricas do sulfato sob diversas condições.
- Capítulo 7: as conclusões feitas a partir dos resultados obtidos durante o trabalho de dissertação,

- Capítulo 8: as propostas para os trabalhos futuros.
- Capítulo 9: as referências bibliográficas utilizadas no trabalho.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo desta dissertação de mestrado foi analisar o comportamento térmico do sulfato de zinco sob o processo de decomposição térmica em diversas condições, na presença de agentes modificadores de mecanismo com o intuito de avaliar os efeitos destes sobre a tendência geral do sistema reacional de transformação química do referido sal. Neste sentido, foi feita uma análise termodinâmica e cinética da reação a fim de apreciar em um certo nível o mecanismo de decomposição.

2.2. Objetivos Específicos

- Análise Termodinâmica da decomposição do sulfato de zinco com o intuito de estudar as reações e avaliar o comportamento termoquímico do sistema, servindo de substrato teórico para discutir os dados obtidos experimentalmente pelas análises termogravimétricas;
- Análise Termogravimétrica (TG) do sulfato de zinco (ZnSO_4) com e sem a presença do agente modificador enxofre elementar (S) para investigar os efeitos de perda de massa provocados pelo agente em questão (Decomposição Redutora);
- Análise Termogravimétrica (TG) do sulfato de zinco (ZnSO_4) com e sem a presença dos agentes modificadores $\text{Pd}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; Ce e Ce/Zn para investigar, também, os efeitos de perda de massa provocados pelos agentes em questão;
- Caracterizações dos materiais pré e pós-decomposição do sulfato (FTIR, DRX, MEV/EDS) para verificar a composição química e estrutura morfológica do material e constatar o produto da decomposição do sulfato;
- Análise Cinética da reação de certos sistemas reacionais de decomposição do sulfato de zinco com a finalidade de investigar possíveis variações de mecanismo cinético associadas com a presença dos agentes modificadores, assim como a estimação dos parâmetros cinéticos.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Hidrogênio como Combustível do Futuro

Grande parte da demanda energética mundial é suprida por recursos de combustíveis fósseis. Nesse sentido, há uma preocupação quanto ao futuro cenário energético mundial, visto que o uso contínuo destes recursos se direciona para a escassez dos combustíveis fósseis [12]. Além disso, os efeitos provocados pela produção e exploração dos recursos finitos têm intensificado o fenômeno do aquecimento global contribuindo ainda mais para uma mudança no foco energético mundial em busca de energias limpas e renováveis [13]. De acordo com o 4º Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), desde meados do século XX a concentração antropogênica de gases do efeito estufa é responsável pelo aumento do aquecimento global [14]. Atualmente, o esgotamento dos recursos provenientes dos combustíveis fósseis pelo aumento da demanda por energia e o preocupante panorama da mudança climática global tornaram-se os principais desafios da humanidade [15][16]. Uma das soluções encontradas para amenizar as questões levantadas anteriormente é o desenvolvimento de sistemas energéticos livres de carbono [17]. Logo, as preocupações econômicas e ambientais com relação ao futuro energético do nosso planeta têm promovido um crescente interesse em combustíveis alternativos.

O hidrogênio representa um papel importante no cenário futuro dos setores energéticos, pois é considerado um dos portadores energéticos mais promissores [18]. Este elemento, em condições normais, trata-se de um gás incolor, inodoro e insípido e é altamente inflamável [19]. Um dos fatores que designam o hidrogênio como fonte renovável de energia é a grande capacidade de armazenamento energético da molécula de hidrogênio. O rendimento energético do hidrogênio é maior que o rendimento de combustíveis de hidrocarbonetos [20]. No entanto, para ter um aproveitamento como fonte energética eficiente, o hidrogênio deve estar na forma pura gasosa ou líquida. Quando gerado por fontes renováveis ou tecnologias

renováveis como a energia solar, o hidrogênio classifica-se como um combustível renovável, limpo e sem emissões de gases tóxicos.

Além disso, o combustível promissor apresenta-se capaz de diminuir drasticamente a dependência por combustíveis fósseis, uma vez que o hidrogênio pode ser facilmente aplicado em células de combustível para geração de eletricidade, possibilitando o crescimento e desenvolvimento de veículos movidos a H_2 [21]. Células a combustível de hidrogênio são consideradas uma tecnologia inovadora para o futuro fornecimento de energia global [22]. Previsões sugerem que até 2050, a participação do hidrogênio como recurso renovável na demanda energética global seja de 34% [23]. Também é previsto que a tecnologia de produção de hidrogênio receberá apoio e a utilização de petróleo bruto e carvão cairá para 40,5% e 36,7%, respectivamente, até 2030 [24].

Ciclos termoquímicos são métodos alternativos para obtenção de H_2 e consistem na separação da molécula de água por meio de um conjunto de reações químicas [9]. Existe uma diversidade destes ciclos que visam a produção de H_2 sem a emissão de gases nocivos ao meio ambiente. No tópico a seguir foi discutido detalhadamente alguns destes processos termoquímicos.

3.2. Ciclos Termoquímicos

O processo termoquímico mais simples para quebrar a molécula de água envolve aquecer a água a altas temperaturas e separar o hidrogênio da mistura de equilíbrio. No entanto, a decomposição da H_2O não prossegue bem até que temperaturas muito altas sejam alcançadas [25]. Logo, o equilíbrio da reação é desfavorável para a produção de hidrogênio [26]. A decomposição da água é não espontânea, ao menos que a temperaturas altíssimas acima de 4500K sejam alcançadas. Diante desta questão surgem diversos fatores que dificultam a obtenção de H_2 pela decomposição direta da água.

Os ciclos termoquímicos classificam-se como um conjunto de reações químicas a diferentes temperaturas nas quais a energia térmica é convertida em energia química. Sendo assim, os processos termoquímicos são processos de conversão da água em hidrogênio e oxigênio através de uma série de reações endotérmicas e exotérmicas [27]. A atratividade dos ciclos para decompor a água,

em comparação a outros métodos para obtenção de H_2 , está na possibilidade de obter maior eficiência de conversão de calor direta em H_2 [28].

A Figura 1 apresenta exemplos de ciclos termoquímicos existentes para a produção de hidrogênio.

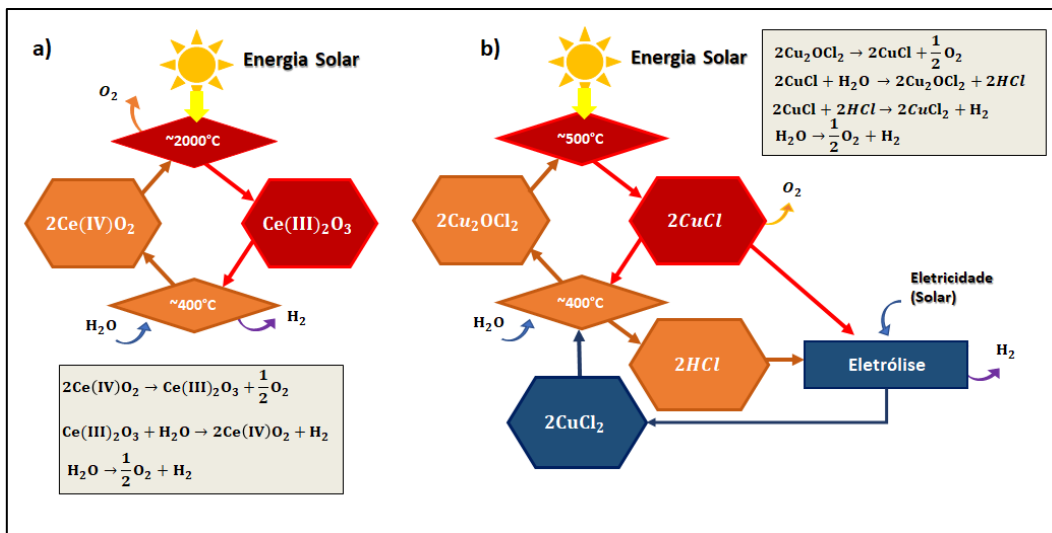


Figura 1. Exemplos de ciclos termoquímicos. (a) Ciclo termoquímico do óxido de cério e (b) Ciclo híbrido do cloreto de cobre. Adaptado de Perret 2011 [29]

O ciclo termoquímico enxofre-iodo traduzido do inglês *Sulfur-Iodine Cycle* (S-I) é um processo promissor de obtenção de hidrogênio com alta eficiência térmica e baixa poluição [30]. Este ciclo apresenta-se como um dos mais eficientes [31]. O esquema simplificado do ciclo S-I para produção de hidrogênio é mostrado na Figura 2.

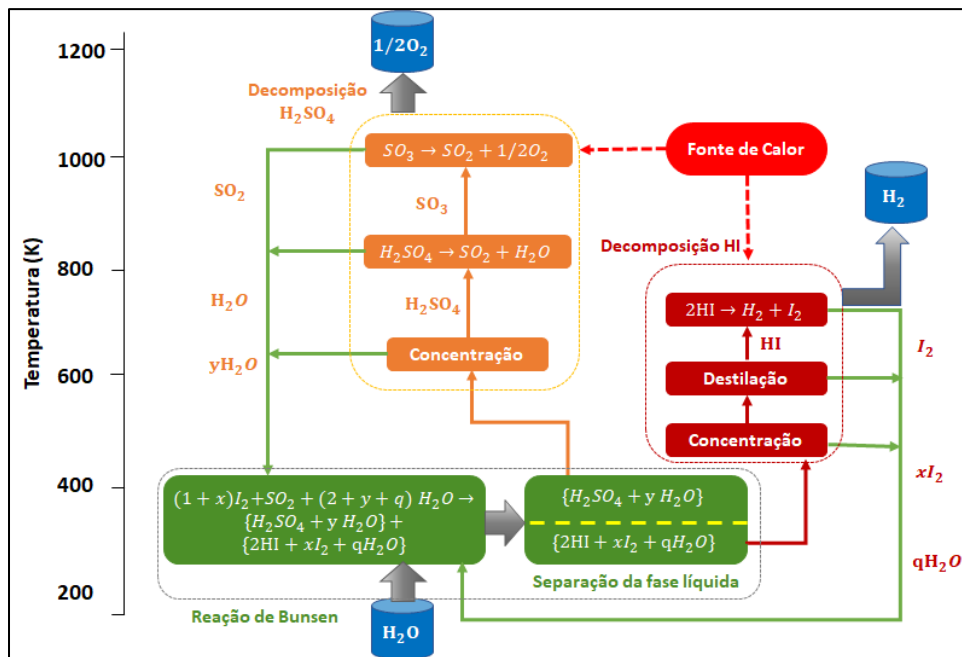
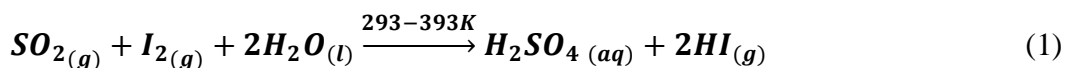
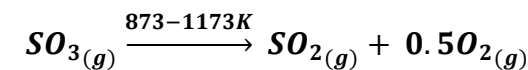
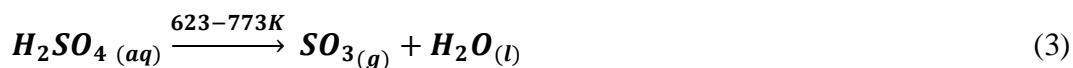


Figura 2. Esquema do ciclo S-I para produção de hidrogênio. Adaptado de Ying et al. [30].

Este ciclo foi proposto em meados dos anos 70 pela companhia *General Atomics* nos Estados Unidos e é composto por três reações principais [32]. A equação química (1), conhecida como reação de Bunsen, trata-se da redução do iodo a iodeto de hidrogênio e simultaneamente a oxidação do dióxido de enxofre em ácido sulfúrico, produzindo duas fases ácidas não miscíveis na presença de excesso de iodo, equações químicas (2), (3) e (4).



O ácido sulfúrico se decompõe primeiramente em trióxido de enxofre antes de formar SO_2 , equações químicas (4) e (5). A reação de decomposição do trióxido de enxofre é a parte desafiadora do ciclo, pois requer altas temperaturas de operação.



De acordo com as reações químicas mencionadas acima, tem-se que a água é decomposta em H_2 e O_2 e os componentes SO_2 e I_2 são devolvidos ao ciclo. A reação de Bunsen não ocorre espontaneamente devido à sua variação de energia livre de Gibbs positiva, levando à exigência de excesso de água para torná-la mais favorável termodinamicamente [33].

Recentemente, estudos sobre a obtenção de H_2 por meio destes ciclos têm ganhado destaque no meio científico, pois identifica-se uma oportunidade de preenchimento da lacuna energética de recursos renováveis e limpos. Pesquisadores têm estudado diversas maneiras de obtenção do hidrogênio de forma a mitigar e aproveitar ao máximo o gasto de energia durante o processo.

Os ciclos termoquímicos, podem ser ótimas alternativas para a produção de H_2 a temperaturas operacionais mais baixas. Apesar de serem vantajosos, em termos de temperaturas, tem-se, por exemplo, no caso do ciclo S-I a decomposição do SO_3 é uma etapa desafiadora no processo. A redução de SO_3 em SO_2 requer altas temperaturas de operação, sendo somente possível a temperaturas mais baixas sob condições catalíticas ou redutoras [11].

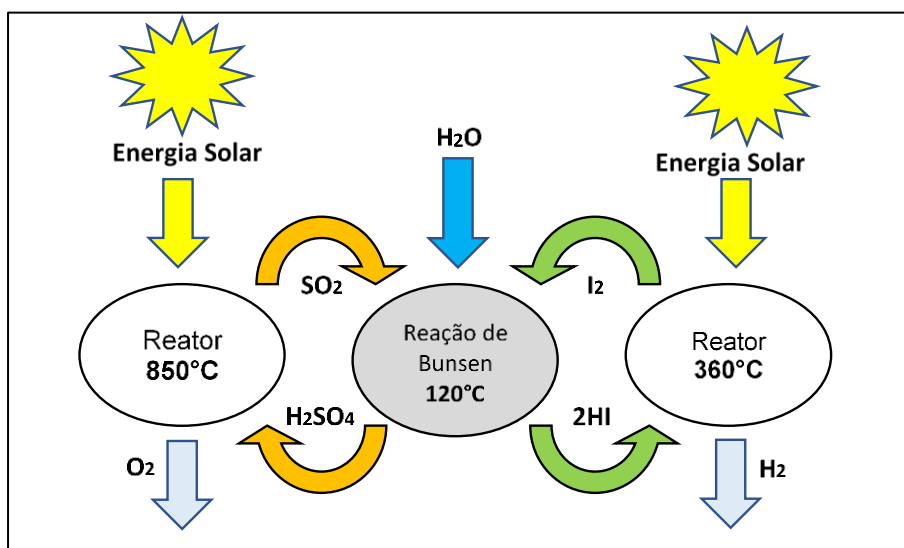


Figura 3. Ciclo do Enxofre-Iodo adaptado de Pregger et al. [34]

Uma forma de adaptação dos ciclos termoquímicos é a utilização de sulfatos metálicos nos processos [11]. A substituição do ácido sulfúrico por um sulfato metálico no ciclo termoquímico S-I pode contribuir para um menor gasto energético. Apesar dessa substituição ser efetiva, não se apresenta suficiente. Logo, a utilização de catalisadores ou agente redutores têm cooperado na decomposição

desses sulfatos visando um menor gasto energético e consequentemente a utilização de temperaturas mais baixas para a decomposição completa dos sulfatos.

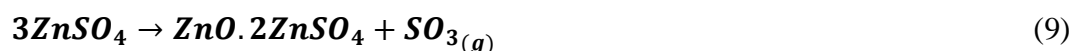
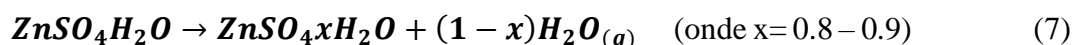
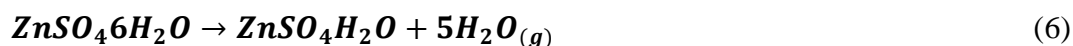
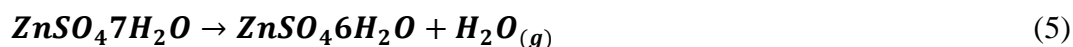
No capítulo 3 foram apresentados trabalhos de pesquisa que exemplificam a utilização destes aditivos na decomposição de sulfatos.

3.3. Decomposição de Sulfatos

3.3.1. Decomposição Térmica

Neste tópico foram abordados estudos sobre a decomposição térmica de alguns sulfatos.

Straszko et al.[35] estudaram a decomposição térmica do sulfato de zinco heptahidratado com o objetivo de ajustar modelos cinéticos e estimar parâmetros cinéticos pelo método da integral. A partir dos dados obtidos pelas análises termogravimétricas concluiu-se que a decomposição térmica do sulfato de zinco heptahidratado ocorre em seis etapas, sendo a quatro etapas iniciais correspondentes a eliminação das moléculas de água do sulfato a temperaturas abaixo de 277°C. O sulfato de zinco anidro é formado a 277°C e à 657°C, ocorrendo uma transição de fase. Em seguida, a decomposição do sulfato de zinco anidro ocorre em duas etapas, onde o oxissulfato de zinco é formado a 780°C e em 861°C, onde há a formação do óxido de zinco. As energias de ativação calculadas para as equações químicas (9) e (10) foram 260 kJ.mol⁻¹ e 530 kJ.mol⁻¹, respectivamente. As reações correspondentes as seis etapas da decomposição do sulfato de zinco heptahidratado estão mencionadas abaixo.



Bhosale et al. [11] analisaram a eficiência de um reator solar no ciclo termoquímico de separação da água a partir da decomposição do ZnSO_4 para a produção de H_2 e verificaram a influência do gás argônio na decomposição do sulfato. O processo estudado consiste em duas etapas. A primeira corresponde a decomposição do sulfato em ZnO , SO_2 e O_2 e a segunda na reoxidação do óxido em sulfato via separação da água, produzindo H_2 . Os cálculos de energia total na entrada do sistema e as perdas de radiação, assim como os cálculos termodinâmicos comprovaram a eficiência de conversão de energia do ciclo e a redução térmica na decomposição do sulfato de zinco. Também foi observado que a na presença do gás argônio há uma diminuição na temperatura necessária para decompor o sulfato.

Çılgi & Cetişli [36] estudaram as análises termogravimétricas da decomposição térmica sulfato de alumínio e a cinética da reação pelo método da integral e método diferencial. Neste estudo verificou-se que a decomposição ocorre em quatro etapas principais, sendo as três etapas iniciais as etapas de desidratação do sulfato e a quarta etapa correspondente a decomposição do sulfato. A energia de ativação também foi calculada em cada etapa. Foi observado que a energia de ativação correspondente a decomposição do sulfato apresentou maior valor do que a energia de ativação da reação de desidratação.

Tomaszewicz & Kotfica [37] avaliaram o comportamento cinético da decomposição do sulfato de níquel hexahidratado na presença de ar atmosférico e na presença do gás hélio através de análises termogravimétricas e difração de raios-X. Os autores aplicaram a aproximação de *Coats-Redfern* para os cálculos dos parâmetros cinéticos (fator pré-exponencial e a energia de ativação). Através das análises foi observado que a decomposição do sulfato ocorre em 4 etapas, sendo as três etapas iniciais correspondentes a desidratação do sulfato e a quarta etapa correspondente a decomposição do sulfato anidro.

Cheng et al. [38] investigaram a análise termogravimétrica da decomposição térmica do sulfato de cobre pentahidratado e estudaram a cinética da reação pelo método *Ozawa* e a técnica de regressão não linear múltipla. A partir deste estudo observou-se que o sulfato se decompõe em três etapas. Pelo estudo cinético concluiu-se que a energia de ativação da última etapa é maior que da segunda e consequentemente, maior que energia de ativação da primeira etapa. Também foi comprovado que o processo de desidratação do sulfato está relacionado com a estrutura cristalina do sal.

Tagawa & Saijo [39] estudaram a cinética da decomposição térmica de alguns sulfatos metálicos em atmosfera de nitrogênio. A análise do mecanismo de decomposição dos foi avaliado através da espessura da camada de produto durante o tempo. O gráfico correlacionando a espessura com o tempo apresentou retas para os sulfatos ferro (III), cobalto e níquel. No caso dos sulfatos de zinco e cobre o gráfico não apresentou uma única reta, mas duas retas com inclinações diferentes. A explicação dada pelos autores para os comportamentos dos dois últimos sulfatos deve-se a formação do oxissulfato como um intermediário da reação de decomposição. As análises de DRX comprovaram que os sulfatos de ferro (III) e níquel não apresentam intermediários. A energia de ativação foi calculada de acordo com a equação de Arrhenius, sendo os valores 211,8; 216,5; 256,6; 210,6 e 238,1 kJ.mol⁻¹ correspondentes aos sulfatos de ferro (III), cobalto, níquel, cobre e zinco, respectivamente.

Ingraham & Kellogg [40] estudaram a termodinâmica do sulfato de zinco e consequentemente do intermediário formado a partir da reação de decomposição deste sulfato em condições de equilíbrio. Os autores identificaram três tipos de sulfatos: ZnSO₄(α) a temperaturas abaixo de 734°C; ZnSO₄(β) a temperaturas acima de 734°C e o oxissulfato ZnO.2ZnSO₄. Sendo assim, tem-se a comprovação de que ocorre uma mudança de fase no cristal a 734°C ZnSO₄ (α → β) e a impossibilidade de um equilíbrio estável entre ZnO e ZnO.2ZnSO₄ sendo firmemente estabelecido a existência de um intermediário.

Ingraham & Marier [41] analisaram a cinética da decomposição do ZnSO₄ e seu respectivo intermediário a partir de amostras de sulfato. Quatro estágios da decomposição foram verificados (Figura 4), na qual a região A corresponde a reação de conversão de α-ZnSO₄ em ZnO.2ZnSO₄; a região B (~755°C) representa a conversão de β-ZnSO₄ em ZnO.2ZnSO₄; perto da região C a conversão para o intermediário é completa e na região D o oxissulfato se decompõe para produzir ZnO. A partir da identificação dos processos que ocorrem na decomposição do sulfato, cada reação foi estudada separadamente. A energia de ativação calculada correspondente a decomposição do α-ZnSO₄ é cerca de 385 kJ.mol⁻¹ SO₃. A decomposição do β-ZnSO₄ revelou uma energia de ativação de aproximadamente 209 kJ.mol⁻¹ SO₃ e a decomposição de ZnO.2ZnSO₄ revelou uma energia de ativação cerca de 243 kJ.mol⁻¹ SO₃. O fato de α-ZnSO₄ exigir uma maior energia de ativação para conversão em oxissulfato resulta da ligação α-ZnSO₄ ser mais forte

do que em β -ZnSO₄. Os autores também observaram que a medida que amostra de sulfato passa pela temperatura de transição ($\alpha \rightarrow \beta$), a 755°C, o sulfato assume novas características químicas e físicas.

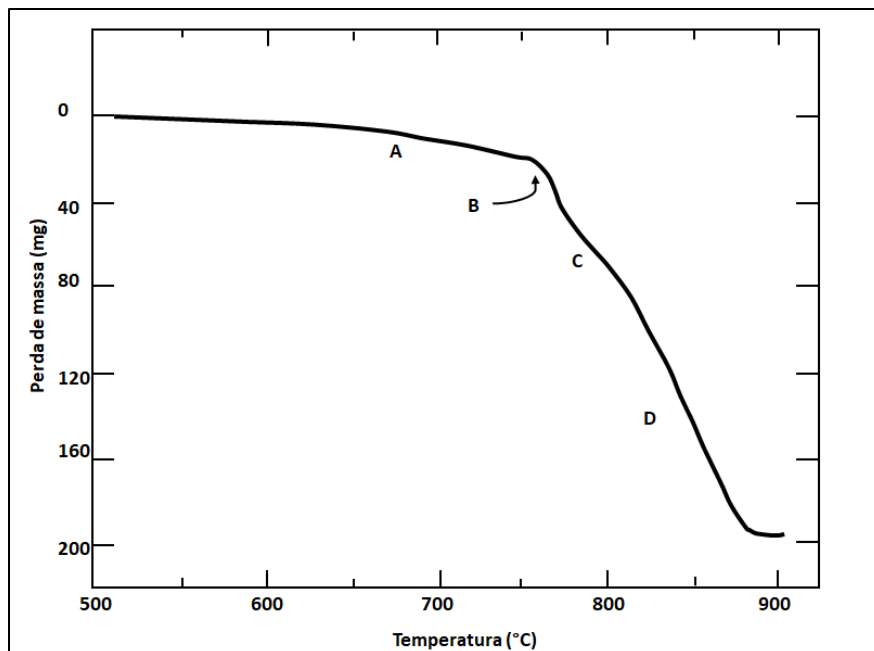


Figura 4. Decomposição térmica do ZnSO₄ em atmosfera de nitrogênio a taxa de aquecimento de 1°C/min

3.3.2. Decomposição Redutora

A seguir foram apresentados alguns trabalhos acerca do uso de agentes redutores com o intuito de estimular a diminuição da temperatura na decomposição de sulfatos.

Scheidema e Taskinen [42] avaliaram a estabilidade do sulfato de magnésio a temperaturas acima de 400°C comparando os dados termodinâmicos fornecidos pelo software *HSC Chemistry* com os resultados experimentais obtidos da análise térmica (TG-DSC). A decomposição deste sulfato ocorre a temperaturas acima de 700°C, dependendo da atmosfera. Logo, o produto desta reação são o dióxido de enxofre e oxigênio, uma vez o trióxido de enxofre apresenta-se instável nesta faixa de temperatura. Os dados termodinâmicos afirmaram a possibilidade de diminuição da temperatura de decomposição do sulfato na presença de agentes redutores. decomposição do sulfato na ausência de agente redutor teve início em 1085°C,

enquanto na presença dos agentes monóxido de carbono, enxofre e hidrogênio as temperaturas iniciais de decomposição foram 595°C; 623°C e 606°C, respectivamente. Os dados obtidos pela TG-DSC indicaram que o sulfato se decompõe a 1100°C em atmosfera de N₂, a 1070°C em uma atmosfera de 10% de CO e 90% N₂ e a 950°C em uma atmosfera de 5% de H₂ e 95% de N₂. Os autores concluíram que a presença de agentes redutores na reação contribuiu para a decomposição a temperatura mais baixas, resultando numa economia energética para o processo. No ponto de vista termodinâmico, o monóxido de carbono apresentou resultados mais eficientes no processo.

Souza et al. [43] investigaram a decomposição térmica do alúmen de potássio sob condições redutoras através de estudos dos dados termodinâmicos obtidos pelo software *HSC Chemistry*, análises termogravimétricas em atmosfera de N₂ e a caracterização dos materiais. Inicialmente, no processo de decomposição do alúmen de potássio, ocorre a remoção das moléculas de água, em seguida, a decomposição do sulfato ocorre na faixa de temperatura entre 1023K e 1303K. Os autores observaram que a incorporação do carvão vegetal como um agente redutor ao sistema estimulou a decomposição térmica do alúmen de potássio a temperaturas mais baixas, na faixa de temperatura entre 853K e 1023K.

Outro estudo que abordou a decomposição e sulfatos sob condições redutoras é o trabalho de Plewa and Steindor [44]. Neste artigo foram investigados o uso de nitrogênio e monóxido de carbono na decomposição térmica do sulfato de zinco. A energia de ativação da reação de decomposição na ausência do agente redutor foi de 253,7 kJ mol⁻¹ e na presença do monóxido de carbono foi de 134,2 kJ mol⁻¹. Logo, concluiu-se que o valor da energia de ativação sob condições redutoras foi menor do que na ausência do mesmo. Apesar das composições do produto serem similares nos dois casos, concluiu-se que na presença de um agente redutor a decomposição ocorre a temperaturas mais baixas, acima de 943 K, enquanto em condições normais ocorre acima de 1043K.

3.3.3. Decomposição Catalítica

O uso de catalisadores é um método comumente utilizado para acelerar a decomposição do SO₃ a temperaturas mais baixas do que a requerida em situações normais de decomposição dentro da limitação termodinâmica.

A seguir alguns trabalhos acerca da decomposição catalítica serão apresentados com objetivo de promover a diminuição da temperatura de decomposição do sulfato de zinco e trióxido de enxofre.

Soto-Díaz et al. [45] avaliaram o desempenho dos catalisadores $\text{AgPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{FePd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ através da decomposição térmica do sulfato de zinco. Os autores optaram por utilizar este sistema visto que o sulfato de zinco na presença destes aditivos apresentou bons requisitos com relação a toxicidade, custo de operação e rendimento. Os catalisadores foram avaliados em um TG/DSC e submetidas a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1400°C . O resultado deste experimento foi a alteração do comportamento térmico do sulfato na presença de $\text{AgPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{FePd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A 295°C , cerca de 10% da variação mássica observada relaciona-se à perda de água do sistema. A 800°C , ocorreu um aumento da perda de massa e isto atribui-se a formação do oxissulfato ($\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$) e SO_3 . Esta reação foi descrita por Straszko et al. [35] e Siriwardane et al. [46]. A etapa final da decomposição do sulfato de zinco, sem catalisador, começou em torno de 850°C e terminou aproximadamente em 1000°C . O autor afirmou que a este ponto todo SO_3 é decomposto em O_2 e SO_2 , deixando o ZnO como o único resíduo sólido. Logo, os catalisadores apresentam um ótimo desempenho na diminuição da temperatura de decomposição do sulfato, sendo $\text{FePd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o mais eficiente, pois diminuiu 85°C da temperatura necessária para decompor o SO_3 em comparação a outros sistemas presentes na literatura.

Wang et al. [47] utilizaram catalisadores à base de CuO/CeO_2 para avaliar o desempenho da decomposição e estabilidade do SO_3 envolvido no ciclo termoquímico enxofre-iodo. Em seguida foram realizados teste da atividade catalítica para estimar o desempenho na diminuição de temperatura de decomposição do SO_3 . O dopante $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou-se como o material mais eficiente e mais favorável para adsorção e a temperatura de decomposição do SO_3 foi reduzida para 625°C na presença de $\text{CeCu} - \text{SiC} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Kondamudi & Upadhyayula [48] estudaram a cinética da decomposição do ácido sulfúrico na presença do catalisador de óxido de ferro III dopado como alumina. Através das análises cinéticas foi calculado o valor da energia de ativação de $138,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. O óxido de ferro se mostrou eficiente a altas temperaturas.

Barbarossa et al. [49] avaliaram os efeitos e eficiência de dois catalisadores (liga Pd/Ag e Fe_2O_3) na decomposição do ácido sulfúrico em SO_2 em diversas

temperaturas. A decomposição deste ácido é bastante afetada pela temperatura, logo, a utilização de catalisadores na reação permitiu uma diminuição considerável da temperatura de decomposição. Este estudo comprovou que a Ag-Pd/PdO e Fe₂O₃ foram eficientes na decomposição do ácido a temperaturas de 300K abaixo da temperatura de decomposição na ausência de catalisadores. Logo, aplicando este experimento no ciclo termoquímico S-I, tem-se que a temperatura na etapa do ácido sulfúrico foi reduzido de 1173K para 873K.

Kawada et al.[50] aplicaram catalisadores Ce-V/SiO₂ na decomposição do trióxido de enxofre para avaliar a atividade catalítica. Em comparação aos catalisadores Ce-V não dopados, os catalisadores dopados apresentaram melhor frequência de recuperação. Em suma, a atividade catalítica dos catalisadores analisados apresentou um bom desempenho e o uso de SiO₂ como dopante também se mostrou eficaz. Dentre as proporções molares de Ce/V analisadas, a proporção de 0,9 foi a que apresentou maior atividade. Nesta proporção a área superficial específica de CeV₄ foi a maior atingida, indicando que a área superficial é um fator importante na atividade catalítica.

4. Fundamentos Teóricos para a modelagem cinética

O capítulo 6 do livro de Robert F. Speyer [51] juntamente com a referência de Vachuscka e Voboril [52] propõem um estudo cinético das reações de decomposição através de dados obtidos por análises termogravimétricas

A seguir, as equações descritas explicitam o passo a passo para a equação diferencial que conduz ao cálculo da energia de ativação da reação e de outros parâmetros cinéticos.

Uma reação de decomposição térmica de ordem n pode ser descrita de acordo com a Equação diferencial (18).

$$\frac{dX}{dt} = -kX^n \quad (11)$$

Onde k é a constante de velocidade e X é a massa do reagente.

A massa do reagente é calculada pela Equação (19), sendo igual a diferença da massa inicial (m_o) pela massa inicial multiplicada pela fração de perda de massa, onde w é a perda de massa e w_∞ é a perda de massa máxima.

$$X = m_o - m_o \frac{w}{w_\infty} \quad (12)$$

Antes do início da reação w é igual a 0, logo X é igual a m_o .

Após a reação estar completa w é igual a w_∞ e, conseqüentemente X é igual a zero.

A Figura 5 ilustra a relação de perda de massa descrita na Equação (19).

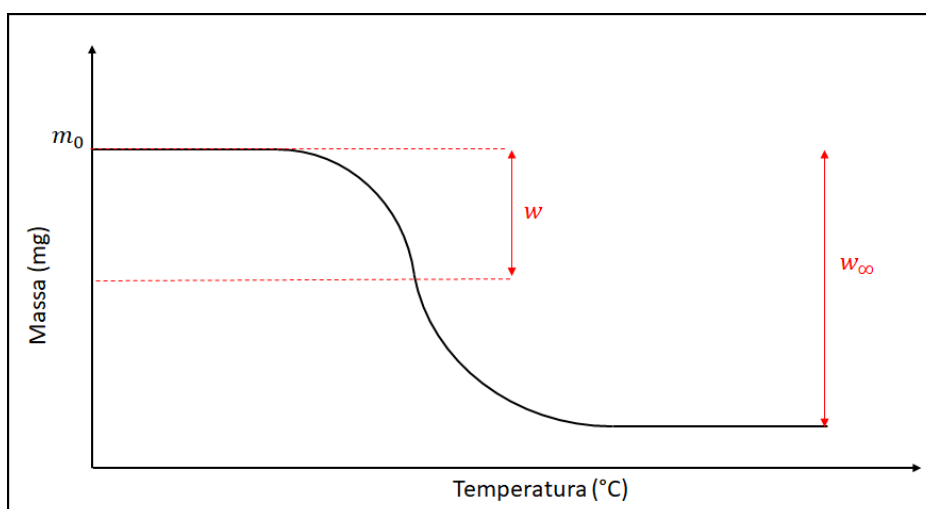


Figura 5. Perda de massa (w) e perda de massa máxima w_{∞} . Adaptado de Robert F. Speyer [51]

A derivada da Equação (19) é apresentada na Equação (20):

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{m_o}{w_{\infty}} \frac{dw}{dt} \quad (13)$$

Substituindo a Equação (18) pela Equação (19) e (20), tem-se:

$$-\frac{m_o}{w_{\infty}} \frac{dw}{dt} = -km_o^n \left(1 - \frac{w}{w_{\infty}}\right)^n \quad (14)$$

Ou

$$\frac{d\left(\frac{w}{w_{\infty}}\right)}{dt} = km_o^n \left(1 - \frac{w}{w_{\infty}}\right)^n \quad (15)$$

O produto da fração mássica ou conversão (f) é definido como:

$$f = \frac{w}{w_{\infty}} \quad (16)$$

Sendo assim, a Equação (22) pode ser simplificada pela Equação (24):

$$\frac{df}{dt} = km_o^n (1 - f)^n \quad (17)$$

A constante de velocidade k pode ser descrita pela Equação de Arrhenius (25).

$$k = k_o \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (18)$$

Onde k_o é a constante de velocidade inicial, Ea é a energia de ativação, T é temperatura absoluta e R é a constante dos gases ideais (8,314 Pa.m³/mol.K). Logo,

$$\frac{df}{dt} = k_o m_o^{n-1} (1 - f)^n \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (19)$$

A Equação (26) é ajustada pela aplicação de um logaritmo neperiano na Equação (27):

$$\ln \frac{df}{dt} = \ln[k_o m_o^{n-1}] + n \ln(1 - f) - \frac{Ea}{RT} \quad (20)$$

Seguindo com os ajustes, aplica-se uma derivada no tempo, descrito na Equação (28).

$$\frac{d}{dt} \left(\ln \frac{df}{dt} \right) = \frac{\frac{d^2 f}{dt^2}}{\frac{df}{dt}} = -\frac{n \left(\frac{df}{dt} \right)}{1 - f} + \frac{Ea}{RT^2} \frac{dT}{dt} \quad (21)$$

Por fim, uma relação entre temperatura e tempo para uma taxa de aquecimento experimental é adicionada, logo, tem-se:

$$(\varphi t + Tr)^2 \frac{\frac{d^2 f}{dt^2}}{\frac{df}{dt}} = -n \left[\frac{(\varphi t + Tr)^2 \left(\frac{df}{dt} \right)}{1 - f} \right] + \frac{Ea \varphi}{R} \quad (22)$$

Onde t é o tempo e φ é a taxa de aquecimento.

Os termos f , df/dt (1ª derivada) e d^2f/dt^2 (2ª derivada) são obtidos de forma analítica pelos dados de saída da análise termogravimétrica.

A Equação (22) produz uma reta na qual a ordem da reação n é obtida pela inclinação da reta e a energia de ativação E_a pela interseção da reta com o eixo y .

A Figura 6 exemplifica a reta formada pela Equação (22).

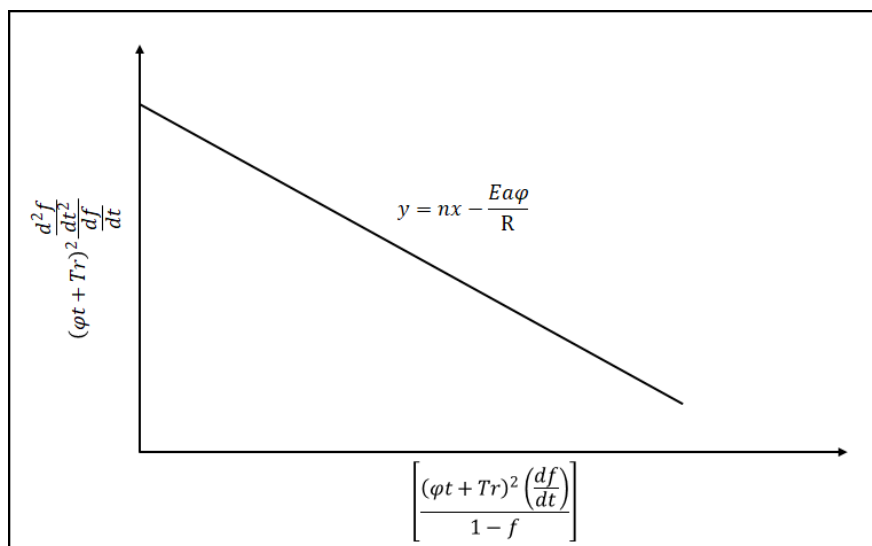


Figura 6. Gráfico para obter a Energia de Ativação e a ordem da reação.

Adaptado de Robert F. Speyer [51]

5. Metodologia

5.1. Reagentes Químicos e Aditivos Utilizados

Sulfato de zinco sintético monohidratado, produzido pela empresa Sigma-Aldrich, e enxofre elementar, produzido pela ISO FAR, foram utilizados como reagentes químicos básicos para o estudo experimental desenvolvido. Além disso, foram utilizados agentes modificadores sintetizados por grupos de pesquisa parceiros. Neste particular, foram utilizados Pd/Al₂O₃, sintetizado nas dependências do Laboratório de Catálise associado com o Departamento de Engenharia Química da UERJ, assim como CeO₂ e Ce/Zn oxidado, ambos produzidos no Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

5.2. Análises Termodinâmicas

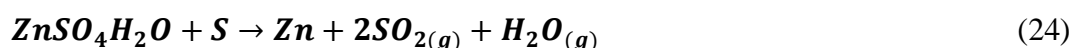
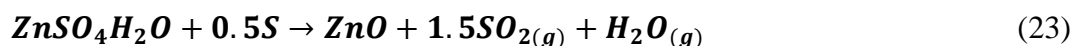
As simulações termodinâmicas da reação de decomposição térmica do sulfato de zinco monohidratado na ausência e na presença de enxofre elementar como agente modificador foram realizadas pelo software HSC Chemistry versão 6.0 para ambiente Windows visando a compreensão do comportamento teórico dos sistemas reacionais abordados neste trabalho.

5.3. Análises Termogravimétricas

As análises térmicas da decomposição térmica do sulfato de zinco monohidratado foram acompanhadas via balança termogravimétrica da Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter na faixa de temperatura de 25°C a 1000°C em atmosfera de nitrogênio na rampa de aquecimento de 10°C/min. O equipamento está disponível para uso no Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Os experimentos foram conduzidos na ausência e na presença de enxofre elementar como um agente modificador, produzindo um ambiente gasoso reativo, assim como em atmosfera inerte com a incorporação dos aditivos sólidos PdAl₂O₃,

CeO₂ e Ce/Zn com o intuito de avaliar a influência destes na decomposição do sulfato. Os aditivos foram misturados com ZnSO₄.H₂O na proporção de 50% em massa. Já o enxofre elementar foi misturado com o sulfato de acordo com a proporção estequiométrica da reação. Assim sendo, as equações químicas (23) e (24) correspondem a reação de decomposição de ZnSO₄.H₂O na presença do agente modificador S em proporções estequiométricas que favorecem a formação de ZnO e Zn, respectivamente.



5.4.Caracterização de materiais

5.4.1.Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectrômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, foi empregado para avaliar as bandas presentes tanto no sulfato de zinco antes da decomposição como no produto da decomposição utilizando KBr à temperatura ambiente (25°C) na região de 4000 a 400 cm⁻¹. O equipamento encontra-se localizado no Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

5.4.2.Difração de Raios-X (DR-X)

O Difratorômetro de Raios-X, modelo X'Pert Pro, da PANalytical, localizado nas dependências do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, foi utilizado para avaliar a composição mineralógica do produto obtido após a decomposição do sulfato e dos aditivos utilizados no processo. A análise qualitativa do espectro de difração resultante foi levada a efeito por meio do software Diffract.EVA.

5.4.3.Microscopia Eletrônica de Varredura/ Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS)

A análise morfológica e a análise química elementar do produto obtido pelos ensaios experimentais foram feitas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura/ Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS) da Hitachi modelo TM-3000 acoplado a um módulo de microanálise química Oxford SwiftED

3000. O referido microscópio encontra-se localizado na Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

5.5. Análise Cinética

O estudo da cinética da reação de decomposição do sulfato de zinco proposto neste trabalho baseia-se no capítulo 6 do livro de Robert F. Speyer [51] e referência de Vachuscka e Voboril [52], Desse modo, os dados obtidos pelas análises termogravimétricas da decomposição do sulfato puro e na presença dos agentes $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 e Ce/Zn foram aplicados às equações apresentadas na capítulo 4 desta dissertação com auxílio do software Matlab versão 2019 e ajustados a uma função sigmoidal com o propósito de calcular a 1ª e 2ª derivadas dos dados de forma analítica e consequentemente estimar dos parâmetros cinético de cada sistema reacional.

A seguir, foi enumerado o passo a passo da simulação realizada no Matlab:

Passo 1: inserção dos dados obtidos da análise termogravimétrica

Passo 2: definição da massa inicial utilizada no teste de 10 mg.

Passo 3: criação da função **geradadosdmrt** para calcular os dados perda de massa a partir dos dados da análise termogravimétrica descrito no passo 1 e da massa inicial definida no passo 2.

Passo 4: criação da função **calcdervdm2** para obter a primeira derivada dos dados de perda de massa.

Passo 5: relação dos dados de temperatura com os dados de tempo

Passo 6: utilização da função **smoothdata** para suavizar os ruídos dos dados obtidos da primeira derivada.

Passo 7: geração dos gráficos da variação mássica dos dados versus temperatura, versus tempo, dos dados da primeira derivada versus tempo (com e sem ruído) e da relação entre temperatura e tempo.

Após gerar os gráficos referentes a variação mássica e a primeira derivada dos dados, foi feito o cálculo da conversão para ajuste na função sigmoidal e o cálculo dos parâmetros cinéticos em um novo arquivo no Matlab, de acordo o seguinte passo a passo:

Passo 8: inserção os dados obtidos da análise termogravimétrica como um todo e dos dados da análise termogravimétrica que apresentaram maior variação mássica, ou seja, a seleção da região de mínimo dos dados da primeira derivada.

Passo 9: cálculo da temperatura referencial e da taxa de aquecimento experimental pela função **calctrfi**

Passo 10: cálculo da conversão experimental e teórica.

Passo 11: ajuste da conversão na função sigmóide **ajustasigmoide**, calculada pelos parâmetro a(1) - controla a suavidade da curva e a(2) - controla a mudança de concavidade

Passo 12: cálculo do R^2 pela função calcular2.

Passo 13: geração dos gráficos da conversão teórica e experimental versus tempo, xexp versus yexp referentes aos eixos da equação 29 e dos dados destes eixos ajustados, xexps versus yexps

Passo 14: obtenção dos parâmetros cinéticos ordem da reação e energia de ativação.

Passo 15: cálculo da função objetivo, ou seja, o cálculo do erro pela soma dos mínimos quadrados.

Passo 16: cálculo da primeira e segunda derivadas dos dados a partir dos parâmetros obtidos pela minimização.

A função sigmóide é uma função matemática bastante utilizada na área computacional e econômica. Esta função foi nomeada como curva logística por Pierre François Verhulst em meados do século 19, que estudou a função relacionando-a com o crescimento populacional [53].

O ajuste da função sigmoide aos dados de crescimento forma uma curva na forma de S (sigmoidal) e revela uma tendência a estabilização. Além disso, a função sigmóide modela bem modelos de comportamento binário, uma vez que assume valores apenas entre zero e um. Logo, esta é a principal razão pela qual a função sigmoide é utilizada em modelos de probabilidade. Outro aspecto de uma sigmóide é a possibilidade de determinar a inclinação da curva sigmóide em quaisquer dois pontos selecionados [54]. A função sigmoide é descrita pela seguinte Equação (25):

$$f(x) = \frac{1}{1+e^{-x}} \quad (25)$$

para todo x real.

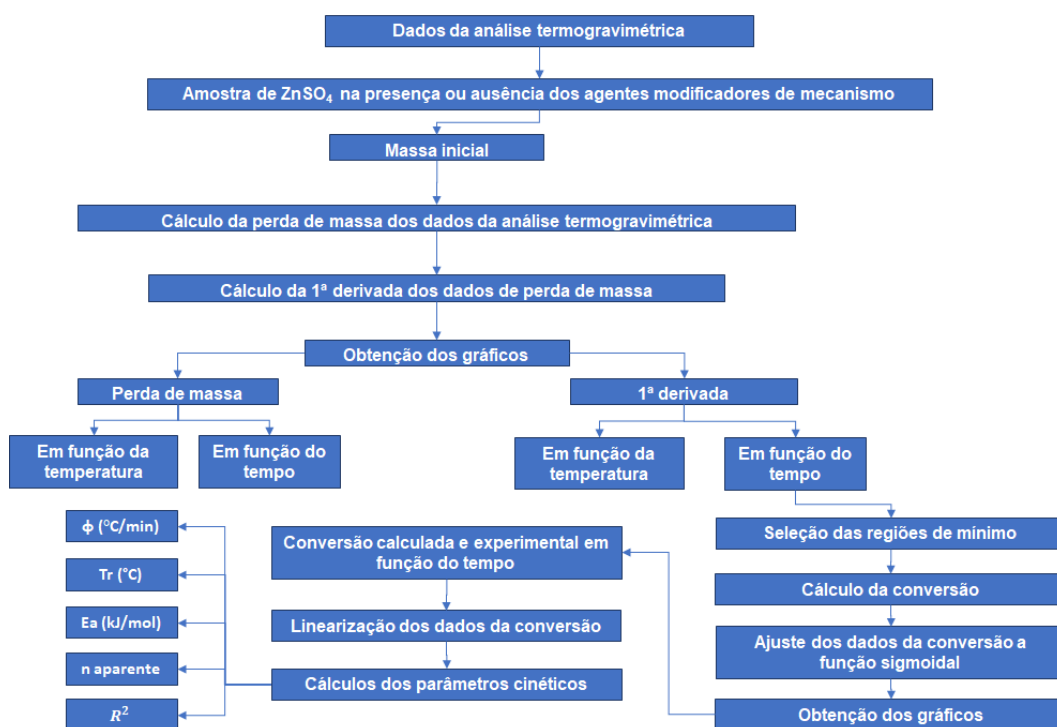


Figura 7. Fluxograma da análise cinética realizado por simulações no Matlab

6. Resultados e Discussão

6.1. Apreciação Termodinâmica

Neste capítulo foram apresentados os estudos termodinâmicos do sulfato de zinco monohidratado e do sulfato de zinco na presença de enxofre elementar, assim como o estudo termodinâmico do equilíbrio SO_3/SO_2 por meio de simulações feitas no software HSC Chemistry.

6.1.1. Decomposição Térmica do Sulfato de Zinco Monohidratado

O diagrama de especiação de compostos condensados no equilíbrio considerando a base de cálculo inicial 1kmol de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, é apresentado na Figura 8.

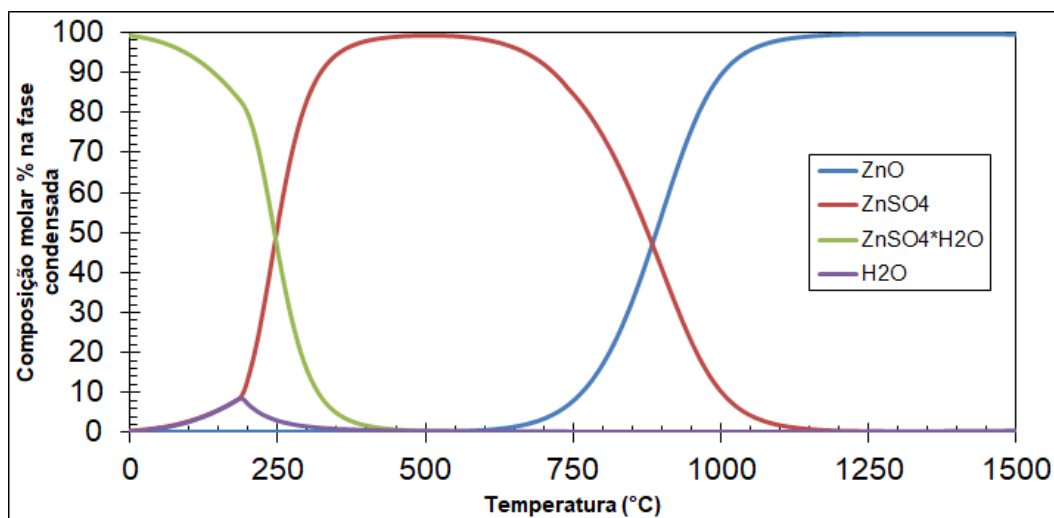


Figura 8. Composição molar percentual da fase condensada em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

O sulfato monohidratado se apresenta como a espécie portadora de zinco mais estável até cerca de pelo menos 250°C, sendo que mesmo em temperaturas mais

baixas é verificado certo nível de transformação em ZnSO_4 anidro. Para temperaturas mais elevadas o sulfato anidro passa a se comportar como composto predominante. Nota-se que na faixa de temperatura de 450 a 600°C, este é a única espécie portadora de Zn. A partir desta última temperatura, observa-se uma gradual transformação que indica a decomposição em óxido levando a formação de ZnO . Verifica-se que a partir de 1150°C, o óxido de Zn contempla a totalidade da composição da fase sólida, sendo o único composto descrito pelo gráfico de especiação. Por fim, é válido comentar que por volta de 200°C, existe um ponto de máximo para H_2O neste sistema e que todo este conteúdo é transferido para a fase gasosa até cerca de 350°C.

Na sequência, a Figura 9 exibe o diagrama de especiação de compostos gasosos no equilíbrio considerando a base de cálculo inicial 1kmol de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

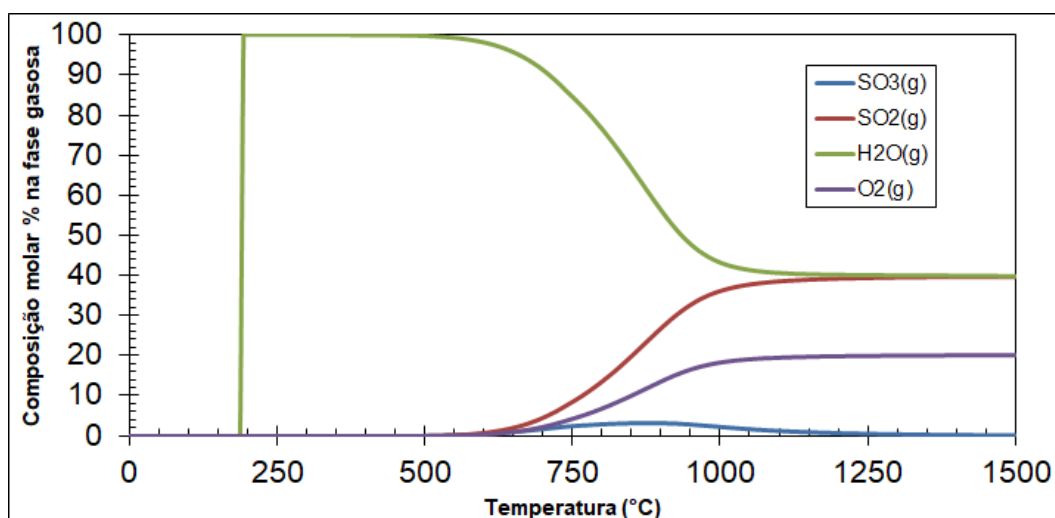


Figura 9. Composição molar percentual da fase gasosa em função da temperatura considerando com base de cálculo inicial 1kmol de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

É possível notar que H_2O no estado gasoso se apresenta como a espécie mais estável até 450°C aproximadamente. A partir desta temperatura, a composição molar da água na fase gasosa diminui e de 1000°C em diante permanece constante na composição molar de mais ou menos 40%. Por outro lado, com a diminuição da composição molar da água gasosa ocorre o aumento da composição molar das outras espécies. Tem-se que o SO_2 tem um aumento significativo na faixa de 450 a 1000°C tornando-se constante na mesma composição da água (40%) aproximadamente. No caso do O_2 e do SO_3 percebe-se um aumento na mesma faixa de temperatura, porém se estabilizam em composições molares bem menores,

abaixo de 20% para O_2 e valores bem abaixo de 10% para SO_3 . Este comportamento é esperado, uma vez que em temperaturas elevadas a maior parte do SO_3 decompõe-se em SO_2 e O_2 .

6.1.2. Decomposição Redutora do Sulfato de Zinco Monohidratado

A seguir, a Figura 10 expõe o diagrama de especiação de compostos condensados no equilíbrio considerando a base de cálculo inicial 1kmol de $ZnSO_4 \cdot H_2O$ e 1kmol de S elementar.

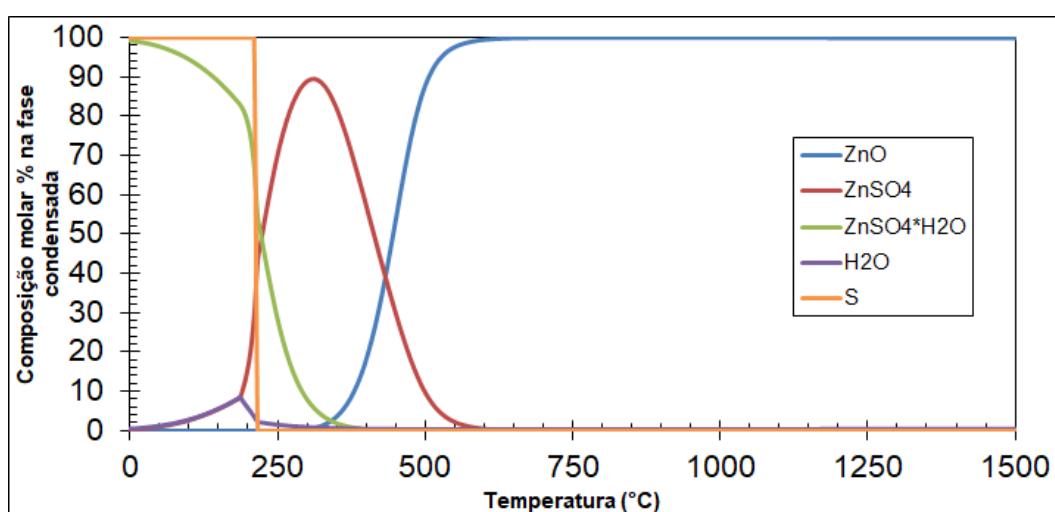


Figura 10. Composição molar percentual da fase condensada em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de $ZnSO_4 \cdot H_2O$ e 1kmol de S.

Inicialmente, o sulfato monohidratado se apresenta como a espécie portadora de zinco mais estável até mais ou menos 250°C. No entanto, com a adição de 1kmol de S elementar ao sistema é possível identificar algumas alterações no comportamento termodinâmico da decomposição do sulfato. Observa-se que o enxofre elementar está na forma condensada até 250°C, e em seguida volatiliza-se. Na faixa de temperatura entre 300 e 400°C, o sulfato anidro passa a se comportar como o composto predominante. Acima desta última temperatura ocorre a formação gradual do óxido zinco. Verifica-se que a partir de 600°C, o óxido contempla totalidade da composição na fase sólida, sendo o único composto descrito pelo gráfico de especiação. Assim como ocorre no diagrama de decomposição do sulfato monohidratado puro, há um ponto de máximo de H_2O a cerca de 200°C onde todo

H₂O, liberado gradualmente pela desidratação do sal, passa para fase gasosa até mais ou menos 400°C, onde inclusive se observa o máximo do correspondente anidro deste sulfato. A partir deste diagrama, tem-se que a decomposição do sulfato de zinco monohidratado na presença de S elementar possibilita a ocorrência do óxido de zinco em temperaturas significativamente mais baixas, aproximadamente metade da temperatura requerida quando submetido nas condições do sulfato puro.

Adiante, a Figura 11 exibe o diagrama de especiação de compostos gasosos no equilíbrio considerando a base de cálculo inicial 1kmol de ZnSO₄.H₂O e 1kmol de S elementar.

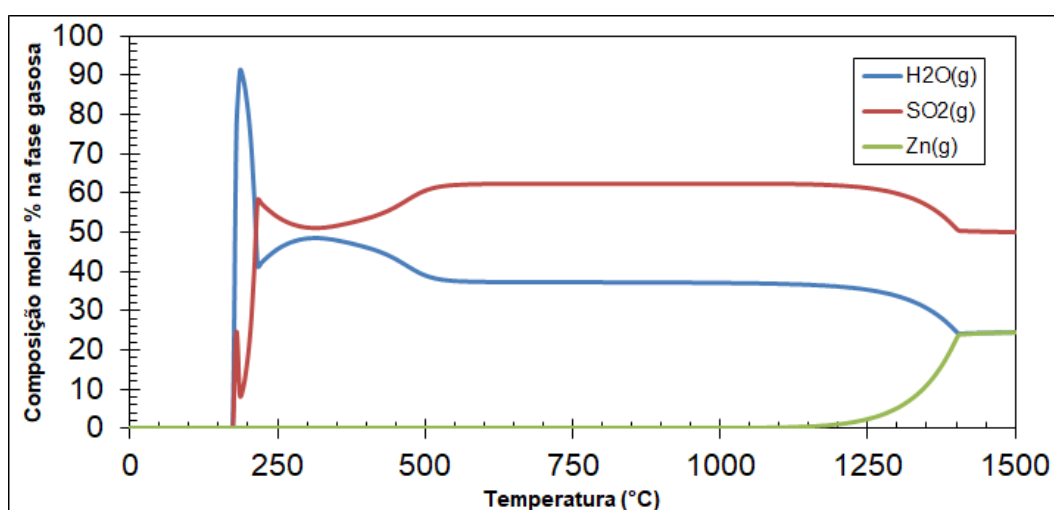


Figura 11. Composição molar percentual da fase gasosa em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de ZnSO₄.H₂O e 1kmol de S.

Neste diagrama, tem-se que a adição de S elementar ao sistema favoreceu claramente a formação de SO₂, em relação ao concorrente SO₃. Comportamento este termodinâmico bem diferente daquele observado na Figura 9. Na faixa de temperatura de 500 a 1350°C a composição molar de SO₂ apresenta-se constante em cerca de 60%, o mesmo ocorre com H₂O nesta faixa de temperatura, porém na composição de aproximadamente 40%. Vale ressaltar que na ausência do enxofre elementar a composição de SO₂ no sistema atinge a constância somente a partir de 1000°C e na composição molar de apenas 40%. Outra mudança no sistema foi o aumento da composição de Zn(g). A partir de 1200°C houve aumento gradual da composição molar de Zn(g) até alcançar a constância em 1400°C na composição molar de cerca de 25%.

6.1.3. Diagrama de Equilíbrio SO_3/SO_2

a) Na ausência de enxofre

A Figura 12 apresenta o diagrama de especiação dos compostos da decomposição de SO_3 no equilíbrio considerando como base de cálculo inicial 1kmol de SO_3

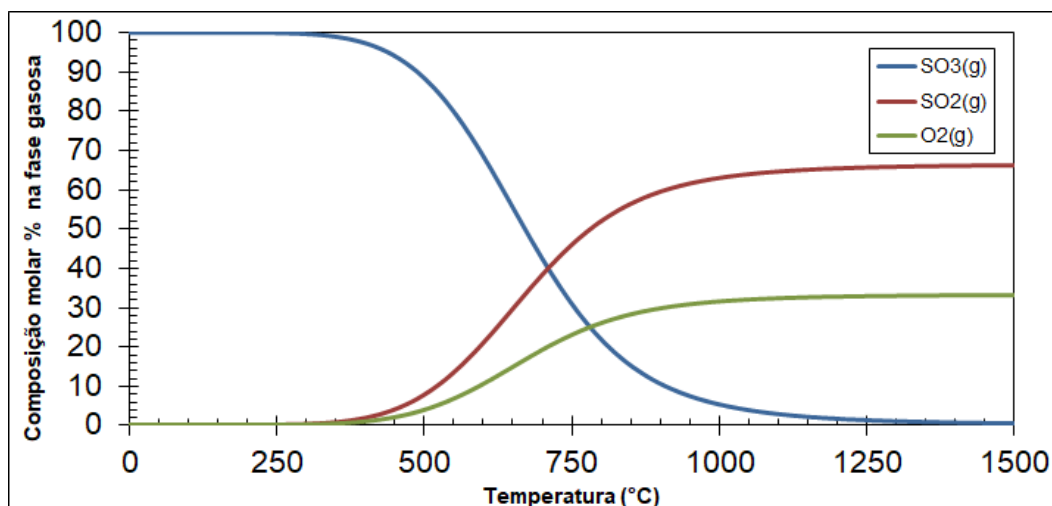


Figura 12. Composição de equilíbrio a em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de SO_3 .

Nota-se, claramente que até cerca de 350°C o SO_3 se apresenta como a espécie gasosa majoritária do sistema. Para temperaturas superiores a esta, verifica-se que os conteúdos de SO_2 e O_2 passam a deixar de ser desprezíveis. Até mesmo em função da estequiometria da reação, apresentada na equação química (26), que a composição molar de SO_2 produzida é sempre o dobro daquela associada ao O_2 . A partir de 1350°C a atmosfera reacional deve ser constituída essencialmente por dióxido de enxofre e oxigênio.



A Figura 13 apresenta o mesmo resultado gráfico, destacando, porém, a temperatura onde as composições de SO_2 e SO_3 são equivalentes no equilíbrio. Neste particular, fica evidenciado que a composição de 40% de SO_2 e 40% de SO_3 , acompanhados por 20% de O_2 , ocorre aproximadamente a 700°C.

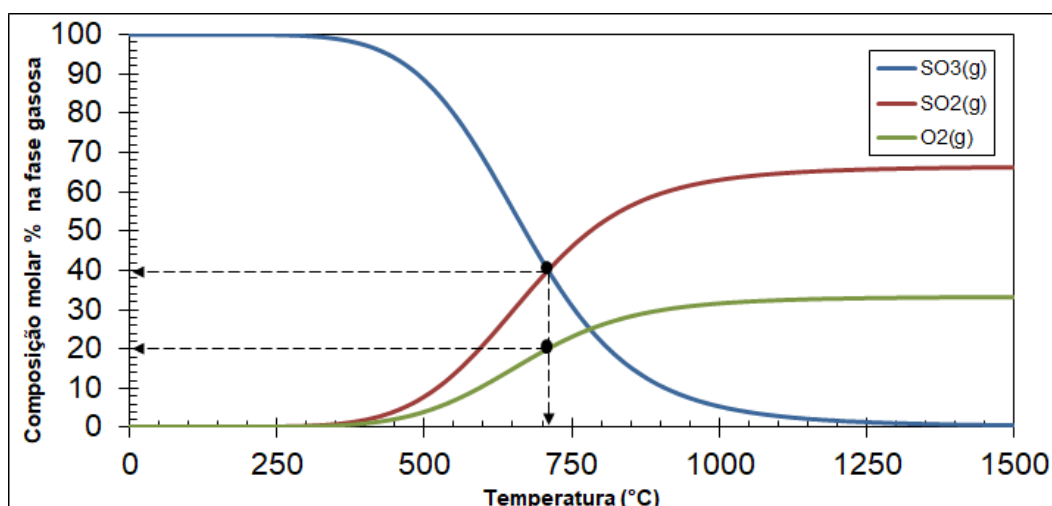


Figura 13. Composição de equilíbrio correspondente a constante de equilíbrio obtida da equação proveniente da lei de Dalton em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de SO₃.

b) Na presença de enxofre

A Figura 14 exibe o diagrama de especiação dos compostos da decomposição de SO₃ no equilíbrio considerando como base de cálculo inicial 1kmol do referido gás e 0,5kmol de S elementar.

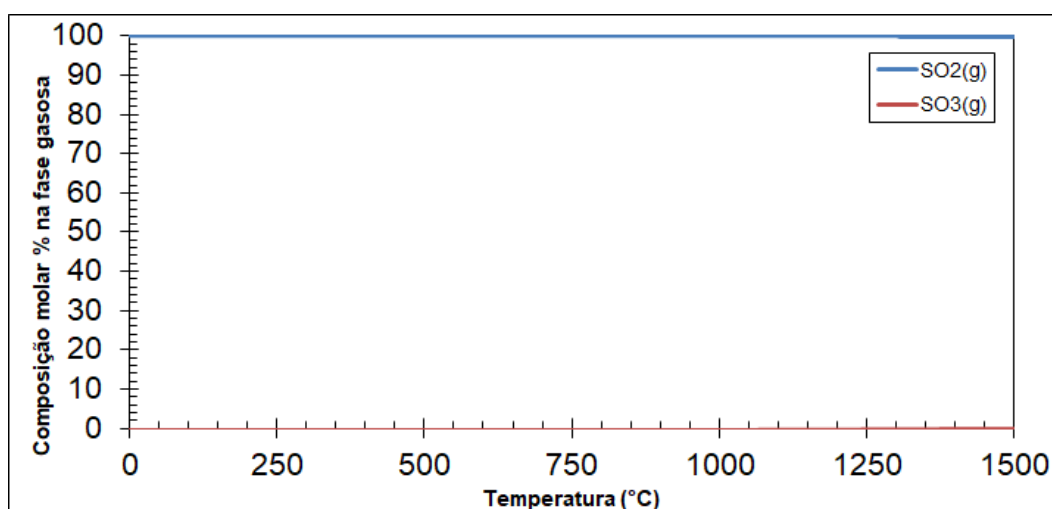


Figura 14. Composição de equilíbrio a em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de SO₃ e 0.5kmol de S.

Nota-se claramente que na presença de enxofre o comportamento do sistema de equilíbrio SO₂/ SO₃ muda radicalmente. Neste caso particular verifica-se que o agente redutor estabiliza o dióxido de enxofre como a espécie majoritária em toda a faixa de temperaturas. Tal característica do sistema reacional pode, por sua vez,

ser particularmente interessante para processos químicos que visem a produção de fluxos plenamente constituídos por SO_2 em temperaturas significativamente mais baixas.

6.2. Análises Termogravimétricas

A seguir, foram analisadas as decomposições térmicas do sulfato de zinco monohidratado, assim como as decomposições do sulfato na presença dos agentes modificadores de mecanismos por meio das análises termogravimétricas.

6.2.1. Decomposição Térmica

A Figura 15 refere-se à variação mássica durante a decomposição do sulfato de zinco monohidratado considerando como base de cálculo inicial 1kmol de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

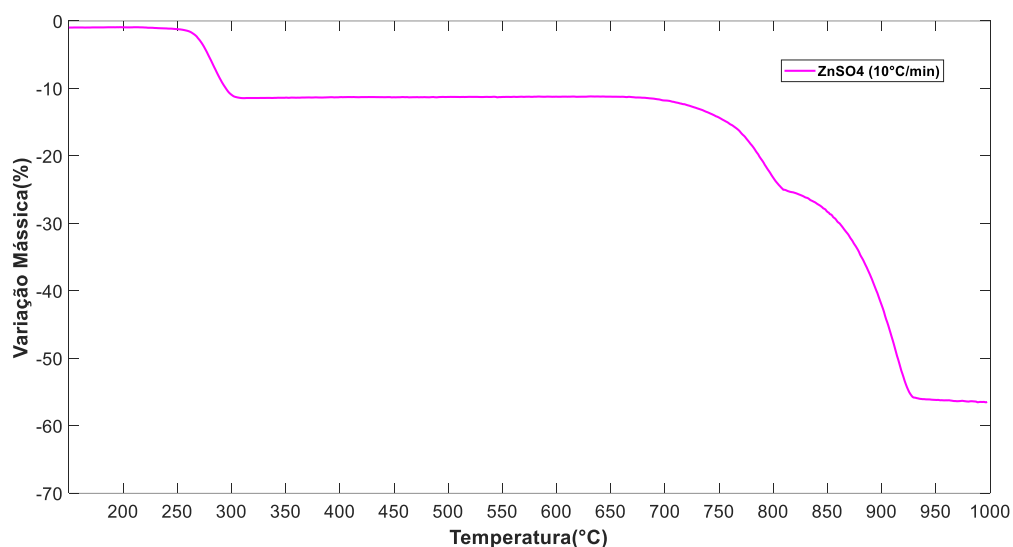


Figura 15. Variação mássica durante a decomposição térmica em função da temperatura.

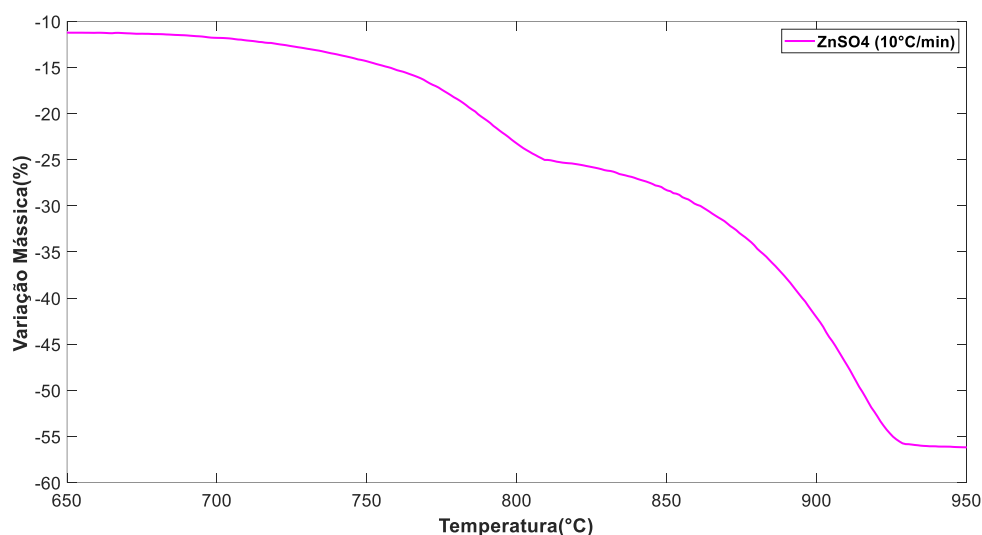


Figura 16. Variação mássica da região de transição durante a decomposição térmica em função da temperatura.

A avaliação da decomposição do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro foi feita na taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Próximo à 250°C , ocorre uma perda de massa de cerca de 10% correspondente a única molécula de água associada ao sulfato. Este comportamento inicial está de acordo com a termodinâmica calculada e também com a literatura [35] que relata que após 250°C o sulfato de zinco anidro é a espécie de zinco mais estável no sistema. Para temperaturas mais elevadas, observa-se que o sistema aparentemente se comporta como um processo sequencial com duas etapas bem definidas. A partir de 700°C ocorre uma variação mássica significativa que se estende até cerca de 25%, descritas em alguns estudos apresentados na literatura[40][41], indicando a formação de um intermediário, isto é, o sulfato anidro se convertendo em um oxissulfato e um pouco acima de 800°C , este composto se decompõe gerando óxido de zinco. A decomposição do sulfato chega ao fim antes de 950°C , com uma perda de massa total da ordem 55%. A Figura 16 sinaliza o momento de transição da decomposição do sulfato de zinco, indicando que até 800°C a formação do intermediário e início da formação do óxido nesta temperatura.

De acordo com a estequiometria da reação de decomposição do sulfato de zinco, as equações químicas (9) e (10), tem-se que a perda de massa teórica correspondente a formação do oxissulfato é de 24,90% e que a formação do ZnO corresponde a uma perda de massa teórica de 54,64%. Tais valores são consistentes

com a literatura e indicam que, possivelmente, o sistema é totalmente convertido no oxissulfato para então dar início a formação do óxido.

6.2.2. Decomposição Redutora na presença de S

Na sequência, a Figura 17 apresenta a variação mássica durante a decomposição do enxofre elementar em função da temperatura. Esta, por sua vez, foi conduzida a fim de apreciar a estabilidade térmica deste agente redutor. A volatilização do enxofre elementar ocorreu a 200°C e não apresentou resíduo sólido ao final da decomposição térmica. Tal fato indica, portanto, que em uma atmosfera inerte o enxofre sólido deve ser completamente transformado em S_2 e este último deve atuar como agente redutor de fato em operações de decomposição redutora.

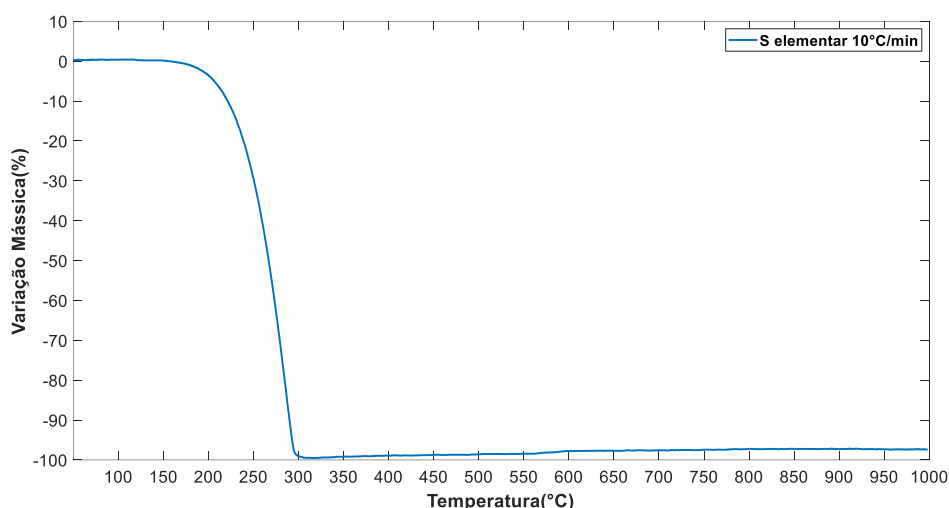


Figura 17. Variação mássica durante a decomposição térmica em função da temperatura considerando como base de cálculo inicial 1kmol de S.

Tendo em vista o comportamento prévio do enxofre, realizou-se um estudo acerca da decomposição redutora do sulfato na presença deste aditivo, considerando as condições de balanço estequiométrico das equações químicas (23) e (24). Os resultados seguem apresentados na Figura 18.

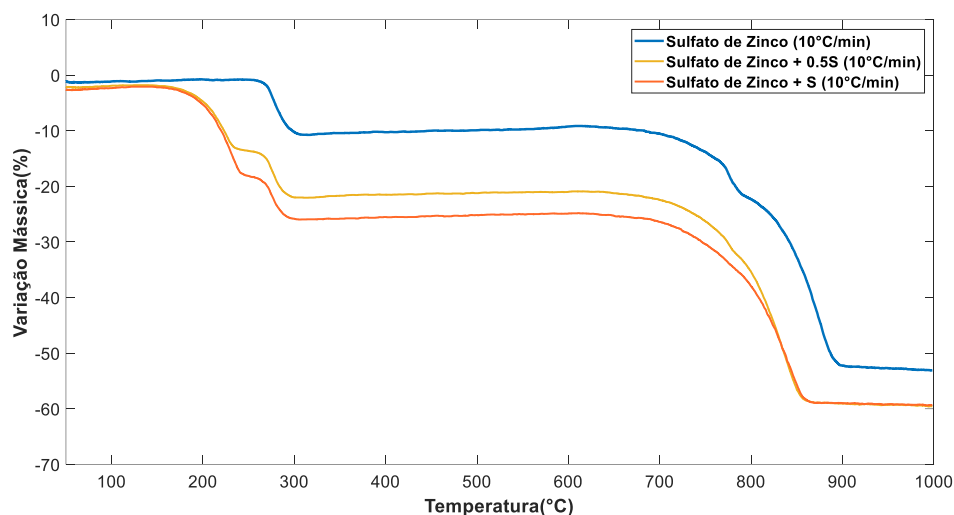


Figura 18. Variação mássica durante a decomposição térmica em função da temperatura considerando como base de cálculo 1kmol de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 0,5 ou 1kmol de S.

A partir da análise térmica do enxofre elementar, a variação mássica durante a decomposição do sulfato de zinco em condições redutoras foi estudada. A adição do enxofre elementar como agente redutor no sistema em diferentes proporções foi feita para avaliar o efeito deste agente na decomposição do sulfato. Um dos efeitos na decomposição na presença do enxofre elementar foi a alteração na variação mássica inicial da decomposição do sulfato de zinco monohidratado. Inicialmente, ocorrem perdas de massa de cerca de 20% e 25% correspondente a proporção estequiométrica de 0,5 e 1,0kmol de S, respectivamente. Este tipo de perda está relacionado ao desprendimento da molécula de água e, pela análise termogravimétrica preliminar, a possível formação de $\text{S}_2(\text{g})$ no ambiente reacional. A partir de 700 °C, tem-se novamente uma variação mássica considerável correspondente decomposição do sulfato de zinco anidro, no entanto, percebe-se uma mudança no comportamento das curvas quando comparadas a curva referente a decomposição do sulfato puro. O degrau existente a 800°C, aproximadamente, na amostra de sulfato puro apresenta-se “suavizado” nas amostras de sulfato na presença do agente redutor, indicando, talvez, uma mudança sutil de mecanismo da reação para a obtenção do produto final. Sugere-se que a adição do agente redutor contribuiu positivamente para a formação do óxido, atuando como um facilitador do processo. É interessante mencionar, que a previsão de conversão em Zn metálico, previsto pela equação química (24), claramente não está materializada,

visto que este metal possui alta pressão de vapor e deveria ser transportado para fase gasosa nesta faixa de temperaturas. Nesse sentido, fica claro que a decomposição redutora deve ser materializada essencialmente pela atmosfera reacional e que, devido à volatilização do agente redutor e consequente transporte para fora do equipamento, não foi tão eficiente para o processo reduzindo o final deste em no máximo 50 °C.

A perda de massa total teórica calculada para a equação química (23) envolvendo o agente redutor foi de 58,69% ao passo que associada ao sistema da equação química (24) deve ser de 100%. Considerando que não houve formação de zinco metálico e que o sistema tenha sido convertido em ZnO, a perda de massa teórica do sistema reacional com mais enxofre deve ser de 62,74%. Neste particular, nota-se que o processo de decomposição redutora atingiu valores de conversão marcadamente elevados.

6.2.3. Decomposição do Sulfato empregando Pd-Al₂O₃

A Figura 19 apresenta a decomposição térmica do aditivo Pd/Al₂O₃.

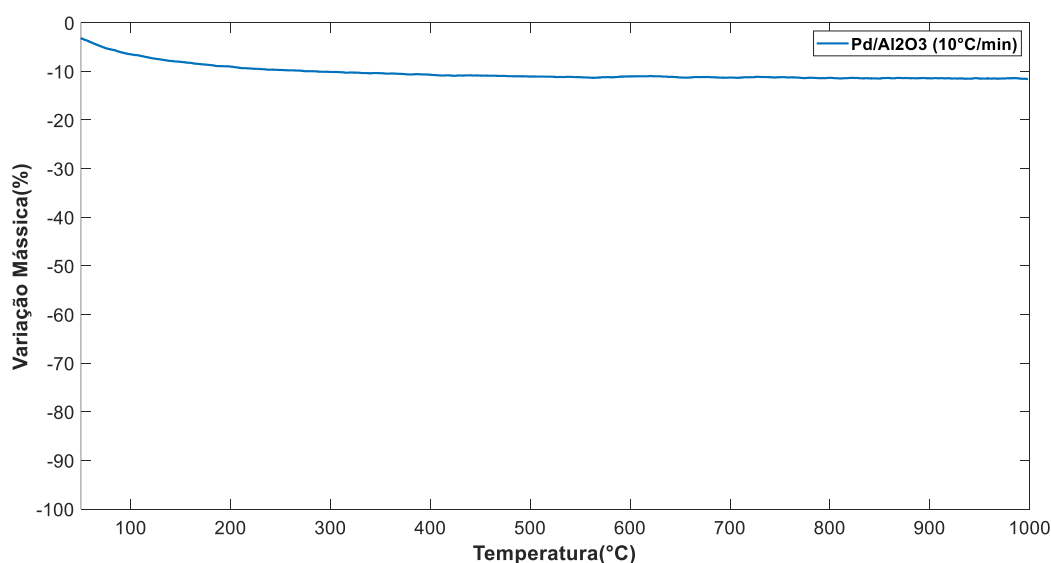


Figura 19. Variação mássica durante a decomposição térmica do aditivo Pd-γAl₂O₃ em função da temperatura considerando a massa inicial de 5mg.

A partir da análise térmica do aditivo Pd-γAl₂O₃ na faixa de temperatura de 50 a 1000°C avaliou-se uma perda de massa em cerca de 10%.

Na Figura 20 tem-se a decomposição térmica do sulfato de zinco na presença de Pd-γAl₂O₃.

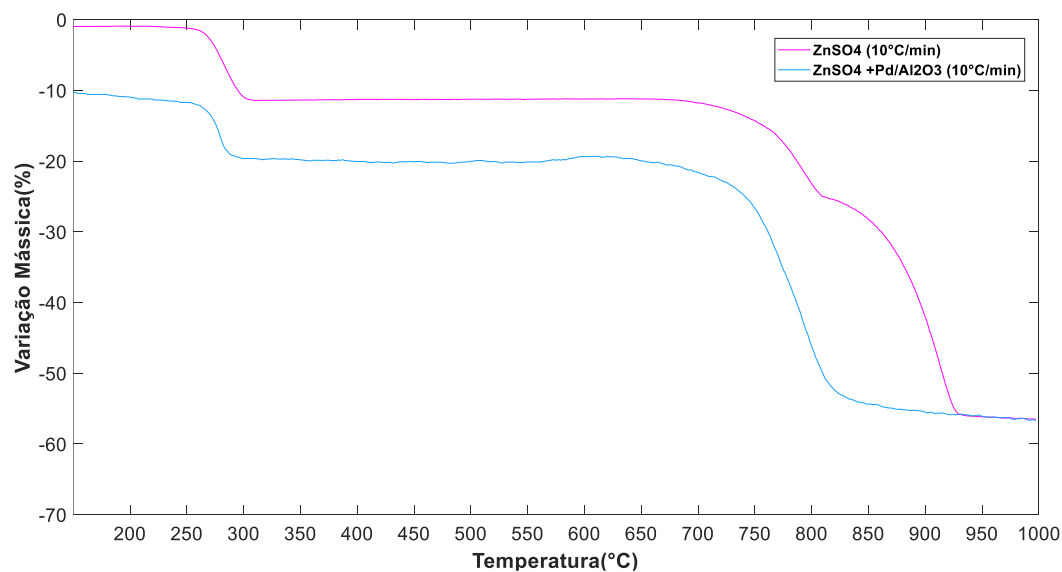


Figura 20. Variação mássica durante a decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de $\text{Pd}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (50% em massa) em função da temperatura.

De acordo com a análise térmica feita sobre o aditivo $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a variação mássica de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi descontada da análise térmica realizada durante a decomposição do sulfato de zinco na presença do agente, a fim de obter somente a variação mássica correspondente a perda massa do sulfato.

Na presença deste aditivo percebe-se uma mudança no comportamento da curva referente a decomposição térmica do sulfato, isto é, na faixa de temperatura entre 700 a 850°C, tem-se que a curva referente ao sulfato na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostra-se suavizada no ponto de formação do oxissulfato, indicando uma provável mudança do mecanismo da reação e aponta para uma possibilidade de transformação direta do sulfato em seu respectivo óxido. Em comparação a reação na ausência do catalisador, percebe-se que a reação na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ chega ao fim 100°C abaixo da temperatura prevista pela análise térmica do sulfato de zinco puro. A perda de massa total calculada para a reação foi de aproximadamente 55%, o mesmo valor calculado para o sulfato de zinco puro.

6.2.4. Decomposição do Sulfato empregando CeO_2

A variação mássica do aditivo CeO_2 alcançou valores abaixo de 1%, como pode ser observado na Figura 21.

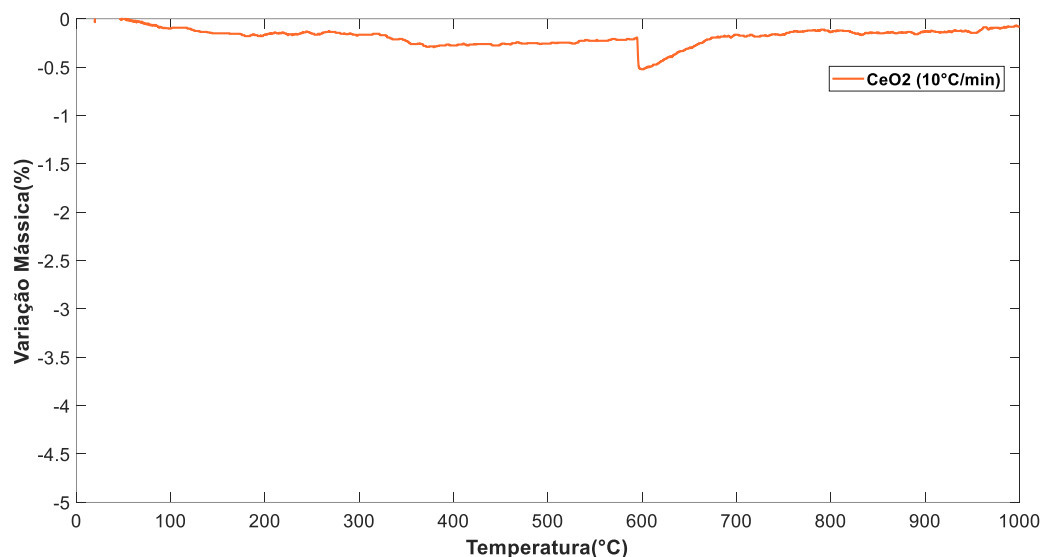


Figura 21. Variação mássica durante a decomposição térmica do aditivo CeO_2 em função da temperatura considerando a massa inicial de 20mg.

A Figura 22 mostra a análise térmica do sulfato de zinco na presença de CeO_2 .

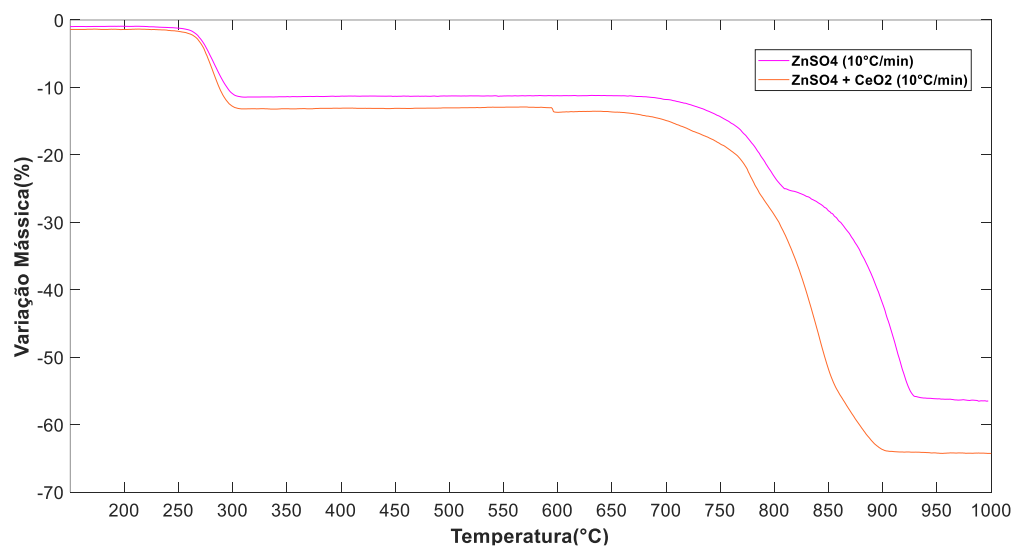


Figura 22. Variação mássica durante a decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de CeO_2 (50% em massa) em função da temperatura.

Nesta análise, percebe-se que, inicialmente, a reação do sulfato na presença de CeO_2 não apresentou mudanças significativas em relação a reação do sulfato puro. No entanto, na faixa de temperatura entre 700 e 900°C observa-se um comportamento diferente. O degrau que indica a região de transição da decomposição do sulfato, presente a cerca de 800°C, apresenta-se de forma sutil na presença do aditivo a base

de cério. Desta forma, o comportamento do sulfato na presença deste aditivo se encontra entre as situações vistas na reação do sulfato na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e na decomposição do sulfato puro, e por isso foi definido como um comportamento intermediário, pois aponta para uma mudança de mecanismo distinta dos outros casos estudados anteriormente. A perda de massa total calculada para esta reação foi de 62%. Neste particular, aparentemente ocorre uma variação quanto ao processo de transição entre as etapas de transformação, especificamente no que diz respeito a iniciar etapas subsequentes a inicial em temperaturas mais baixas do que aquelas praticadas para o sulfato de zinco puro.

6.2.5. Decomposição do Sulfato empregando Ce/Zn

O aditivo Ce/Zn apresentou uma variação mássica aproximadamente insignificante durante a análise térmica feita como mostra a Figura 23.

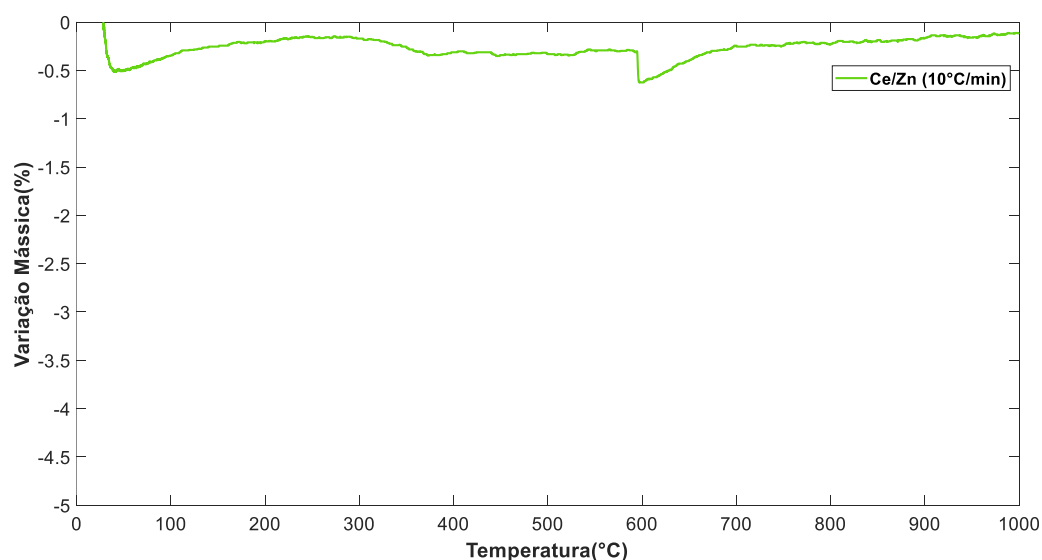


Figura 23. Variação mássica durante a decomposição térmica do aditivo Ce/Zn em função da temperatura considerando a massa inicial de 20mg.

Assim como na presença de CeO_2 , na Figura 24, a decomposição do sulfato na presença de Ce/Zn apresentou um comportamento similar. A perda de massa total calculada neste caso foi de 57%.

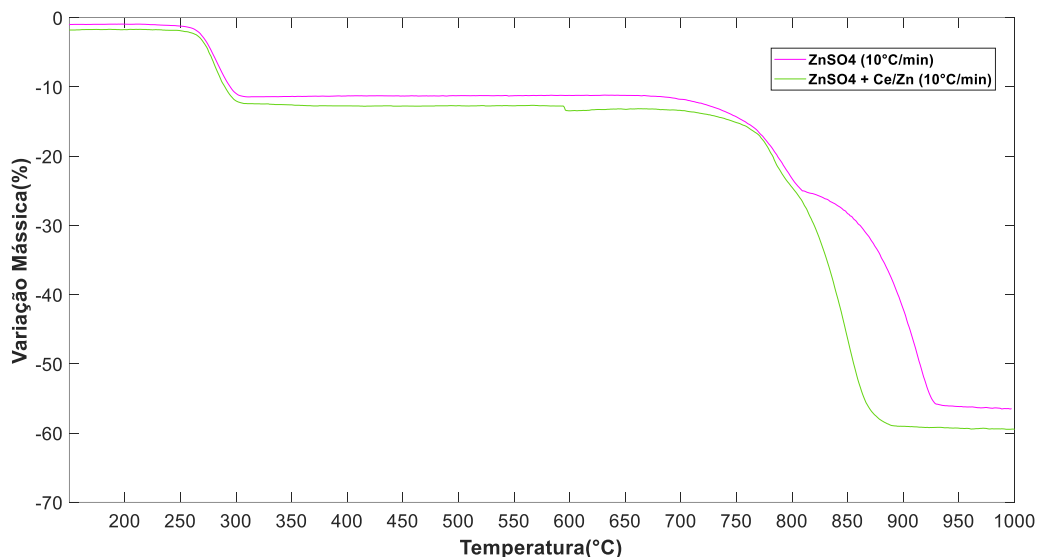


Figura 24. Variação mássica durante a decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de Zn/Ce (50% em massa) em função da temperatura.

Nota-se que na presença de aditivo do tipo Ce/Zn ocorre um fenômeno de variação de massa em função da temperatura bastante similar ao apresentado pela CeO_2 pura. Em ambos os casos, é possível afirmar que houve uma mudança do comportamento da decomposição térmica e que o processo de transformação em óxido tende a ter a sua perda de massa estabilizada em temperaturas menores do que as praticadas para a decomposição térmica tradicional.

A partir dessas análises térmicas, é possível afirmar que reação de decomposição do sulfato na presença dos aditivos apresentou situações diferentes quando comparadas com a reação do sulfato puro. Estas diferenças foram discutidas, também, no tópico sobre análise cinética da reação.

Os valores de perda de massa teórico foram comparados com os valores de perda de massa observados na análise termogravimétrica. Esta comparação é descrita na Tabela 1, abaixo.

Tabela 1. Comparação das perdas de massa calculadas de cada experimento com a perda de massa teórica.

Teórico				
Reagente	Massa inicial teórica (mg)	Massa final teórica (mg)	Perda de massa teórica total (%)	Massa perdida teórica (mg)
ZnSO₄	20,00	9,07	54,64	10,93
ZnSO₄ +0.5 S	20,00	8,26	58,69	11,74
ZnSO₄ +S	20,00	7,45	62,74	12,55
Experimental				
Reagente	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Perda de massa total (%)	Massa perdida (mg)
ZnSO₄	20,00	9,00	55,00	11,00
ZnSO₄ + S	20,00	8,00	60,00	12,00
ZnSO₄ + 0.5 S	20,00	8,00	60,00	12,00
ZnSO₄ + Pd/Al₂O₃	20,00	9,20	54,00	10,80
ZnSO₄ + CeO₂	20,00	7,60	62,00	12,40
ZnSO₄ +Ce/Zn	20,00	8,60	57,00	11,40

6.3. Diagramas Termodinâmicos

A seguir, foram descritos o diagrama de predominância do sistema Zn-S-O e o diagrama de Ellingham da reação de decomposição do sulfato de zinco em diferentes condições a fim de avaliar a estabilidade do sistema quanto ao surgimento de intermediários durante a decomposição do sulfato em óxido em determinadas condições operacionais previstas pela termodinâmica.

6.3.1. Diagrama de Predominância

A Figura 25 apresenta o diagrama de predominância do sistema reacional Zn-S-O a 200°C, 400°C e 600°C.

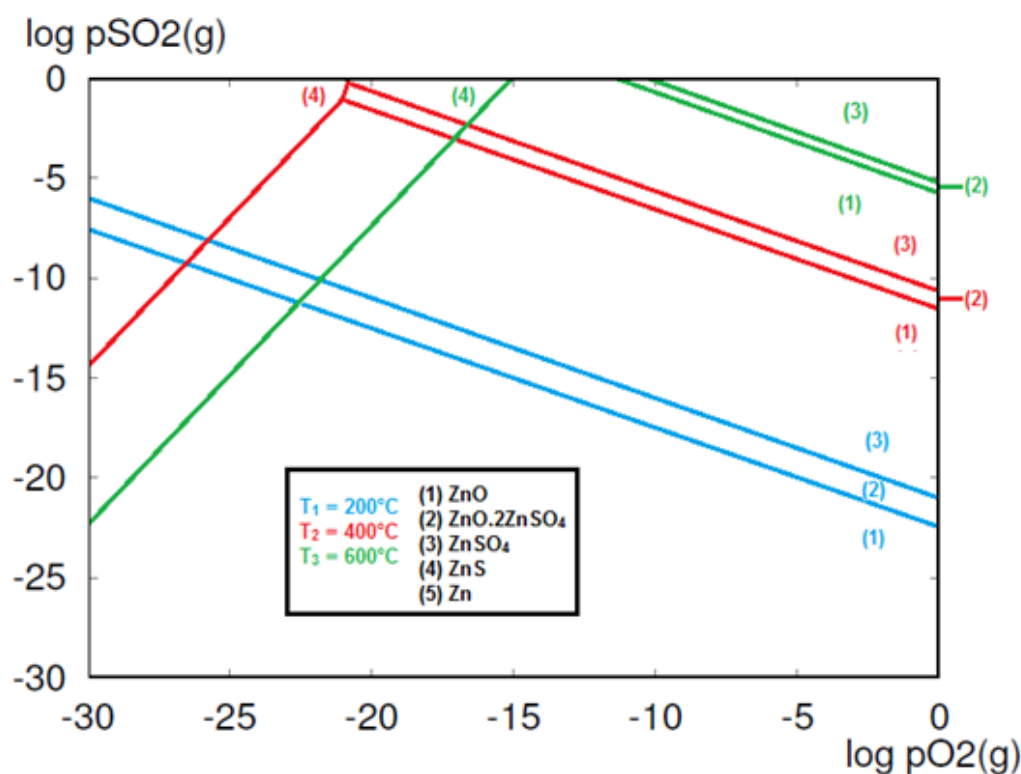


Figura 25. Diagramas de predominância a 200, 400 e 600°C para o sistema reacional Zn-S-O

No diagrama de predominância do sistema Zn-S-O à 200°C foi notado um equilíbrio entre ZnO e ZnSO₄ em relação a região de predominância. A espécie sulfatada exibe uma região de predominância em elevadas pressões parciais de SO₂(g) e de O₂(g) ao passo que o ZnO possui uma região de predominância em baixas pressões de SO₂(g) e altas de O₂(g). É interessante notar que nas três

temperaturas ocorre a formação de um produto intermediário, conforme sugerido pela análise térmica, que tende a possuir uma região de predominância mais significativa em temperaturas mais baixas. Assim como o ZnSO_4 , o $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ diminui sua área e possibilidades de janelas operacionais de formação com o aumento de temperatura. Sendo assim, percebe-se uma nítida tendência a não formação deste intermediário a temperaturas mais elevadas.

Na Figura 26, são exibidos os diagramas de predominância do sistema reacional Zn-S-O referentes às temperaturas 800°C, 1000°C e 1200°C.

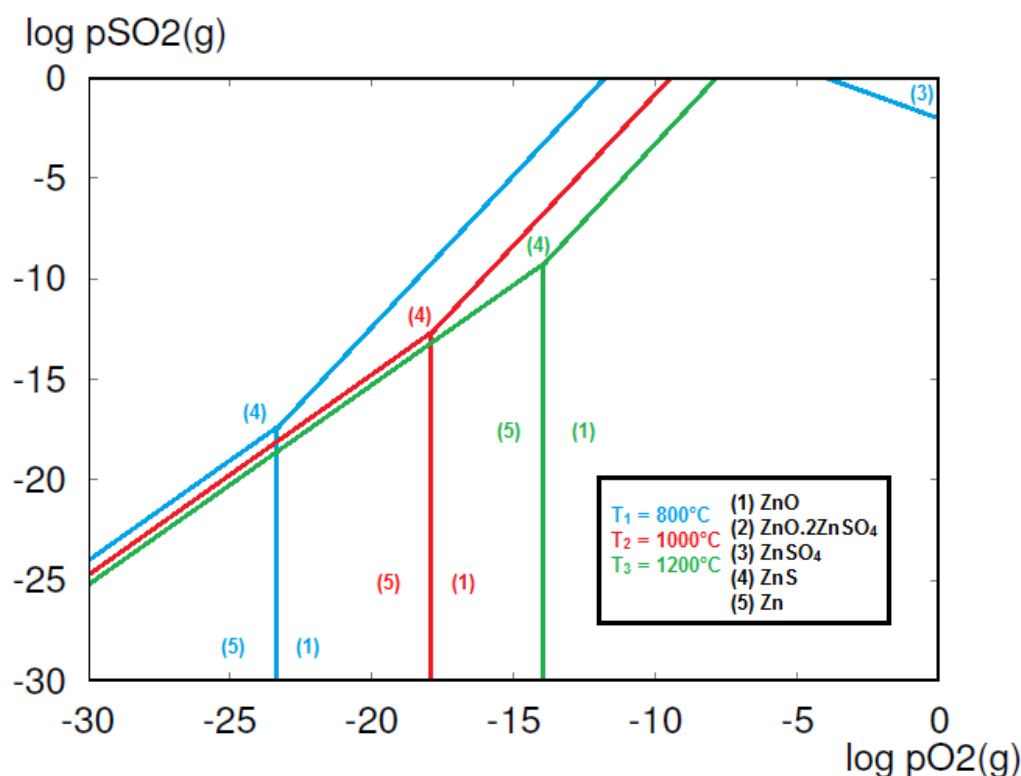


Figura 26. Diagramas de predominância a 800, 1000 e 1200°C para o sistema reacional Zn-S-O

No diagrama de predominância do sistema reacional Zn-S-O das temperaturas de 800°C a 1200°C foi observado o surgimento do Zn metálico e ZnS e consequentemente a não formação do intermediário $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ conforme especulado no parágrafo anterior. Verifica-se que a 800°C há uma pequena região na qual o sulfato permanece sendo a espécie predominante. A partir de 1000°C o sulfato não aparece demonstrado no diagrama indicando a sua instabilidade nessas faixas de temperaturas.

Assim sendo, fica evidenciado que entre 600 e 800 °C deve ocorrer alguma variação no comportamento térmico do sistema de decomposição do sulfato de zinco tal que não seja mais preferencial a formação de um produto intermediário, possibilitando que o mesmo caminhe de forma direta para a obtenção do óxido em questão.

6.3.2. Diagrama de Ellingham

A maioria das reações são consideradas reversíveis, ou seja, ocorrem em ambos os sentidos em um sistema fechado. No entanto, algumas reações são consideradas irreversíveis quando a formação de produtos ou reagentes é favorecida. Logo, a constante de equilíbrio (K_{eq}) é determinada para verificar se uma reação está em equilíbrio, calcular as concentrações no estado de equilíbrio, e estimar se uma reação favorece a formação de produtos ou reagentes no equilíbrio. Quando K_{eq} encontra-se acima de 10^{+3} tem-se a presença majoritária de produtos no equilíbrio. E quando K_{eq} encontra-se abaixo de 10^{-3} tem-se a presença majoritária reagentes no equilíbrio. Contudo, quando K_{eq} apresenta valores compreendidos entre 10^{-3} e 10^{+3} as reações se tornam reversíveis, dependendo das condições operacionais, pois tem-se a concentração de reagentes e produtos de forma significativa no equilíbrio [55].

Tendo em vista esse conceito, a presente seção tem por objetivo apreciar a força motriz reacional da rota de decomposição direta do sulfato de zinco em seu respectivo óxido assim como a possibilidade de formação do oxissulfato intermediário.

A partir do Diagrama de Ellingham apresentado na Figura 27, observa-se que o ΔG das equações químicas (27) e (28) é positivo na faixa de temperatura entre

400°C a 1000°C. Fica evidente que o sistema reacional possui uma maior tendência a formação do $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ até cerca de 975 °C.

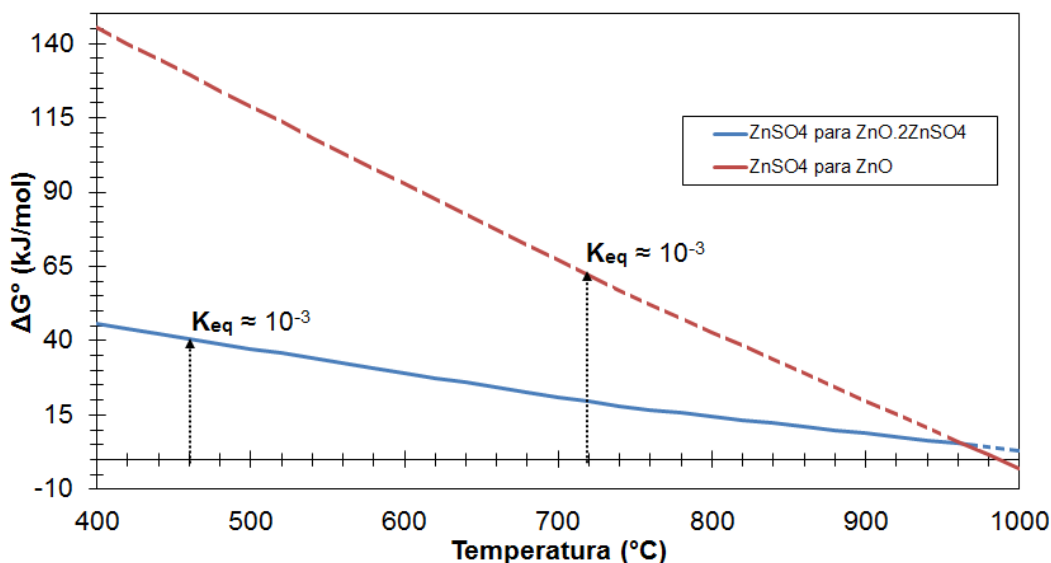
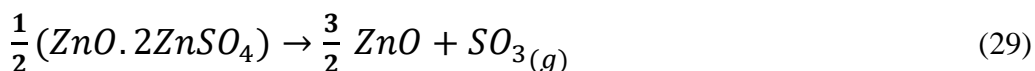
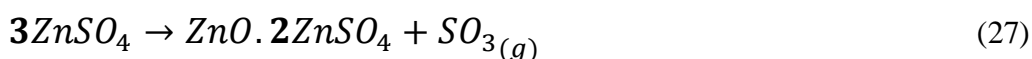


Figura 27. Diagrama de Ellingham para as reações de decomposição do sulfato de zinco



No entanto, tem-se que a constante de equilíbrio atinge o valor na ordem de 10^{-3} para a equação química (27) a 460°C e para a equação química (28) a 720°C. Apesar dos valores de ΔG serem positivos, quando as reações atingem o valor da constante de equilíbrio K_{eq} na ordem de 10^{-3} estas se comportam como reversíveis. Portanto, a partir de 460°C ZnSO_4 tende a formar o intermediário $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$. E o intermediário formado $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ se decompõe em ZnO somente em 840°C, quando a constante de equilíbrio K_{eq} desta reação atinge a ordem de 10^{-30} , como pode ser visto na Figura 28 e na equação química (29).

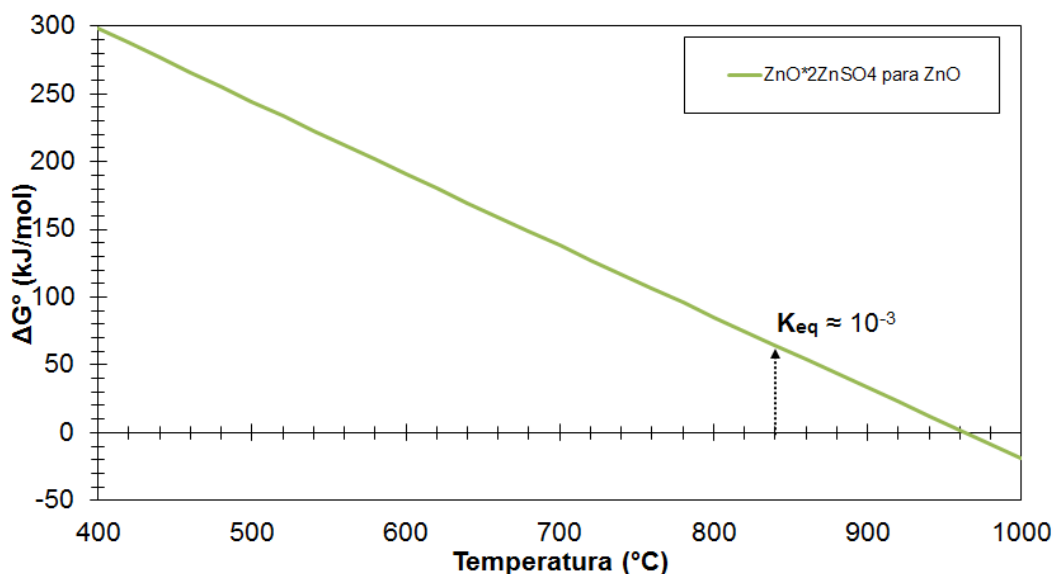


Figura 28. Diagrama de Ellingham para a reação de decomposição do oxissulfato em óxido.

Entretanto, antes do intermediário se decompor totalmente em ZnO, nota-se que um ZnSO_4 remanescente e não convertido da equação química (27) possivelmente pode ter iniciado sua decomposição direta em ZnO sem a formação de um intermediário a 720°C (equação química (28)). Portanto, conclui-se que tanto a reação direta como a indireta para a formação de ZnO podem ocorrer simultaneamente de acordo com a termodinâmica estabelecida. Nesse particular, tendo em vista o observado para as análises termogravimétricas, é possível que os efeitos do agente estejam particularmente associados com o favorecimento das reações de transformação direta, associada com o $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$, e o estabelecimento de condições que estimulem a segunda etapa do processo na presença dos agentes a base de Ce.

6.4. Caracterização de Materiais

Neste capítulo foram descritas as caracterizações do sulfato de zinco e do seu produto da decomposição por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia.

6.4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 29 exibe o gráfico referente a FTIR do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

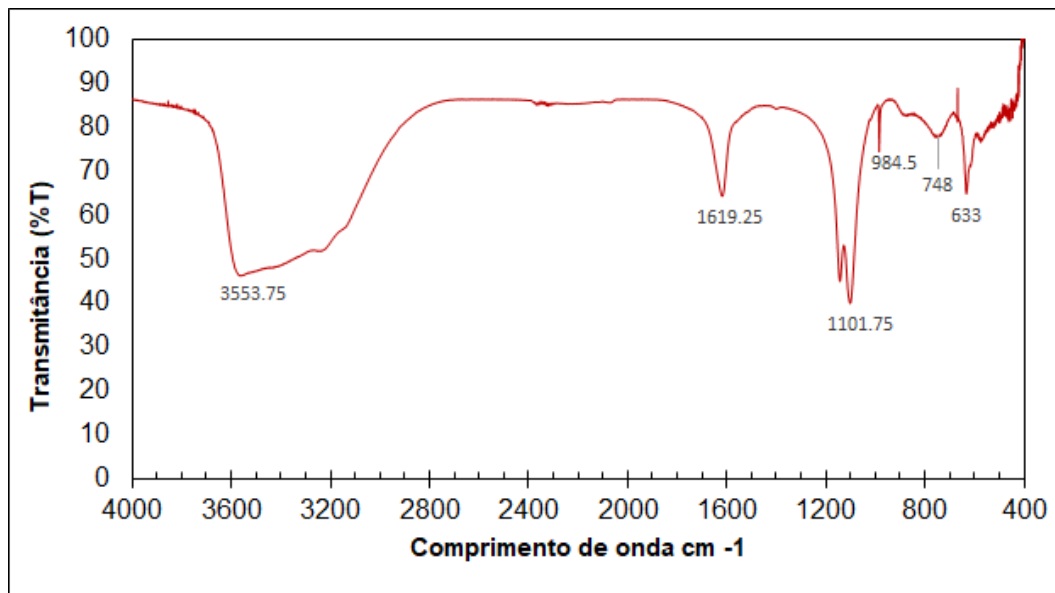


Figura 29. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro.

De acordo com Kanagadurai et al. [56], as vibrações de estiramento da molécula de água são esperadas na região de $3000\text{--}3600\text{cm}^{-1}$. No comprimento de onda $3553,75\text{ cm}^{-1}$ observa-se uma ampla faixa vibracional que está relacionada com o modo de extensão da molécula de água. Também é possível observar em $1619,25\text{ cm}^{-1}$ uma banda que referente ao modo de flexão da molécula de água. Herzberg & Crawford [57] descrevem quatro vibrações fundamentais do íon livre SO_4^{2-} , um modo não degenerado em 981 cm^{-1} (ν_1), em 613 cm^{-1} um modo duplamente degenerado (ν_2) e em 1104 cm^{-1} vibrações triplicadas degeneradas (ν_3 e ν_4). Logo, em nosso estudo tem-se que o pico observado em 1101 cm^{-1} corresponde ao modo de alongamento simétrico triplamente degenerado ν_3 . Em $984,5\text{ cm}^{-1}$ é atribuído ao modo não degenerado (ν_1). O modo de vibrações triplamente degenerados (ν_4) é observado em 633 cm^{-1} e em 461 cm^{-1} tem-se a faixa referente ao modo duplamente degenerado. As faixas obtidas neste experimento são similares em Saha & Podder [58].

A Figura 30 apresenta o gráfico referente a FTIR do produto resultante da decomposição de sulfato de zinco.

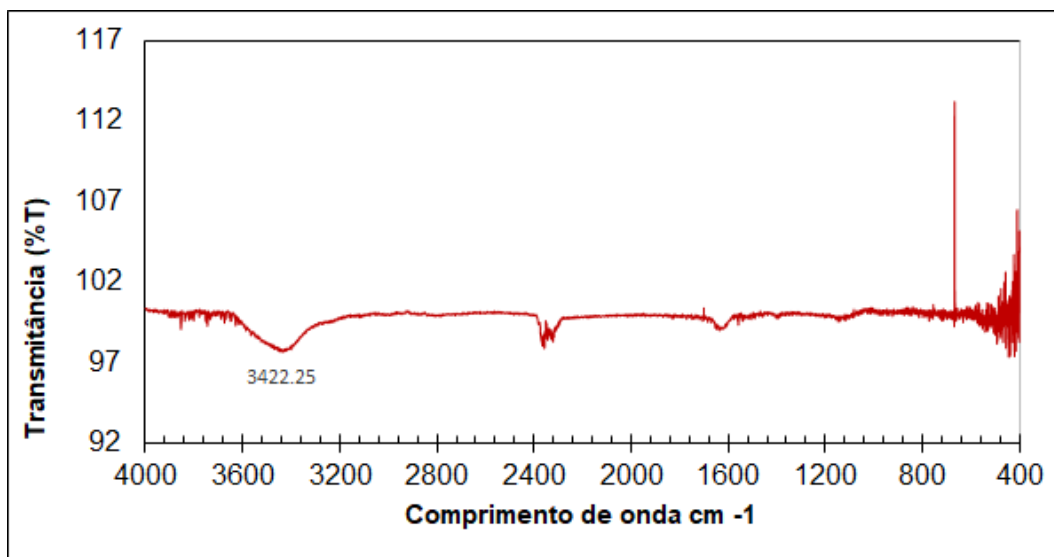


Figura 30. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do produto resultante da decomposição do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro.

Segundo Zandi et al.[59] o comprimento de onda próximo a 436 cm^{-1} corresponde a vibração de alongamento da ligação de ZnO. Um pico foi observado em $\nu=3422,25 \text{ cm}^{-1}$ indicando a presença de resíduo de OH, possivelmente devido a umidade. Em 2300 cm^{-1} observa-se um pico referente ao CO_2 [60] e em 1600 cm^{-1} outro indicando o grupo C-C ou C=C [61]. De acordo com os resultado obtido a partir do espectro pode-se afirmar que os comprimentos de onda na faixa de 500 a 400 cm^{-1} apresentam ruídos que dificultam a visualizam de algum pico que identifique a presença de vibrações correspondentes ao ZnO. Possivelmente, o equipamento utilizado neste experimento não apresente a faixa de leitura abaixo de 500 cm^{-1} tão precisa.

6.4.2. Difração de Raios -X (Difração de Raios-X (DRX))

A Figura 31 apresenta o espectro de DRX para o produto da decomposição do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

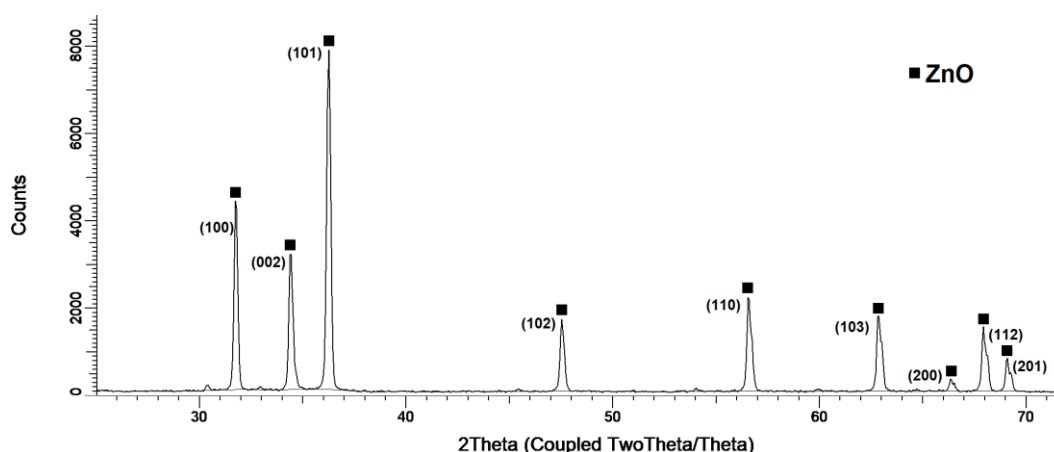


Figura 31. Difratoograma característico do produto resultante da decomposição do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro.

É possível constatar claramente que a fase majoritária presente no material resultante é óxido de zinco, visto que todos os picos característicos destas estão presentes e que nenhum outro pico, possivelmente associado a outra fase, encontra-se com intensidade suficiente para ser considerado, qualitativamente, presente como espécie predominante. É válido comentar que existem alguns picos de baixíssima intensidade não ajustados que estão presentes no espectro de difração. Esta ocorrência em particular pode estar relacionada com um possível sulfato ou oxissulfato residual do processo de decomposição térmica.

Tendo em vista a marcante diminuição da banda associada com o íon sulfato, na análise de infravermelho, e o resultado da difração, é possível afirmar que o produto da decomposição térmica tende a ser essencialmente constituído por ZnO .

6.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura/ Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS)

A composição química e a estrutura morfológica do ZnSO_4 monohidratado e do material residual da análise termogravimétrica na presença e ausência do agente redutor enxofre foram investigados através da Microscopia de Varredura Eletrônica e Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (MEV/EDS).

6.4.3.1. ZnSO_4 monohidratado

A seguir, as Figura 32, Figura 33, Figura 34, Figura 35, Figura 36 e Figura 37 apresentam as análises de MEV/EDS de três amostras de ZnSO_4 monohidratado.

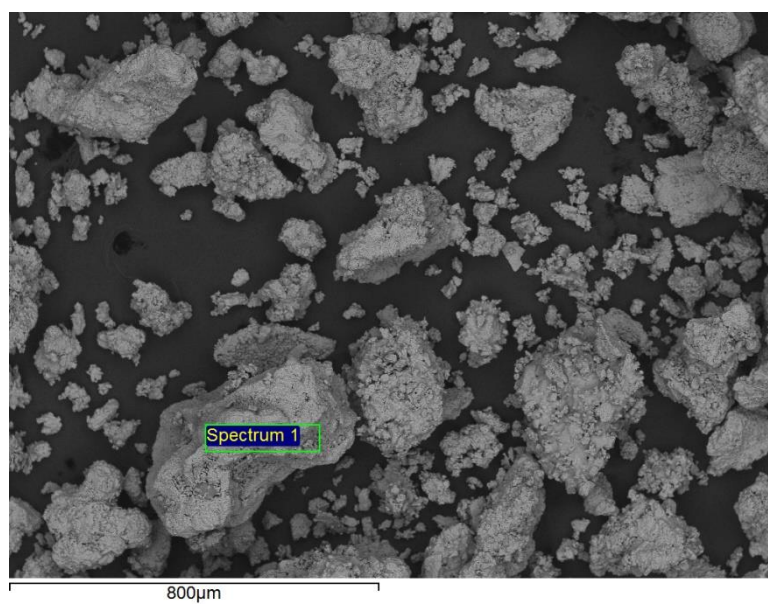


Figura 32. MEV da amostra 1 de ZnSO₄ monohidratado.

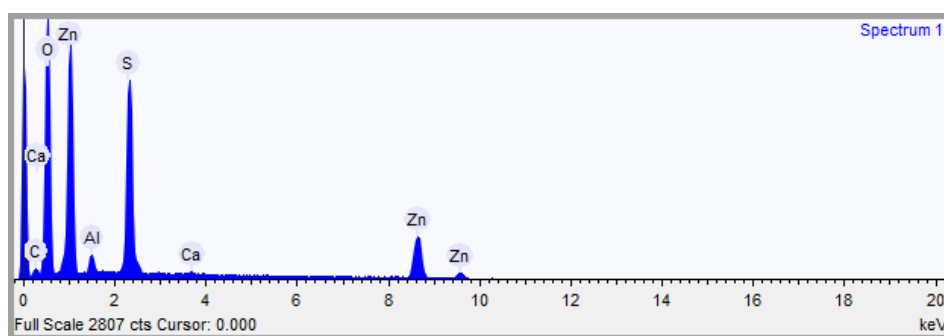


Figura 33. EDS da amostra 1 de ZnSO₄ monohidratado.

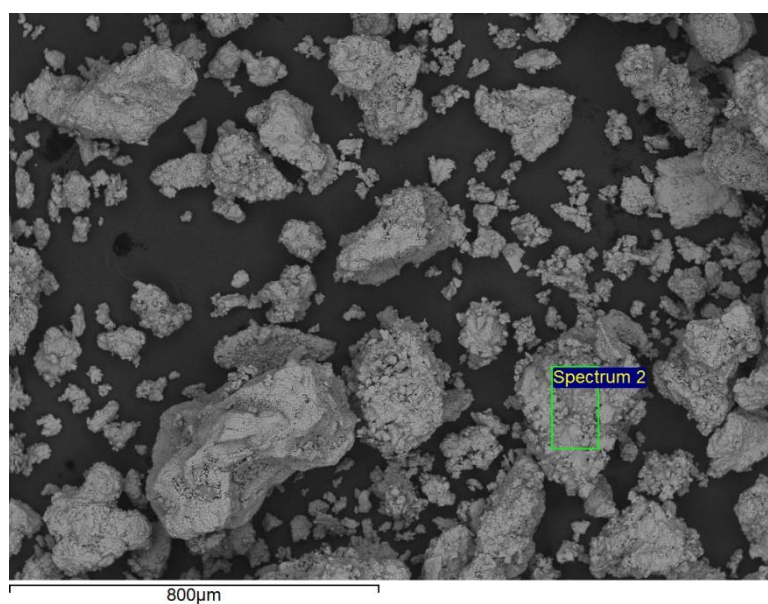


Figura 34. MEV da amostra 2 de ZnSO₄ monohidratado.

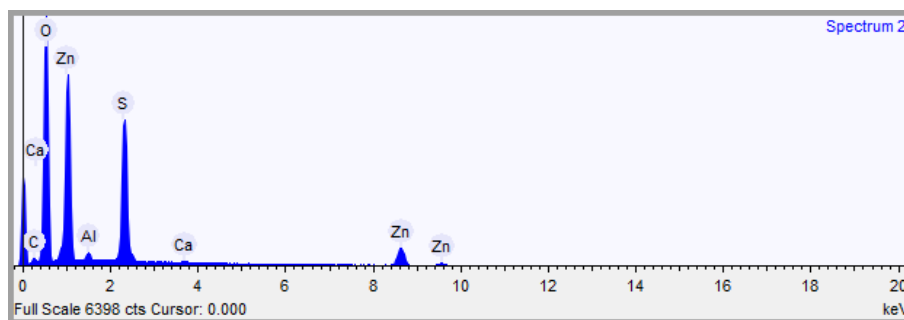


Figura 35. EDS da amostra 2 de ZnSO_4 monohidratado.

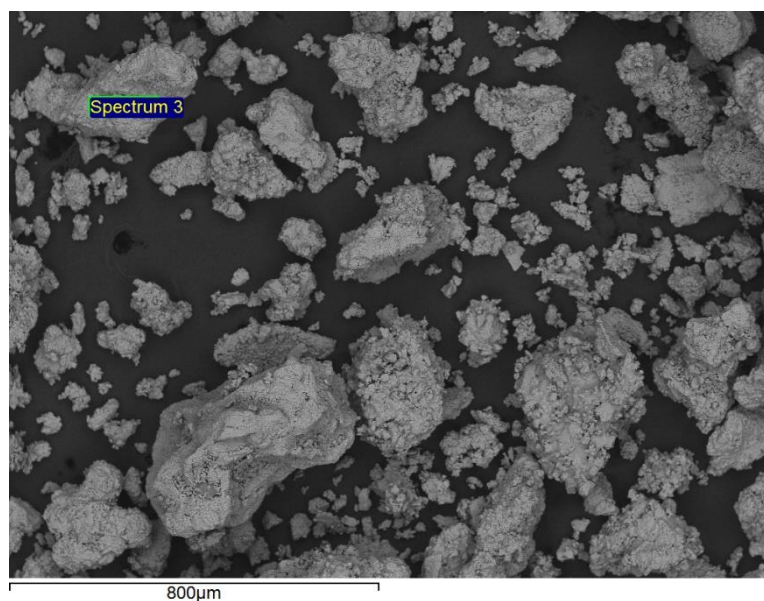


Figura 36. MEV da amostra 3 de ZnSO_4 monohidratado.

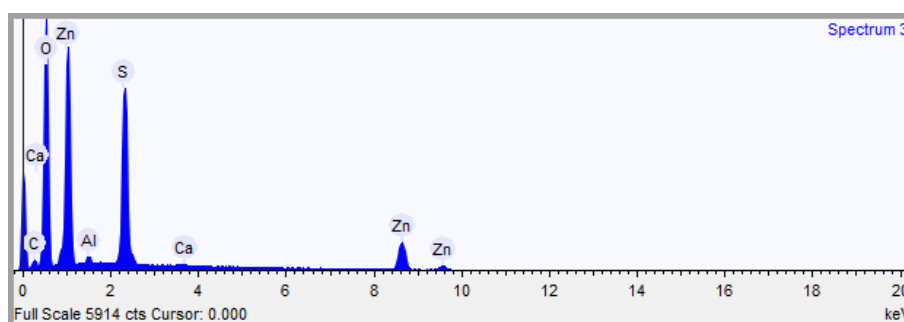


Figura 37. EDS da amostra 3 de ZnSO_4 monohidratado.

Pelos três espectros analisados para o sulfato de zinco monohidratado nas figuras acima e os dados fornecidos pela Tabela 2, é possível observar a presença dos elementos zinco, oxigênio e enxofre em maior quantidade percentual de massa. A presença de alumínio e cálcio em quantidades muito baixas pode estar relacionada ao suporte utilizado para carregar a amostra no equipamento, assim

como o carbono que tende a estar associado com a presença da fita condutora utilizada. Verifica-se que as partículas possuem tamanhos e formas variadas, sendo constituídas por uma superfície aparentemente consolidada, porém irregular.

Tabela 2. Composição química das amostras de ZnSO_4 monohidratado analisadas.

Elemento	Espectro 1			Espectro 2			Espectro 3			Média		
	Peso %	Peso % σ	Atômico %	Peso %	Peso % σ	Atômico %	Peso %	Peso % σ	Atômico %	Peso %	Peso % σ	Atômico %
Carbono	5,794	0,624	11,022	3,950	0,423	7,522	5,512	0,439	10,534	5,085	0,495	9,693
Oxigênio	46,729	0,470	66,735	50,001	0,334	71,493	47,001	0,330	67,430	47,910	0,378	68,553
Alumínio	1,234	0,075	1,045	0,618	0,049	0,524	0,632	0,047	0,537	0,828	0,057	0,702
Enxofre	13,726	0,197	9,781	12,436	0,132	8,873	13,798	0,139	9,878	13,320	0,156	9,511
Cálcio	0,230	0,064	0,131	0,192	0,042	0,110	0,062	0,043	0,036	0,161	0,050	0,092
Zinco	32,287	0,392	11,285	32,802	0,279	11,479	32,995	0,277	11,585	32,695	0,316	11,450

As imagens do MEV obtidas com a análise de EDS de cada um dos componentes isolados da amostra de ZnSO_4 monohidratado são apresentadas na Figura 38.

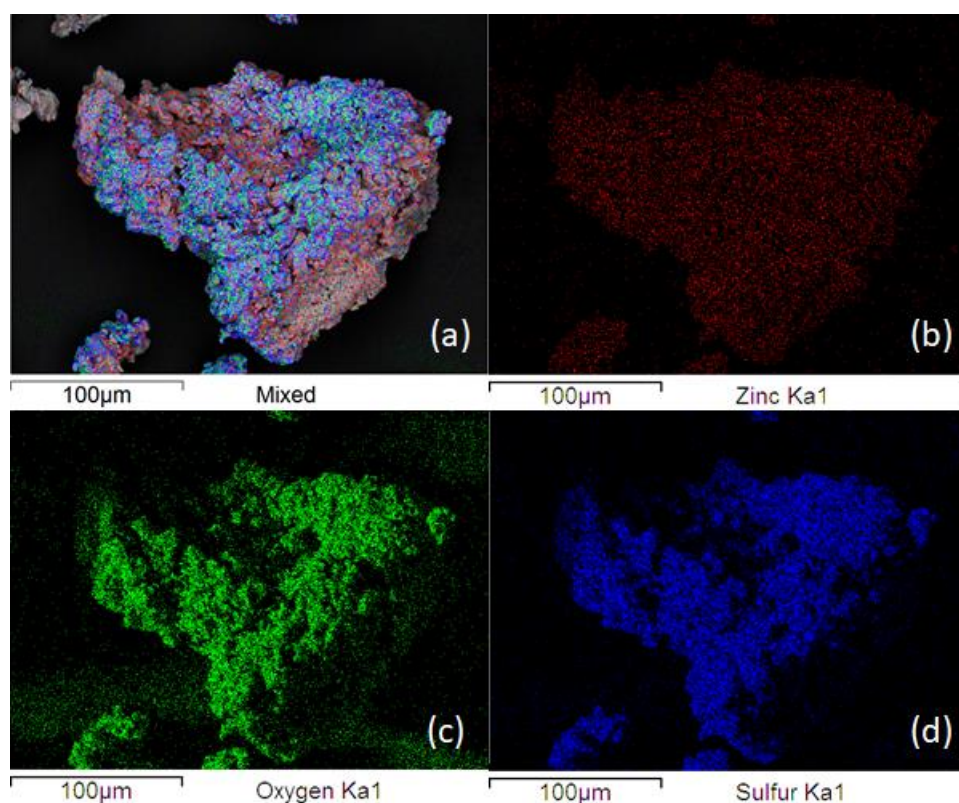


Figura 38. Imagens do MEV obtidas com a análise de EDS de (a) ZnSO_4 ; (b) Vermelho - Zinco; (c) Verde - Oxigênio; (d) Azul - Enxofre.

A partir das imagens do MEV de cada elemento presente na amostra analisada, verifica-se que a presença de zinco em vermelho, oxigênio em verde e

enxofre em azul. Conforme esperado para um sulfato, o mapeamento elementar desses três elementos indica presenças significativas por toda a partícula.

6.4.3.2. Produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado

As seguintes Figura 39, Figura 40, Figura 41, Figura 42, Figura 43, Figura 44, Figura 45 e Tabela 3 apresentam o MEV/EDS do material residual proveniente da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.

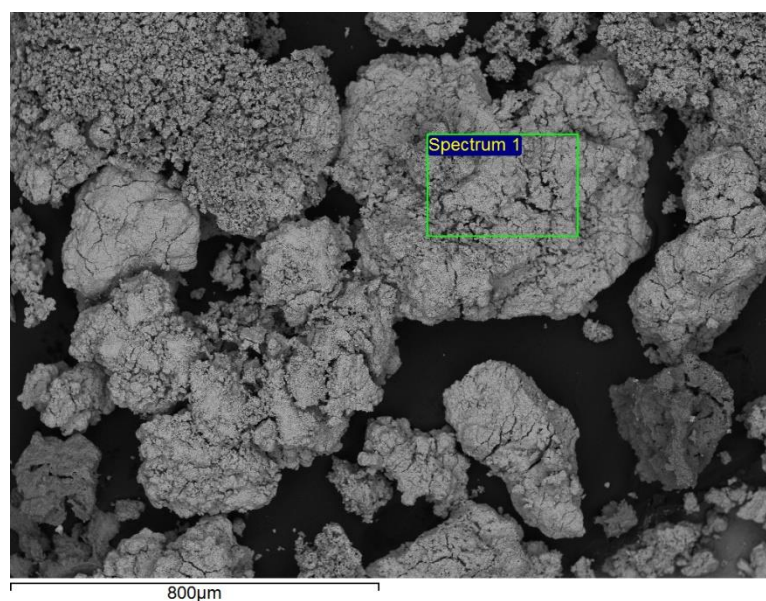


Figura 39. MEV da amostra 1 do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.

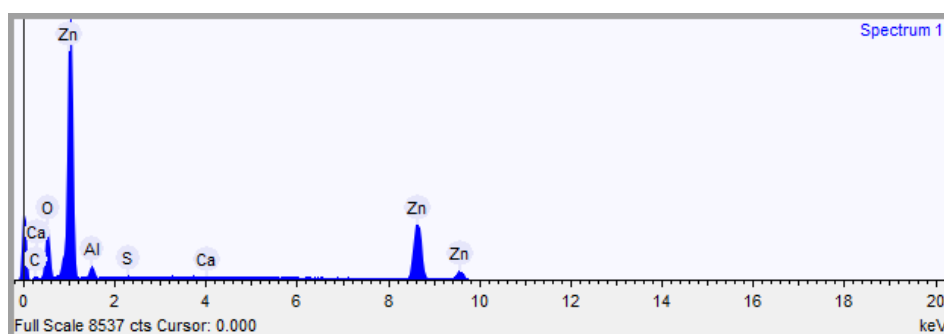


Figura 40. EDS da amostra 1 do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.

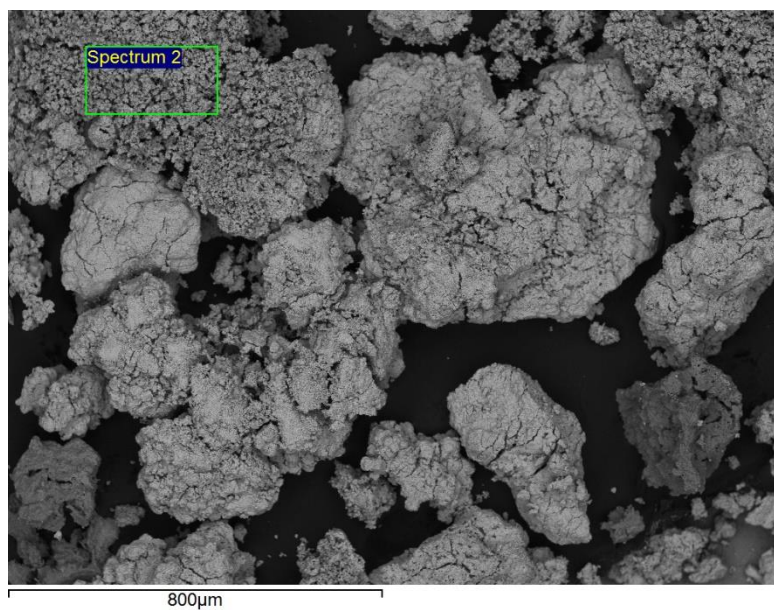


Figura 41. MEV da amostra 2 do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.

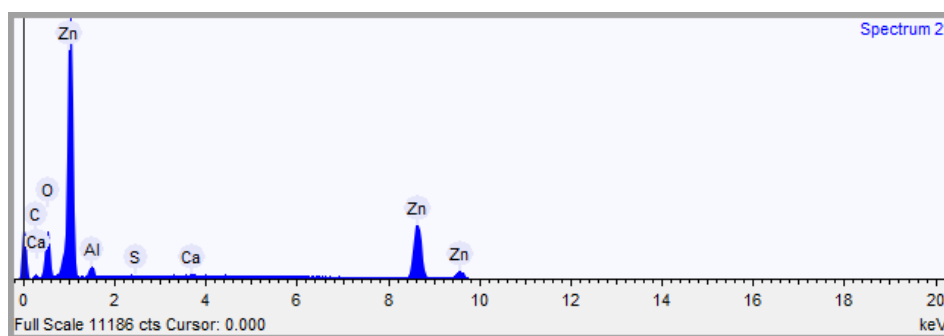


Figura 42. EDS da amostra 2 do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.

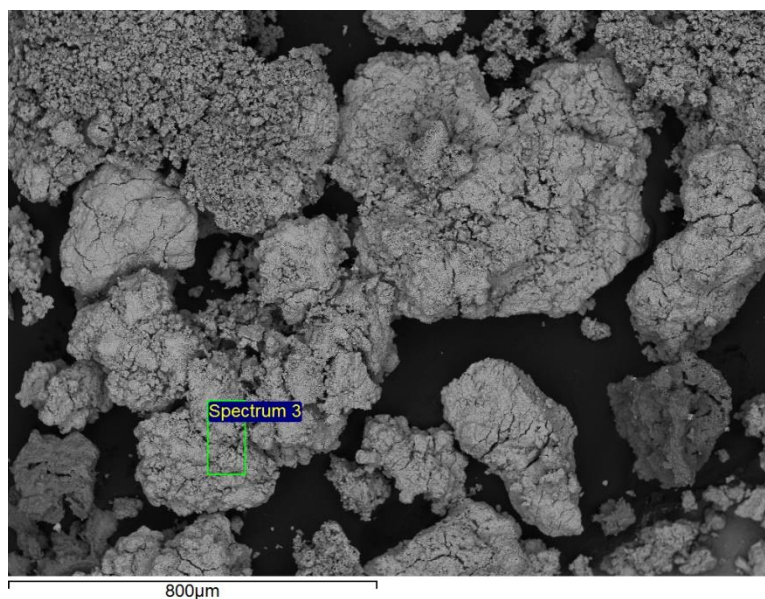


Figura 43. MEV da amostra 3 do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.

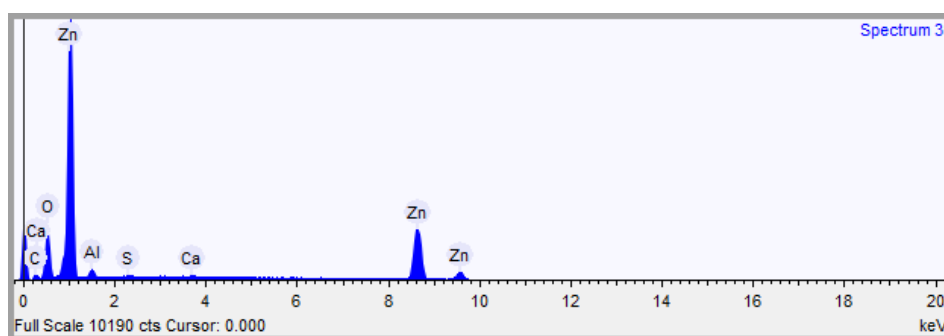


Figura 44. EDS da amostra 3 do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.

Os espectros da Figura 40, Figura 42 e Figura 44 e a Tabela 3 indicam que o zinco apresentou um percentual mássico mais elevado (69,48%, valor médio) em relação a amostra de sulfato de zinco. No caso do enxofre, houve uma diminuição significativa do percentual mássico de 13,32% para 0,225% (valor médio) após a decomposição do sulfato. Com relação ao oxigênio também ocorreu uma diminuição do percentual mássico de 47,91% para 21,52% (valor médio). A presença de alumínio, cálcio e carbono em baixíssimas quantidades pode estar relacionada ao suporte utilizado para carregar a amostra no equipamento ou impurezas no sistema. Tais resultados são um importante indício da presença do óxido de zinco observado na difração de raios-X. Em termos de morfologia do

material estudado, fica evidente que este se encontra com uma superfície muito mais agredida, mais porosa e com uma densidade de defeitos mais alta. Neste sentido, fica claro o efeito do processo químico de desprendimento de moléculas de água e degradação térmica com a concomitante evolução de óxidos de enxofre.

Tabela 3. Composição química do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.

Elemento	Espectro 1			Espectro 2			Espectro 3			Média		
	Peso %	Peso % σ	Atômico %	Peso %	Peso % σ	Atômico %	Peso %	Peso % σ	Atômico %	Peso %	Peso % σ	Atômico %
Carbono	5,555	0,527	15,443	5,512	0,448	15,365	6,659	0,493	18,188	5,909	0,489	16,332
Oxigênio	21,633	0,330	45,155	21,640	0,285	45,289	21,295	0,301	43,668	21,523	0,305	44,704
Alumínio	2,846	0,109	3,523	2,649	0,093	3,288	2,225	0,093	2,706	2,573	0,098	3,172
Enxofre	0,156	0,067	0,163	0,058	0,058	0,061	0,460	0,064	0,471	0,225	0,063	0,232
Cálcio	0,164	0,074	0,137	0,223	0,067	0,186	0,492	0,069	0,402	0,293	0,070	0,242
Zinco	69,645	0,496	35,579	69,918	0,426	35,812	68,869	0,457	34,564	69,477	0,460	35,318

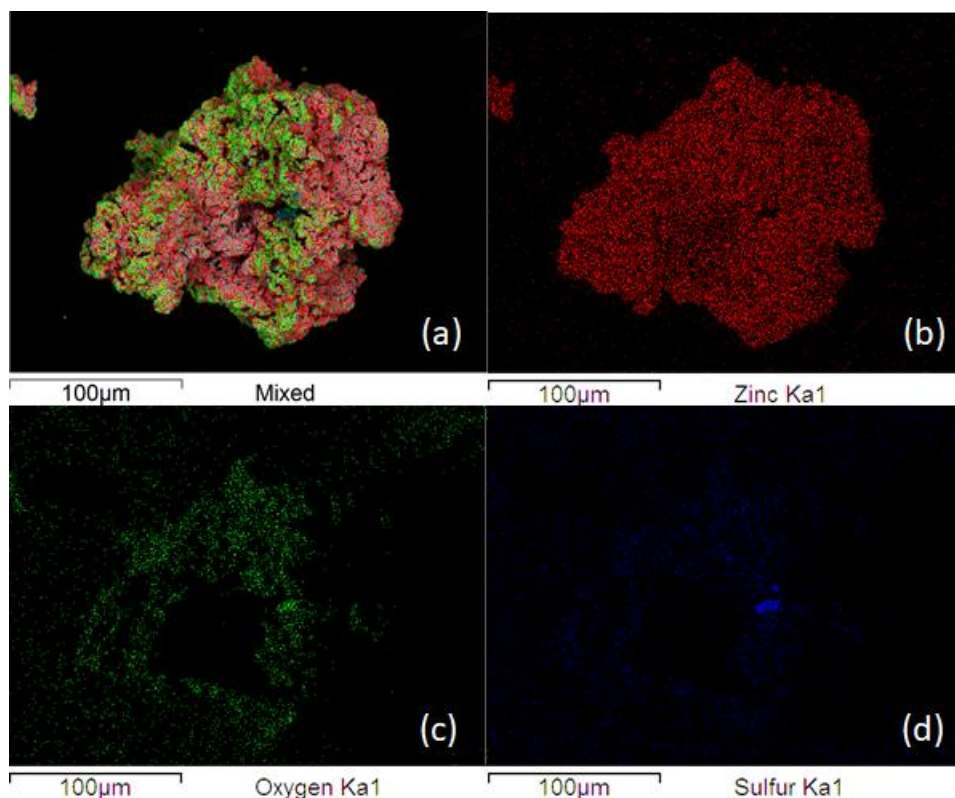


Figura 45. Imagens do MEV obtidas com a análise de EDS de (a) ZnSO_4 ; (b) Vermelho - Zinco; (c) Verde - Oxigênio; (d) Azul – Enxofre, referentes a amostra do produto da decomposição térmica do ZnSO_4 monohidratado.

Pelas imagens obtidas pelo mapeamento elementar fica evidente o empobrecimento em enxofre e oxigênio, quando comparado com a mesma análise feita para o sulfato de zinco sintético.

6.4.3.3. Produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado

As Figura 46, Figura 47, Figura 48, Figura 49, Figura 50, Figura 51, Figura 52 e Tabela 4 exibem o MEV/EDS do material residual proveniente da decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença do agente redutor enxofre.

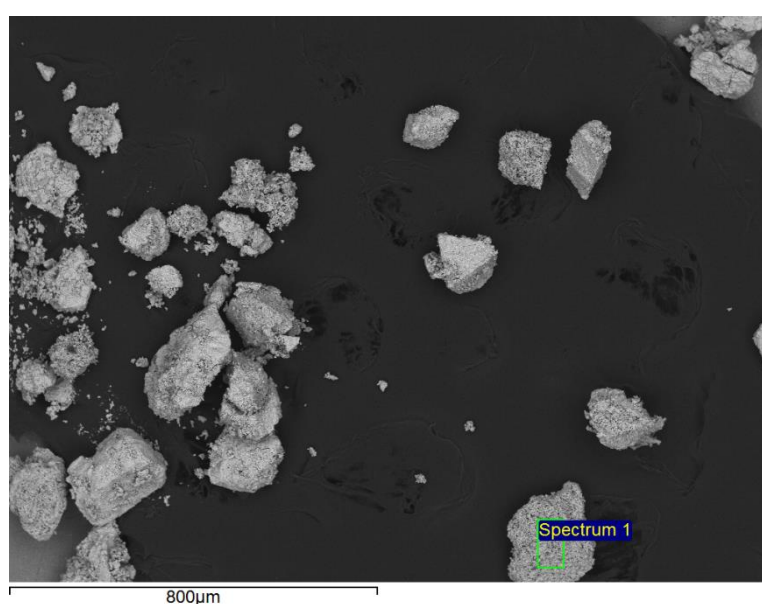


Figura 46. MEV da amostra 1 do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado na presença de S elementar.

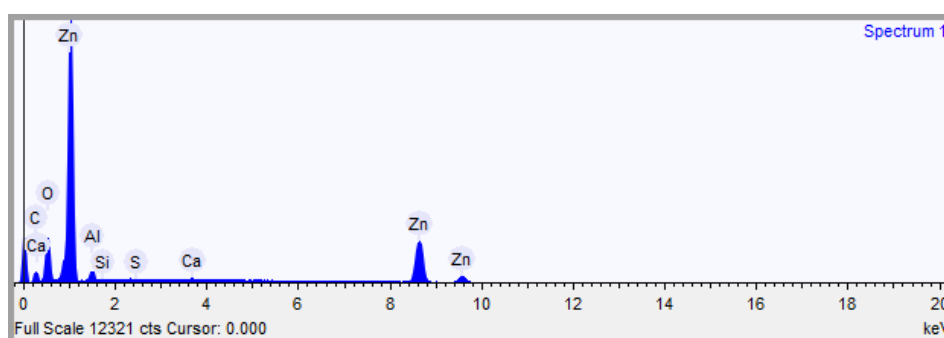


Figura 47. EDS da amostra 1 do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado na presença de S elementar.

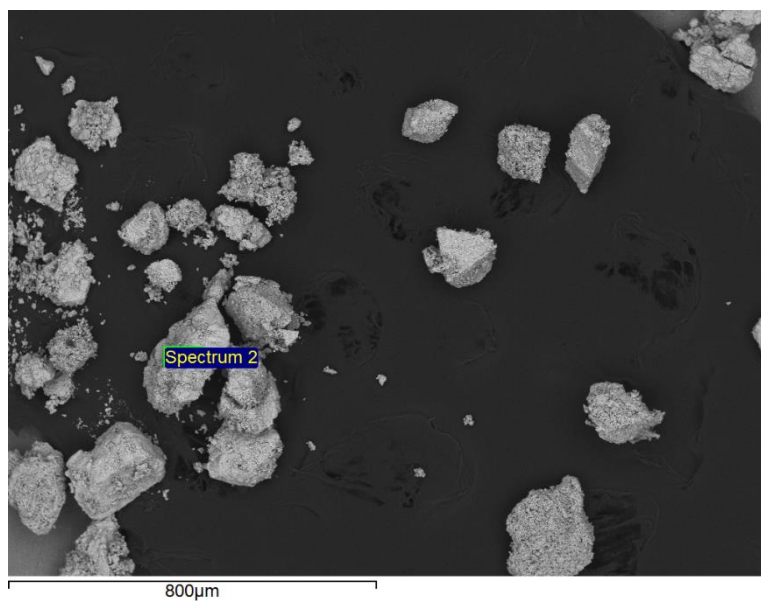


Figura 48. MEV da amostra 2 do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado na presença de S elementar.

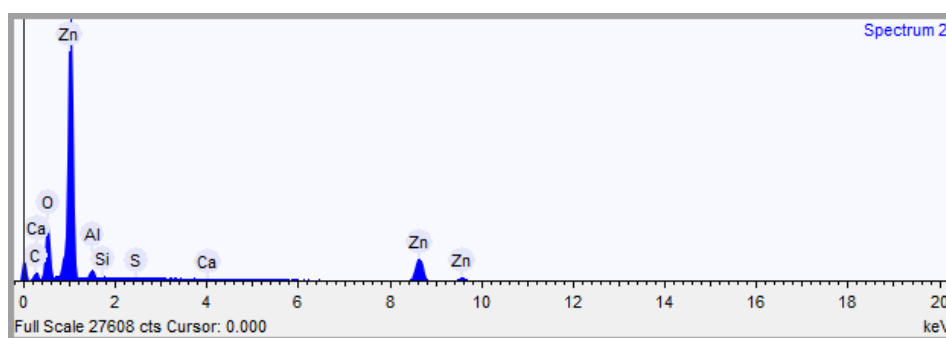


Figura 49. EDS da amostra 2 do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado na presença de S elementar.

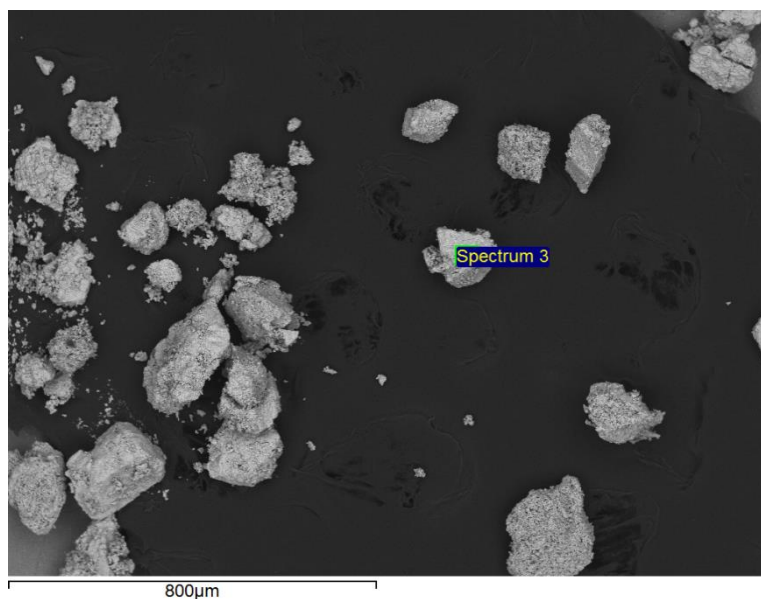


Figura 50. MEV da amostra 3 do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado na presença de S elementar.

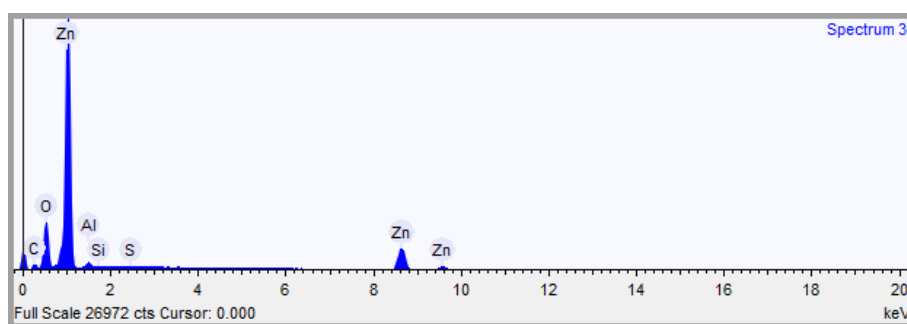


Figura 51. EDS da amostra 3 do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado na presença de S elementar.

Os espectros da Figura 47, Figura 49 e Figura 51 apresentaram um resultado similar ao da análise feita sobre o produto da decomposição do sulfato puro. A Tabela 4 também mostrou valores semelhante ao da Tabela 3. O teor percentual mássico de zinco é elevado apresentando um valor médio de 65,86% e o teor enxofre é baixíssimo com um valor médio de 0,13%. A presença de outros elementos diferentes de zinco, oxigênio e enxofre em baixas quantidades estão relacionadas a impurezas. Nesse particular, é possível afirmar que os produtos da decomposição térmica e redutora são comparáveis em termos de composição química elementar. É possível afirmar, tendo em vista o resultado da análise termogravimétrica, que todo o enxofre residual da amostra é proveniente da

transformação sulfato-óxido, visto que o agente redutor sólido tende a se volatilizar logo no início do processo.

Tabela 4. Composição química do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado.

Elemento	Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3			Média		
	Peso %	Peso % σ	Atômico %	Peso %	Peso % σ	Atômico %	Peso %	Peso % σ	Atômico %	Peso %	Peso % σ	Atômico %
Carbono	13,982	0,450	33,305	10,065	0,297	24,981	6,880	0,296	18,680	10,309	0,348	25,655
Oxigênio	20,498	0,271	36,655	23,193	0,185	43,214	22,083	0,186	45,013	21,925	0,214	41,627
Alumínio	1,997	0,074	2,117	1,762	0,049	1,947	1,080	0,050	1,305	1,613	0,058	1,790
Silício	0,058	0,048	0,059	0,229	0,035	0,243	0,083	0,037	0,097	0,123	0,040	0,133
Enxofre	0,162	0,048	0,145	0,135	0,031	0,126	0,090	0,034	0,092	0,129	0,038	0,121
Cálcio	0,055	0,056	0,039	0,080	0,031	0,059	-	-	-	0,045	0,029	0,033
Zinco	63,247	0,405	27,680	64,536	0,268	29,430	69,784	0,280	34,814	65,856	0,318	30,641

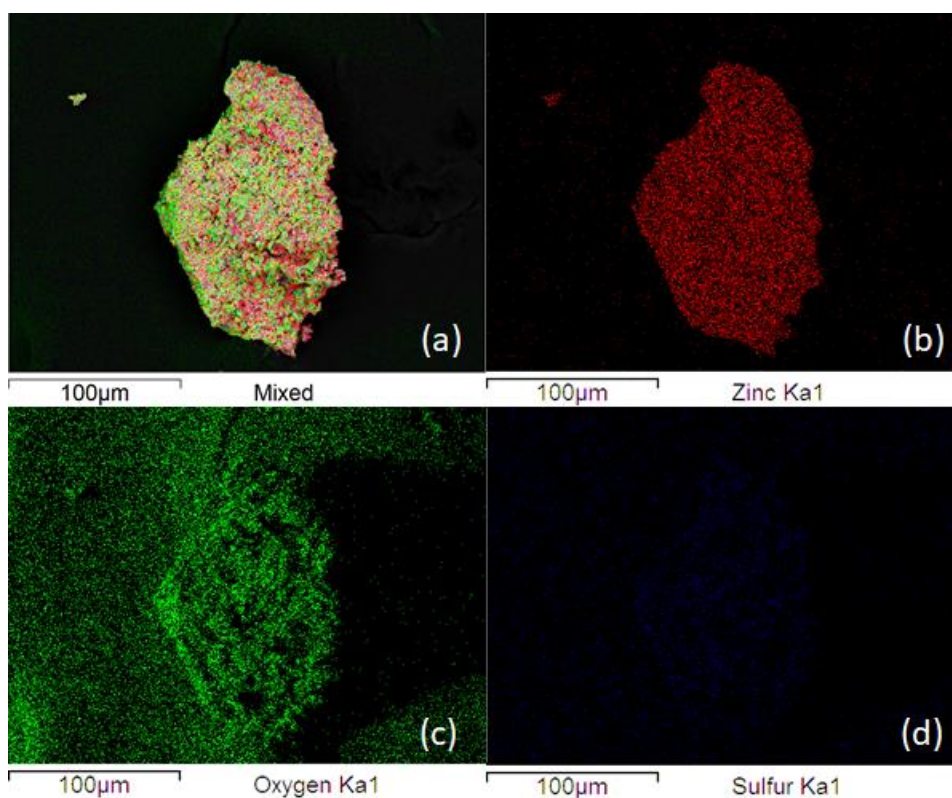


Figura 52. Imagens do MEV obtidas com a análise de EDS de (a) ZnSO_4 ; (b) Zinco; (c) Oxigênio; (d) Enxofre referentes a amostra do produto da decomposição redutora do ZnSO_4 monohidratado.

As imagens do mapeamento elementar do produto da decomposição do sulfato de zinco monohidratado na presença de enxofre elementar como agente redutor, indicou presença de zinco e oxigênio em maiores quantidades e

pouquíssimo enxofre caracterizando a amostra com um óxido, tal como o observado para a decomposição térmica do sulfato.

6.5. Análise Cinética

Neste capítulo foi feito um estudo da cinética da reação de decomposição do sulfato de zinco que possibilitou a observação dos efeitos causados pela presença dos agentes de naturezas distintas no sistema. As figuras e as tabelas apresentadas neste tópico foram geradas durante as simulações realizadas no Matlab. Os códigos usados neste estudo estão disponíveis no apêndice localizado no final deste trabalho.

6.5.1. Sulfato de Zinco

Como visto anteriormente na literatura, a decomposição térmica do ZnSO_4 apresenta um comportamento específico e a análise termogravimétrica confirma este fato ao apontar um degrau característico na faixa de 70 a 95 minutos onde ocorre a formação de um intermediário e posteriormente a formação do óxido. Logo, o processo é dividido em duas etapas, cuja primeira etapa corresponde a conversão do sulfato em oxissulfato e a segunda etapa indica a conversão do oxissulfato em óxido.

A Figura 53 mostra a variação mássica (mr (%)) da decomposição do ZnSO_4 em função do tempo (min) e comprova a existência de uma região de transição entre 70 e 80 minutos.

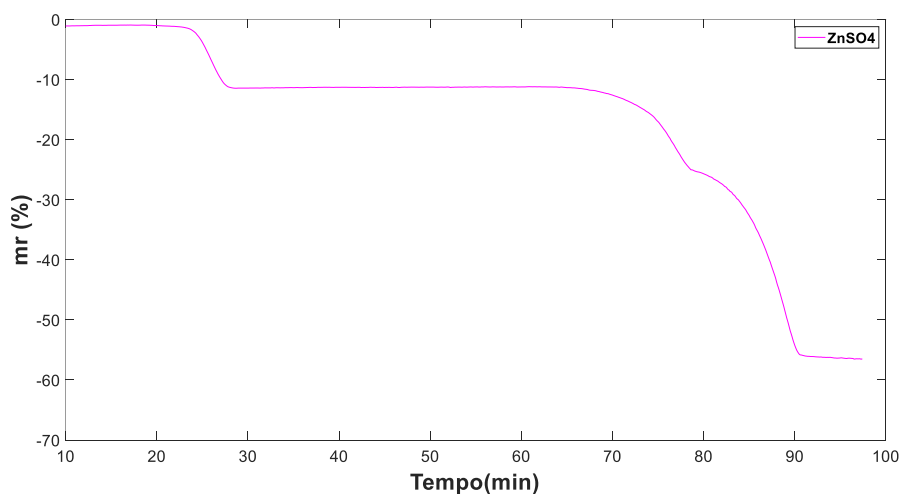


Figura 53. Variação mássica da decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em função do tempo.

A seguir, a Figura 54 apresenta uma ampliação da Figura 53 exibindo a região de transição, cuja região de variação mássica correspondente a conversão do sulfato em oxissulfato é nomeada de C1 e a região de formação do óxido de zinco é nomeada de C2.

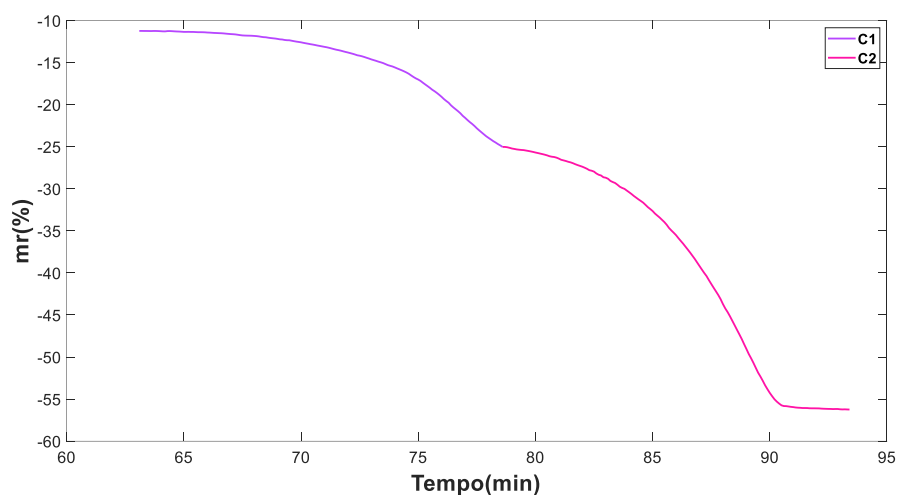


Figura 54. Região de transição da decomposição do ZnSO₄

A 1ª derivada da decomposição do sulfato de zinco calculada a partir dos dados obtidos da análise termogravimétrica, mostrada da Figura 55, foi determinada com o intuito de observar com clareza os pontos cuja variação mássica é significativa e a partir disso realizar um estudo cinético da reação. Como esperado, foi observado duas regiões de mínimo na faixa de tempo entre 70 e 95 minutos.

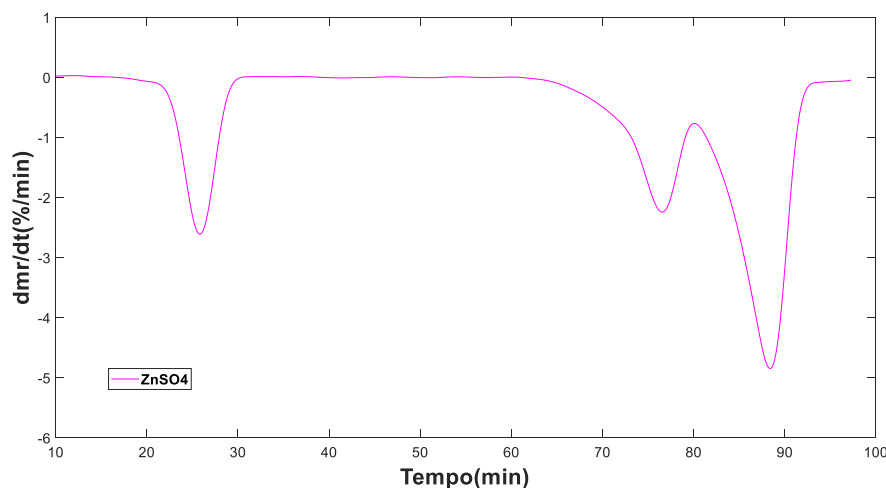


Figura 55. 1ª Derivada dos dados da decomposição térmica do ZnSO₄.H₂O.

A primeira região de mínimo em 25 minutos representa a variação mássica correspondente a perda da molécula de água e as regiões de mínimo entre 70 e 95 minutos representam a decomposição do sulfato anidro em óxido. A região de mínimo presente entre 70 e 80 minutos corresponde a região denominada C1 e a região de mínimo presente entre 80 e 95 minutos corresponde a região denominada C2. Após a identificação das regiões de mínimo presentes na figura da primeira derivada, foram selecionados os pontos iniciais e finais de cada região para serem inseridos na simulação do Matlab. É importante salientar que cada região foi estudada separadamente nas rotinas feitas no Matlab, uma vez que a rotina e os códigos usados nas simulações foram idealizados para o estudo de uma única região de mínimo por vez.

Sendo assim, os dados dos pontos iniciais e finais da região C1 e C2 foram inseridos no Matlab em duas simulações distintas para o cálculo dos dados de conversão. Em seguida estes dados foram ajustados à uma função sigmoidal proposta a fim de contribuir para os cálculos dos parâmetros cinéticos, uma vez que a função sigmoide possibilita a determinação da inclinação da curva sigmoidal em quaisquer dois pontos selecionados.

Os resultados obtidos pelas simulações no Matlab a partir dos dados da decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ podem ser visualizados na Tabela 5, abaixo.

Tabela 5. Parâmetros cinéticos da reação de decomposição do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Reação	Espaçamento	Região	R ²	n aparente	Ea (kJ/mol)	Erro (%)	Tr	φ
Sulfato de Zn puro	0,1	C1	0,9798	1,7646	237,4584	0,2617	22,8257	10,0031
		C2	0,9895	1,7964	368,0466	0,2254	21,4438	10,0213

A região C1 apresentou uma energia de ativação de 237,46 kJ/mol e a região C2 uma energia de ativação de 368,05 kJ/mol. Estes valores de energia são aproximados dos valores relatados na literatura, onde a região de mínimo C1 exige uma menor energia de ativação em relação a região C2. O ajuste dos dados na função sigmoidal forneceu valores de R² de 0,9798 e 0,9895 para região C1 e C2, respectivamente, indicando resultados convenientes. O fator espaçamento refere-se ao espaçamento entre os dados fornecidos pela análise termogravimétrica, sendo assim, o espaçamento de 0,1 foi escolhido, pois se mostrou favorável ao ajuste sigmoidal. O erro foi definido pela função objetivo, cujo cálculo foi feito pelo

somatório dos mínimos quadrados da diferença entre a conversão experimental e conversão calculada com base nos parâmetros ajustados.

A Figura 56 exibe o gráfico da conversão versus tempo dos dados do TG calculada a partir da Equação (19) apresentada por Speyer [51]. E a Figura 57 ilustra a linearização dos dados desta conversão definidos na Equação (22), possibilitando a obtenção dos dados cinéticos como a energia de ativação (E_a) e a ordem da reação aparente(n), pelo coeficiente linear e angular da reta produzida, respectivamente.

Na Figura 57, o eixo x corresponde a porção $\left[\frac{(\varphi t + Tr)^2 \left(\frac{df}{dt} \right)}{1-f} \right]$ da Equação (22) e o eixo y corresponde a porção $(\varphi t + Tr)^2 \frac{d^2f}{df \, dt}$. O mesmo é designado para as outras figuras de linearização apresentadas neste capítulo.

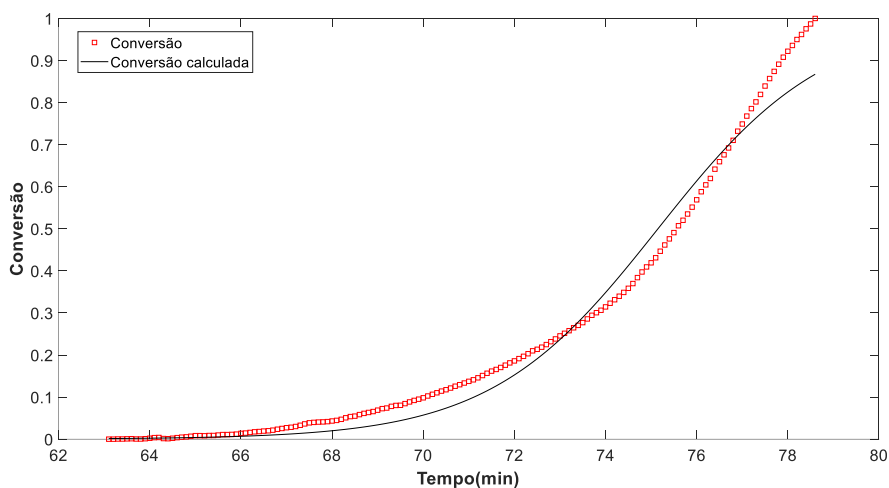


Figura 56. Conversão versus tempo da região C1 referente aos dados da análise térmica do $ZnSO_4$.

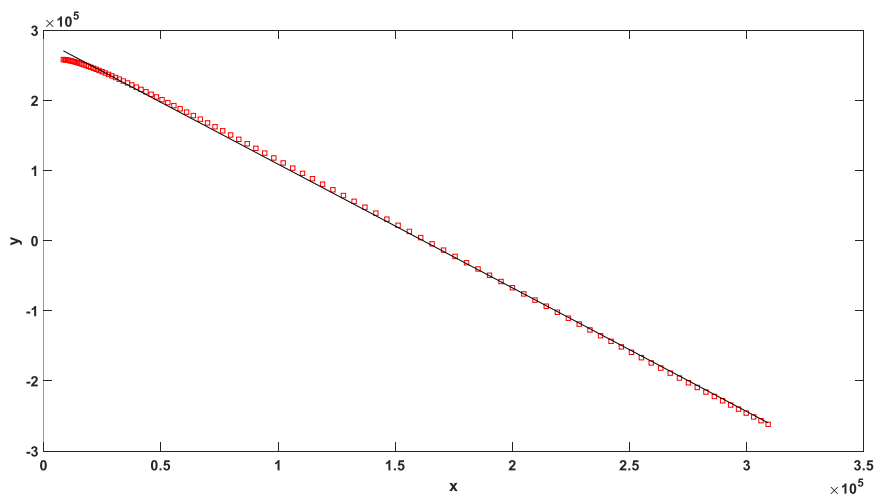


Figura 57. Linearização dos dados de conversão da região C1 referente a decomposição térmica do ZnSO_4 .

A mesma análise foi feita na região C2, como ilustrado na Figura 58 e a Figura 59.

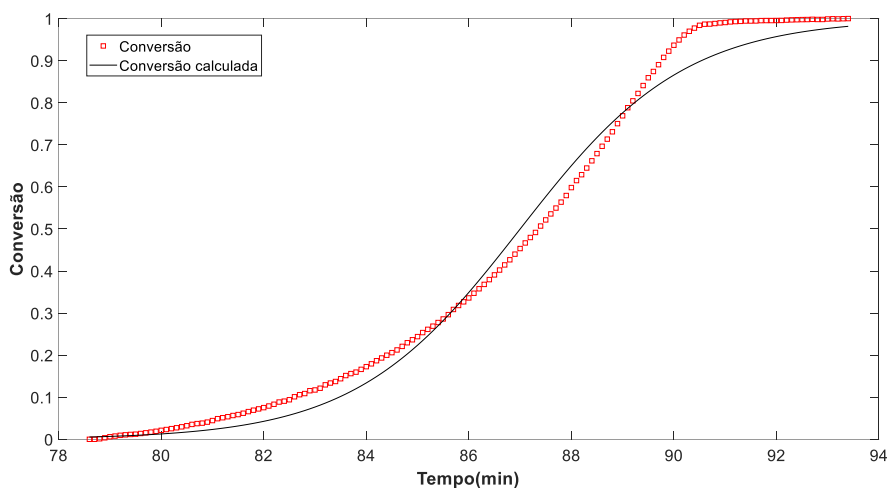


Figura 58. Conversão versus tempo da região C2 referente aos dados da análise térmica do ZnSO_4 .

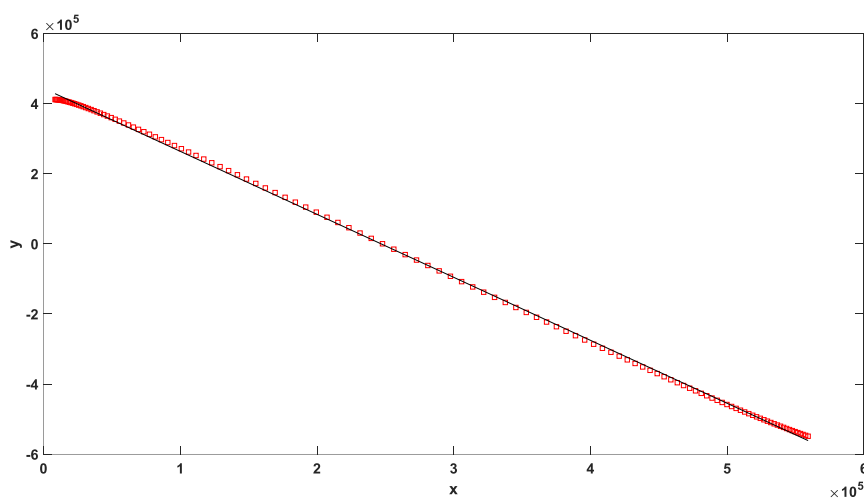


Figura 59. Linearização dos dados de conversão da região C2 referente a decomposição térmica do ZnSO_4 .

A partir destes resultados pode-se afirmar que o ajuste na função sigmoidal se mostrou eficiente, conferindo valores aceitáveis de R^2 e valores de energia de ativação apropriados com relação ao observado na literatura nos valores de 260 kJ.mol^{-1} e 530 kJ.mol^{-1} para a primeira e segunda etapas da decomposição do sulfato, respectivamente [35].

Após a análise do comportamento cinético do sulfato de zinco, foi feita a análise do sulfato na presença dos agentes $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 e Ce/Zn para avaliar se há variação no mecanismo da reação de decomposição do sulfato.

6.5.2. Sulfato de Zinco na presença do agente $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

A variação mássica do sulfato de zinco na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função do tempo é representada na Figura 60. Nos primeiros 60 minutos de reação não é avaliada mudanças drásticas no mecanismo reacional em relação ao mecanismo apresentado pelo sulfato de zinco puro. No entanto, após este período, a região caracterizada pelo surgimento do intermediário oxissulfato, visualizada na Figura 54 não é visível com a adição deste agente ao sistema.

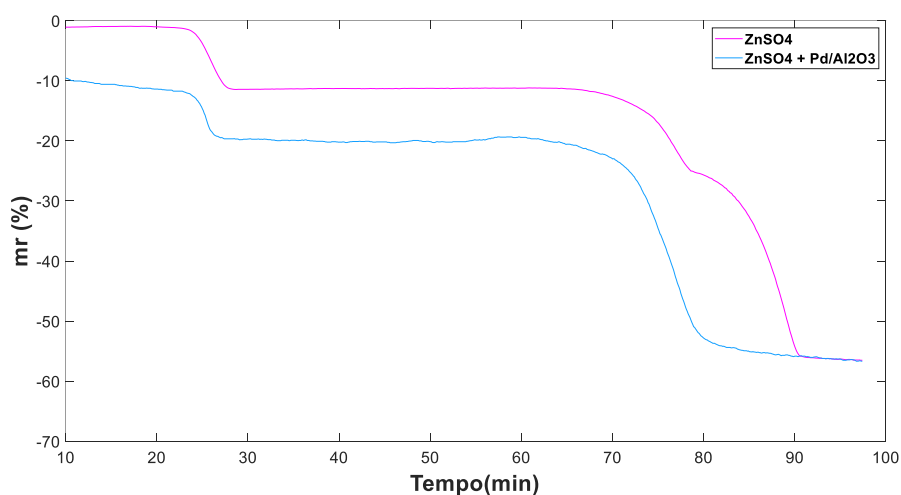


Figura 60. Variação mássica da decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função do tempo.

A Figura 61 descreve a primeira derivada da reação de decomposição do sulfato de zinco na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Na faixa de temperatura entre 70 e 85 minutos tem-se uma única região de mínimo, indicando uma possível conversão direta do sulfato de zinco em óxido, sem necessariamente, a formação de um intermediário. Portanto, em comparação a decomposição na ausência do $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, percebe-se que um dos efeitos provocados pelo agente na reação de decomposição é uma mudança no mecanismo de conversão do sulfato em óxido.

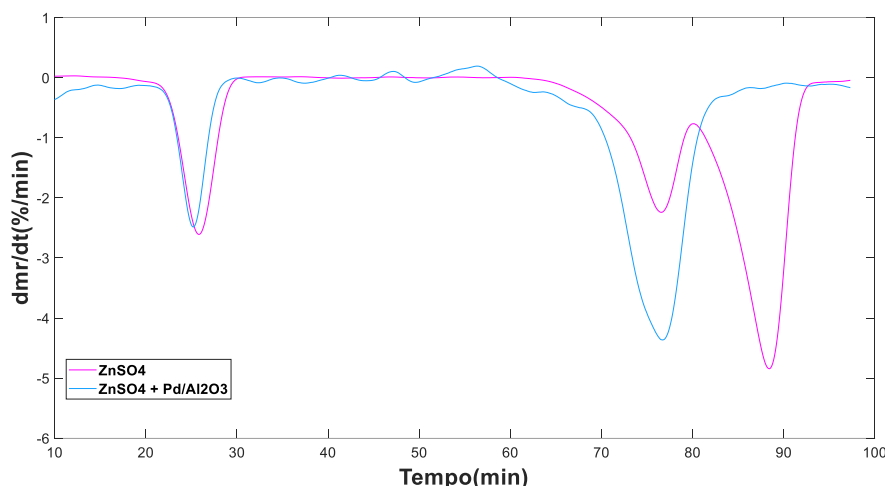


Figura 61. 1ª derivada dos dados obtidos da decomposição do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em comparação ao $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro.

Os dados da decomposição do sulfato na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram inseridos na rotina do Matlab do mesmo modo que os dados da reação na ausência do agente. Os resultados obtidos estão na Tabela 6, abaixo.

Tabela 6. Parâmetros cinéticos da reação de decomposição do sulfato de zinco na presença de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Reação	Espaçamento	R^2	n aparente	E_a (kJ/mol)	Erro (%)	Tr	ϕ
Sulfato de Zn+ $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,1	0,9968	1,6956	204,1810	0,1413	22,522	10,0083

Além da mudança de mecanismo da reação, houve uma alteração na energia necessária para realizar a conversão do sulfato em óxido. Houve uma diminuição do valor da energia de ativação para 204,18 kJ/mol. A ordem da reação aparente foi de 1,6956.

Nesta reação, aparentemente, ocorre apenas uma barreira energética para a conversão do sulfato de zinco em seu respectivo óxido. Tal fato pode se configurar em uma vantagem em termos de processo químico, pois avalia-se um menor gasto energético para a obtenção do óxido. Além disso, o ajuste sigmoidal feito para a análise deste agente também se mostrou favorável, uma vez que os dados de conversão experimental e calculado exibiram dados semelhantes configurando um R^2 de 0,968, como pode ser visualizado na Figura 62 e Figura 63.

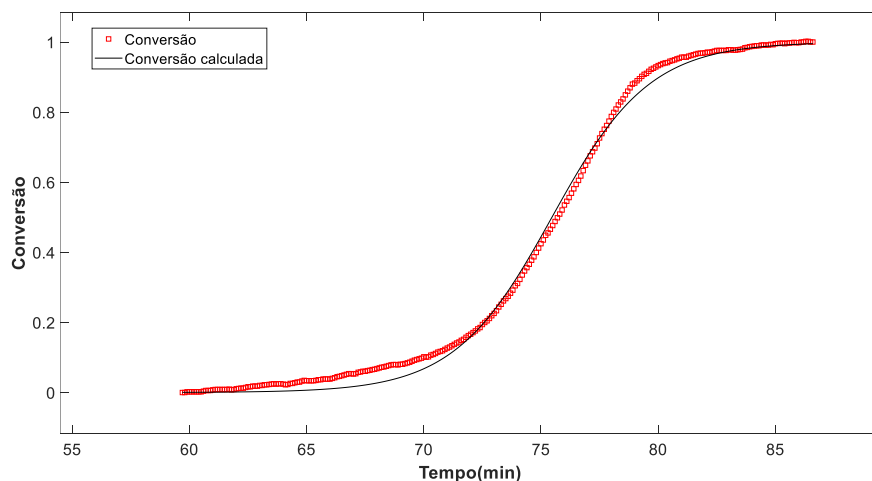


Figura 62. Conversão versus tempo referente aos dados da análise térmica do ZnSO_4 na presença de $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$.

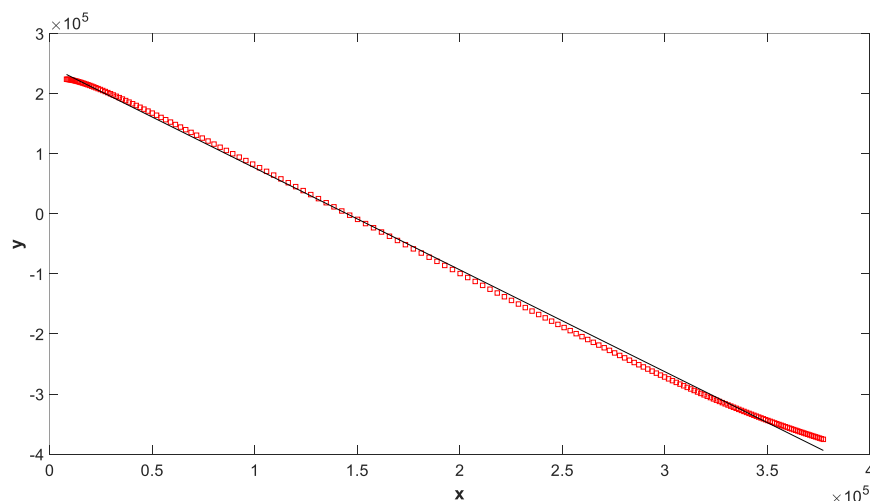


Figura 63. Linearização dos dados de conversão da decomposição térmica do ZnSO_4 na presença de $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$.

Os resultados obtidos da decomposição do sulfato de zinco na presença de $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ revelaram uma mudança no mecanismo da reação. Esta mudança se mostrou favorável, pois indicou a formação do produto por meio de uma barreira energética menor. O ajuste da função sigmoide também foi eficiente conferindo valores aceitáveis de R^2 .

6.5.3. Sulfato de Zinco na presença dos agentes a base de Céria: CeO_2 e Ce/Zn

Os procedimentos feitos para a reação na presença de $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ foram repetidos para os agentes a base de Ce. A Figura 64 e Figura 65 apresentam a variação mássica da decomposição do sulfato na presença de CeO_2 e Ce/Zn , respectivamente e a Figura 66 e Figura 67 ilustram a 1ª derivada para a decomposição na presença destes agentes.

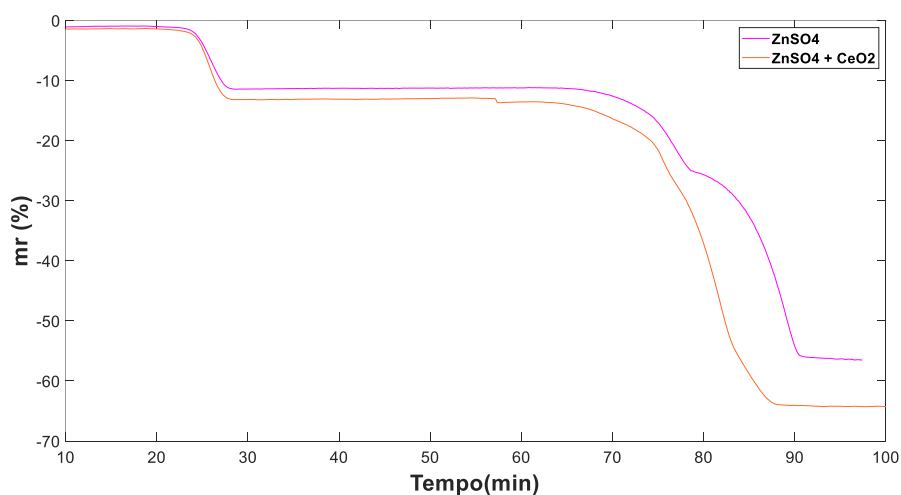


Figura 64. Variação mássica da decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de CeO_2 em função do tempo.

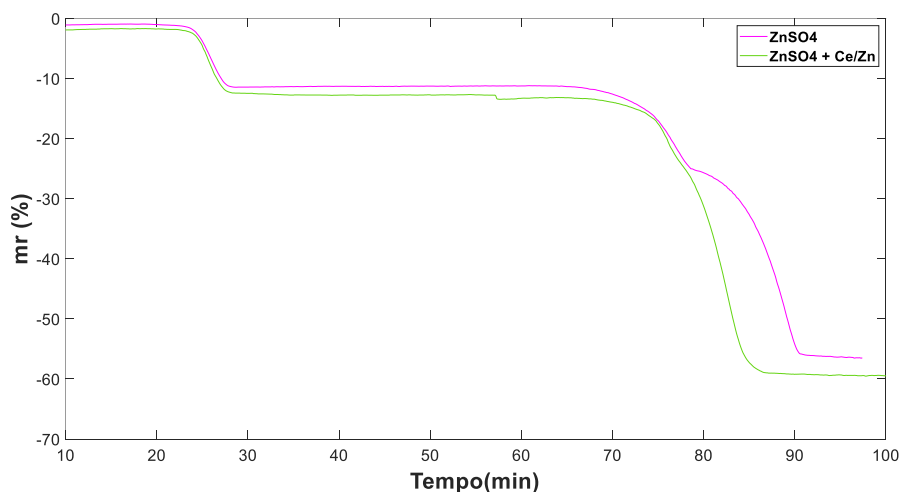


Figura 65. Variação mássica da decomposição térmica do $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de Ce/Zn em função do tempo.

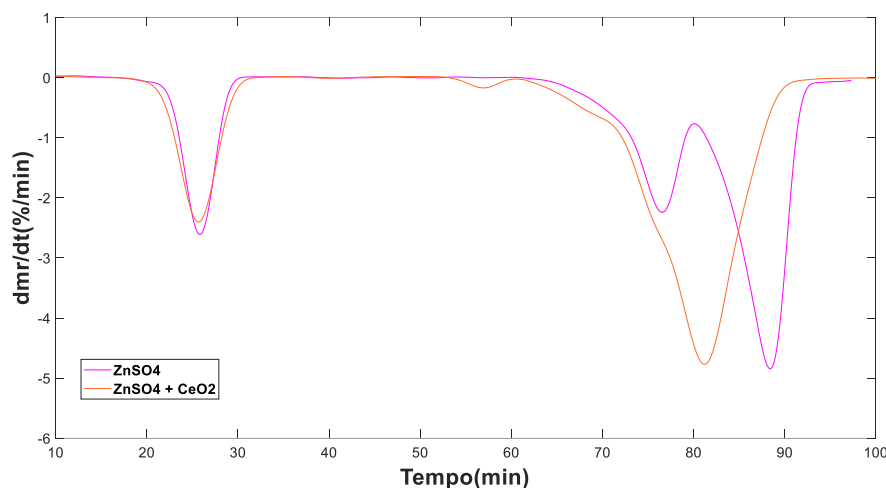


Figura 66. 1ª derivada dos dados obtidos da decomposição do $ZnSO_4 \cdot H_2O$ na presença de CeO_2 em comparação ao $ZnSO_4 \cdot H_2O$ puro.

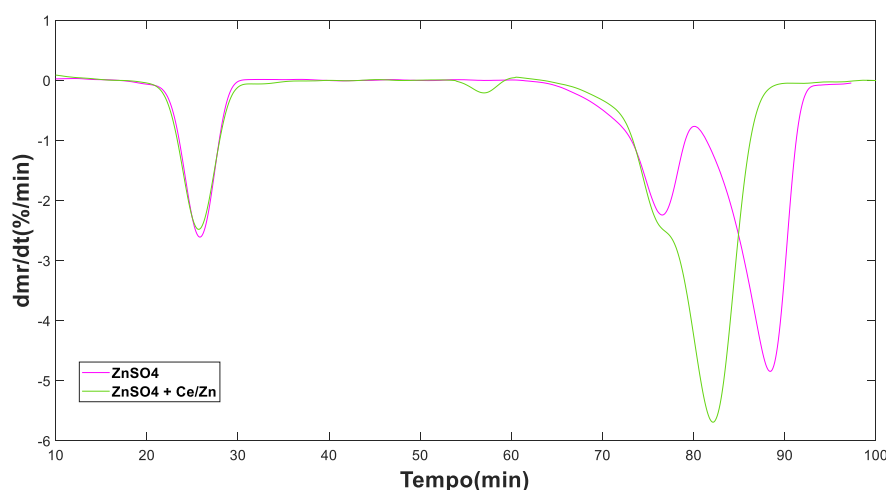


Figura 67. 1ª derivada dos dados obtidos da decomposição do $ZnSO_4 \cdot H_2O$ na presença de Ce/Zn em comparação ao $ZnSO_4 \cdot H_2O$ puro.

Na presença dos agentes a base de Ce nota-se um comportamento cinético similar entre CeO_2 e Ce/Zn , porém distinto do comportamento exposto pelo agente Pd/Al_2O_3 . Os agentes a base de Ce encontram-se em uma situação de comportamento intermediário, tendo em vista do que foi observado para o caso envolvendo o agente Pd/Al_2O_3 e o sulfato de zinco na ausência dos agentes. O efeito causado pelos materiais a base de Ce é melhor observado através da análise da 1ª derivada. Na Figura 66 e Figura 67 é possível visualizar a presença de duas regiões de mínimo na faixa de tempo entre 70 e 95 minutos. No entanto, a primeira região

mostra-se menos acentuada em comparação a 1ª derivada dos dados referentes a decomposição do sulfato puro.

Portanto, sugere-se que houve uma mudança no mecanismo da reação, porém não se pode afirmar, de forma categórica, a ausência de formação de componente intermediário durante a decomposição do sulfato para a formação do óxido. A partir disso foi feita a seleção dos dados da 1ª derivada para a realização do ajuste da equação diferencial na função sigmóide e, conseqüentemente, a obtenção dos parâmetros cinéticos de cada reação na presença destes agentes.

Visto que a região de transição se apresentou menos acentuada na presença dos agentes a base de céria, foram feitas simulações testando as duas regiões C1 (formação do oxissulfato) e C2 (formação do óxido) separadas e unificadas como uma única região para avaliar qual simulação apresenta a resposta mais satisfatória. As simulações destes testes serão descritas nos subtópicos a seguir.

6.5.3.1. Considerando as regiões C1 e C2 separadas

Para o agente Ce/Zn, os dados referentes das regiões de mínimo da 1ª derivada foram separados em duas regiões (C1 e C2), assim como foi feito na análise cinética do sulfato de zinco na ausência dos agentes. A Tabela 7 exibe os parâmetros cinéticos obtidos desta análise.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos da reação de decomposição do sulfato de zinco na presença de Ce/Zn.

Reação	Espaçamento	Região	R ²	n aparente	Ea (kJ/mol)	Erro (%)	Tr	φ
Sulfato de Zn+ Ce/Zn	0,1	C1	0,9758	1,8156	337,6746	0,2837	23,2925	9,9965
		C2	0,9989	1,763	434,4089	0,0198	21,0221	10,0275

A partir dos ajustes dos dados de cada região na função sigmoidal e da obtenção dos parâmetros cinéticos, concluiu-se que a divisão dos dados em duas regiões não se mostrou favorável, uma vez que as energias de ativação calculadas nesta situação foram maiores do que em comparação a energia calculada na análise cinética do sulfato de zinco puro. Isto é, os resultados deste teste foram inconsistentes, pois apresentaram valores acima da análise feita com os dados sulfato de zinco puro.

Na Figura 68, Figura 69, Figura 70 e Figura 71 têm-se a conversão e linearização dos dados da região C1 e C2, respectivamente

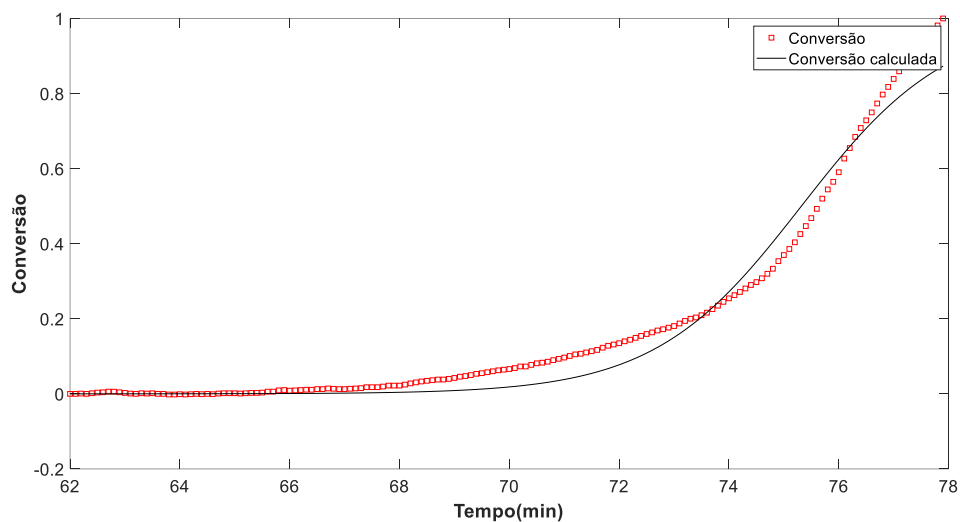


Figura 68. Conversão versus tempo da região C1 referente aos dados da análise térmica do ZnSO_4 na presença de Ce/Zn.

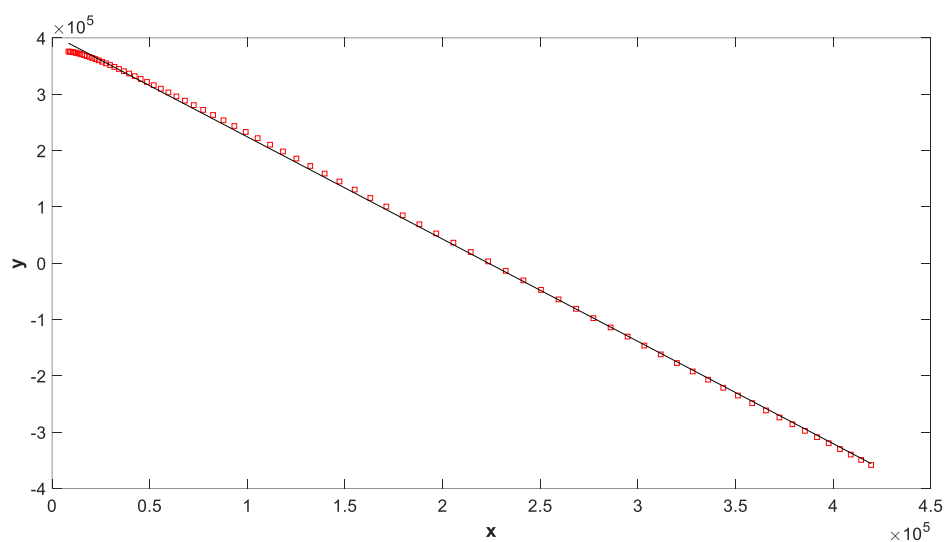


Figura 69. Linearização dos dados de conversão da região C1 referente a decomposição térmica do ZnSO_4 na presença de Ce/Zn

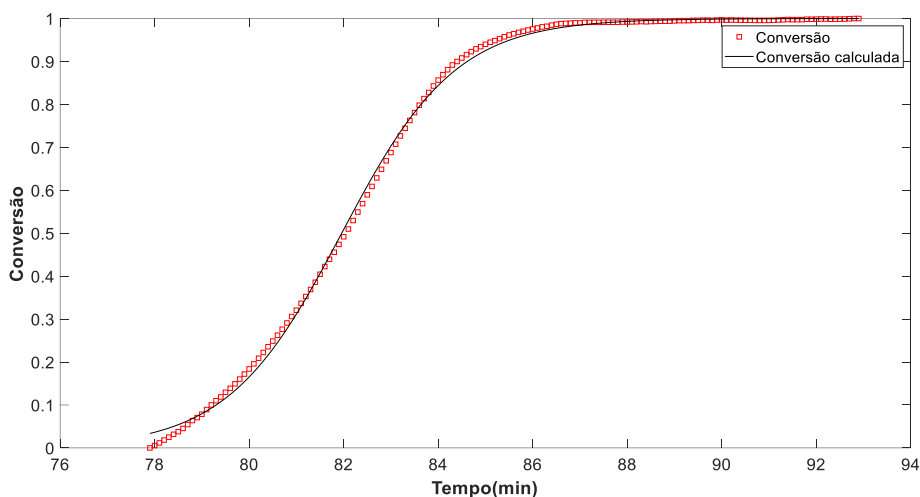


Figura 70. Conversão versus tempo da região C2 referente aos dados da análise térmica do ZnSO_4 na presença de Ce/Zn.

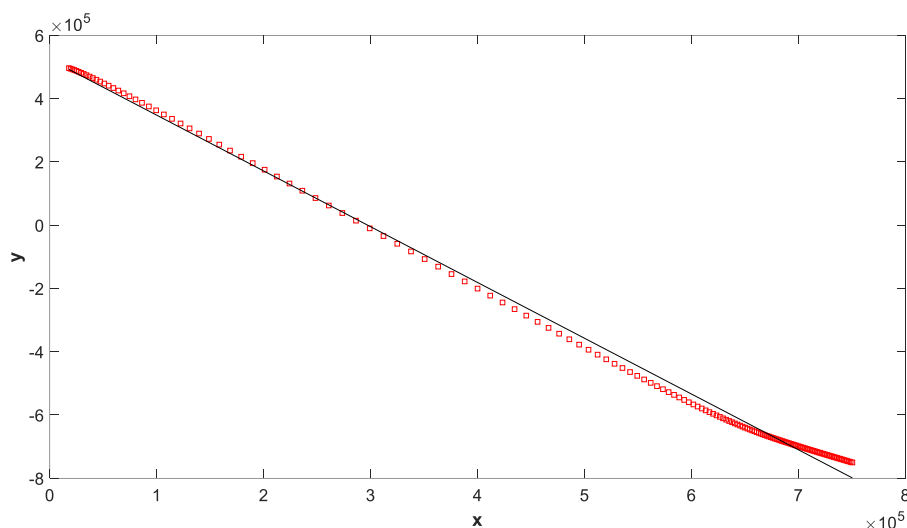


Figura 71. Linearização dos dados de conversão da região C2 referente a decomposição térmica do ZnSO_4 na presença de Ce/Zn.

Visto que o resultado obtido pela análise cinética dos dados da decomposição do sulfato na presença de Ce/Zn apresentou alguns parâmetros inconsistentes, foi feito um estudo mais aprofundado sobre o ocorrido.

O agente à base de Ce indica, pelo gráfico da primeira derivada, a presença de uma região de transição, porém, que não se apresenta bem definida como no caso da decomposição do sulfato na ausência dos agentes. Esta percepção foi um fator importante para levar em consideração o estudo dos dados da região C1 e C2 como uma única região, como foi feito no caso do agente $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

6.5.3.2. Considerando as regiões C1 e C2 juntas

Logo, todos os dados entre as duas regiões de mínimo da 1ª derivada foram considerados para o ajuste na função sigmóide e para a determinação dos parâmetros cinéticos. A Tabela 8 apresenta os resultados de cada reação na presença dos aditivos base de Ce.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos da reação de decomposição do sulfato de zinco na presença dos aditivos a base de Ce.

Reação	Espaçamento	R ²	n	Ea	Erro (%)	Tr	φ
Sulfato de Zn+ CeO ₂	0,1	0,9967	1,6574	172,9830	0,1834	22,0094	10,016
Sulfato de Zn+ Ce/Zn	0,1	0,9948	1,6947	227,8538	0,2809	21,8114	10,018

De acordo com a Figura 72 e Figura 73 sabe-se o ajuste dos dados na função sigmoidal apresentou um bom resultado visto que o R² avaliou valores de 0,9967 e 0,9948 para CeO₂ e Ce/Zn, respectivamente e os valores das energias de ativação calculados apresentaram-se mais coerentes nos valores de 172,98kJ/mol e 227,85 kJ/mol para CeO₂ e Ce/Zn, respectivamente. Em comparação a energia necessária para a formação do óxido de zinco a partir do sulfato de zinco puro, percebe-se que na presença dos agentes CeO₂ e Ce/Zn exige-se uma menor energia para a formação do óxido.

Sugere-se que a presença dos agentes a base de Ce fez com que as reações do processo de decomposição do sulfato ocorressem simultaneamente, ou seja a conversão do sulfato em oxissulfato e oxissulfato em óxido ocorressem ao mesmo tempo, levando a uma transição tênue que não apresenta precisão para avaliação das reações separadamente.

Portanto, os agentes a base de Ce apresentam uma situação intermediária, cujo mecanismo não corresponde ao mecanismo do sulfato de zinco na ausência de agente, e não se apresenta como o Pd/Al₂O₃, mas apresenta um novo mecanismo no qual as reações do processo apontam para uma situação diferente. Os resultados obtidos da separação dos dados do sulfato com o agente Ce/Zn apresentaram um bom ajuste, no entanto as energias calculadas não estão favoráveis. Sendo assim, a seleção de todos os dados mostrou-se mais vantajoso e condizente.

Em geral, a presença de agentes na reação indicou uma facilitação do processo e o ajuste com a função sigmoidal se mostrou eficiente em todos os casos.

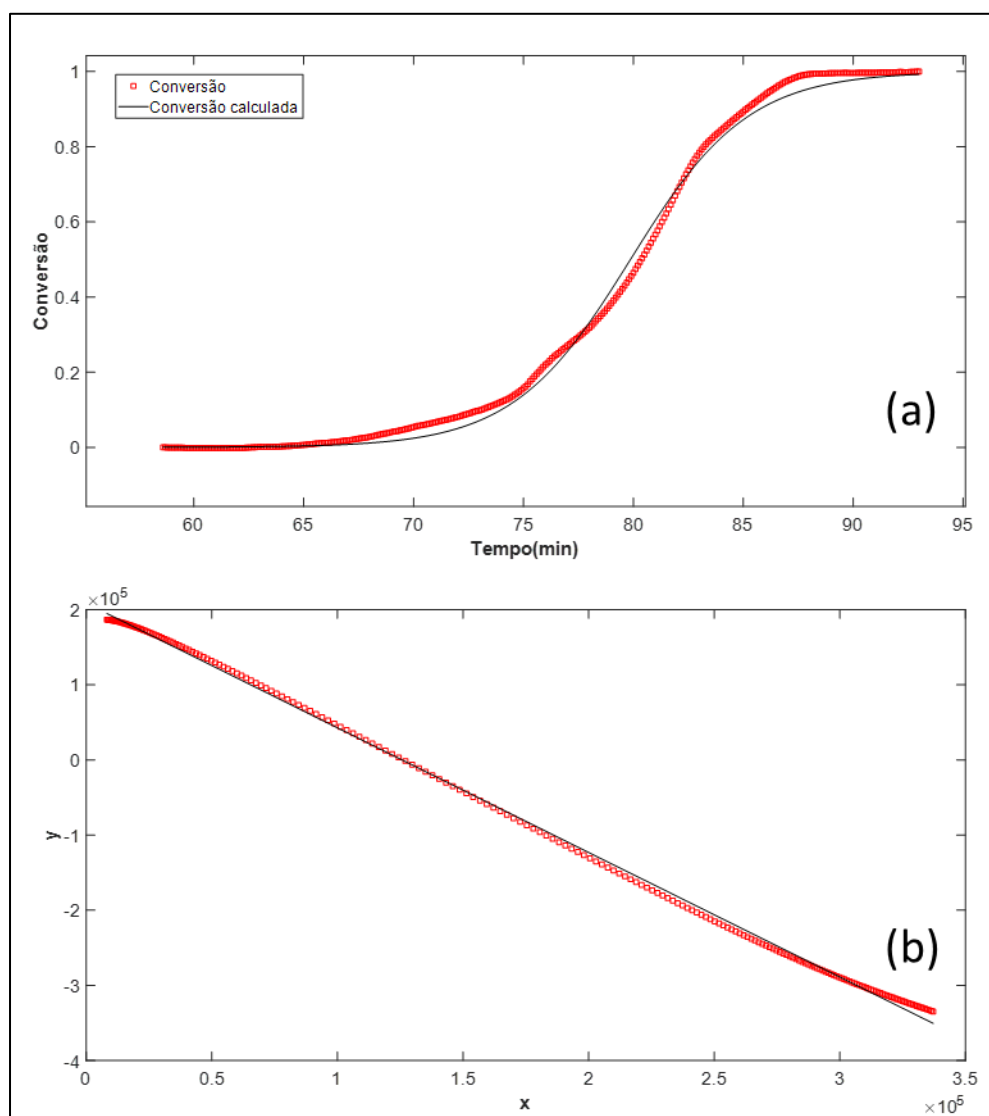


Figura 72. Conversão versus tempo referente aos dados da análise térmica do ZnSO_4 na presença de CeO_2 . (b) Linearização destes dados de conversão.

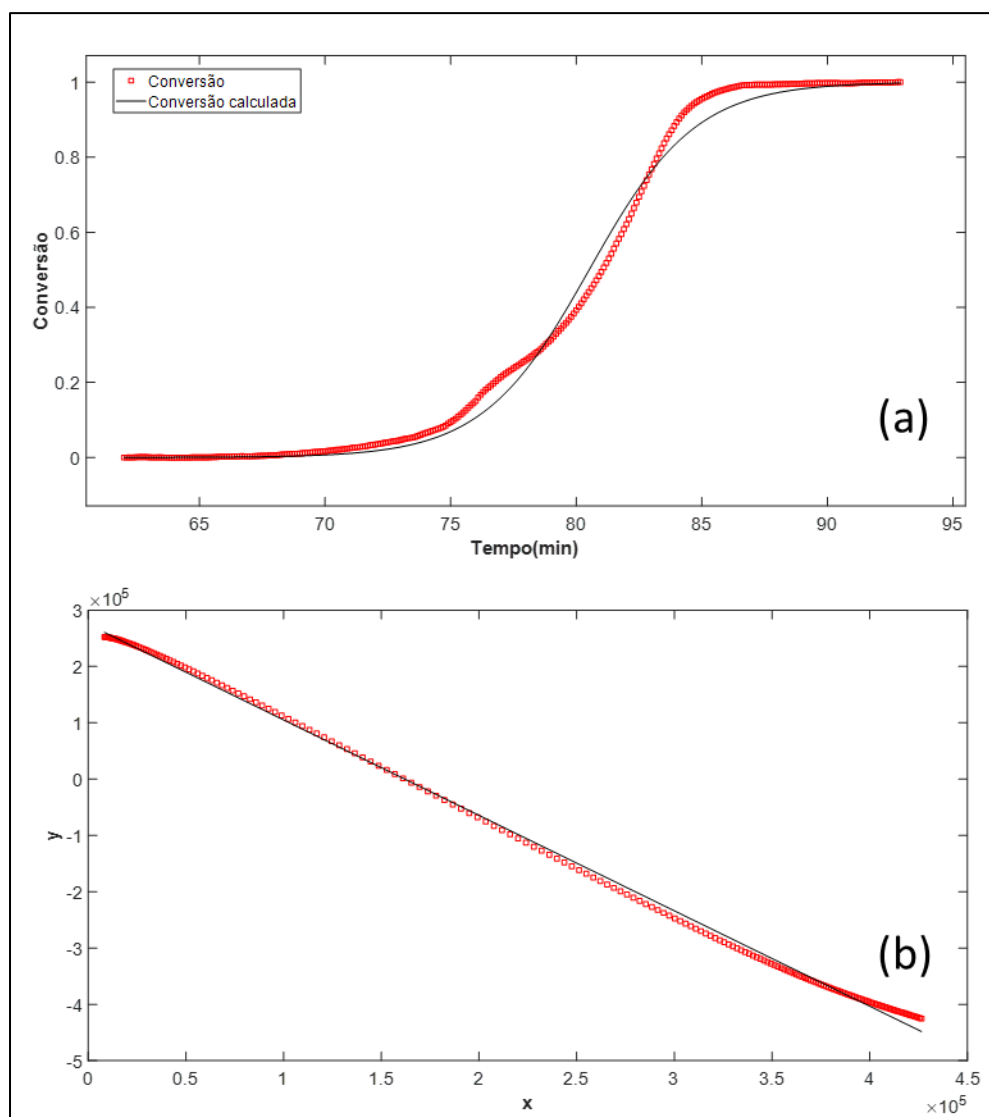


Figura 73. (a) Conversão versus tempo referente aos dados da análise térmica do ZnSO₄ na presença de Ce/Zn. (b) Linearização destes dados de conversão.

Em linhas gerais, fica evidente que existem duas etapas na decomposição do sulfato de zinco, onde a primeira é mais curta no caso dos materiais a base de Ce. Logo, é possível que o intermediário esteja sendo formado e que a segunda etapa esteja proporcionando um certo favorecimento da transformação deste intermediário no óxido de forma mais rápida. Além disso, é possível que esteja ocorrendo um estabelecimento de condições onde a conversão direta passe a ocorrer em temperaturas mais baixas que as praticadas para o sulfato de zinco puro.

7. Conclusão

Uma apreciação termodinâmica e respectiva análise térmica do processo de degradação do sulfato de zinco monohidratado em função da temperatura foram conduzidas neste trabalho. Os sistemas de decomposição térmica, redutora e na presença de agentes modificadores de mecanismo de reação foram avaliados, permitindo a identificação de processos em duas etapas, para sulfato puro e na presença de agentes a base de Ce, assim como conversões diretas, quando submetido ao contato com o agente de Pd/Al₂O₃. A termodinâmica foi revisitada a fim de discutir a possibilidade, ou não, de formação de produtos intermediários.

Em termos específicos, notou-se que a formação de um composto entre o sulfato e o óxido de zinco é preferencial em temperaturas abaixo de 800 °C. Para temperaturas mais elevadas o comportamento teórico do sistema tende a favorecer a conversão direta. Verificou-se que as constantes de equilíbrio de 10^{-3} são obtidas, respectivamente para as reações sulfato-oxissulfato, oxissulfato-óxido e sulfato-óxido a 460, 840 e 720°C. Foi observado também que a presença de enxofre elementar no sistema tende a diminuir a temperatura de plena formação do ZnO com a concomitante formação de óxidos de enxofre, principalmente SO₂, em pelo menos 600°C.

- Foi possível constatar que a decomposição térmica do sulfato de zinco ocorre claramente em duas etapas, onde a termodinâmica oferece suporte. Em termos de balanço de massa a primeira etapa, formando ZnO.2ZnSO₄, possui uma perda teórica de 24,90% e no experimento verificou-se que uma perda de até 25,00% no primeiro evento de perda de massa após a evolução de água. Na sequência, nota-se uma nova perda alcançando um total de 55,00%, previsto em teoria para 54,64%. Tais informações são um importante indicativo do mecanismo deste processo. O estudo cinético para cada etapa indica uma energia de ativação de 237,46 kJ.mol⁻¹ e 368,05 kJ.mol⁻¹ e uma ordem de reação aparente de 1,76 e 1,80, respectivamente.
- No que tange a decomposição redutora, verificou-se uma sutil redução da temperatura de transformação. À extensão da mesma, acredita-se que tenha se

limitado a volatilização e respectiva remoção de parte do agente redutor. Foram observados valores de perda de massa (58,69% e 62,74%) consistentes com a previsão teórica (60%) o que, por sua vez, indica que não deve ter sido formado zinco metálico, uma vez que este possui uma elevada pressão de vapor e também tenderia a ser removido da fração condensada do sistema. Não foi possível realizar análise cinética deste sistema reacional, visto que o modelo de trabalho escolhido é limitado a sistemas de decomposição/degradação simples.

- No que diz respeito à caracterização dos produtos da decomposição térmica e redutora, verificou-se clara presença de Zn e O, assim como constatou-se a formação de ZnO, via DRX. Além disso, ficou evidente a remoção de enxofre e perda da banda de ligação associada com o sulfato, por meio de MEV/EDS e FTIR. Não foi possível constatar grandes variações morfológicas e químicas entre os produtos da decomposição térmica e da correspondente redutora. Os teores de enxofre encontravam-se, em média, abaixo de 0,25 e 0,15%, respectivamente.

- Para análises na presença dos aditivos escolhidos foram identificados comportamentos distintos. Verificou-se que o sistema de decomposição na presença de Pd-Al₂O₃ tende a ocorrer de forma direta, partindo do sulfato e indo para o óxido sem necessariamente passar por um intermediário que se estabiliza quimicamente no ambiente de reação. Por outro lado, observa-se claramente que na presença de agentes a base de Ce o sistema possui dois eventos de perda de massa sequenciais. Todavia, sugere-se que estes ocorrem em temperaturas evidentemente distintas daquelas observadas no ZnSO₄ puro. Em termos de perda de massa, os resultados indicam que a transformação é finalizada em temperaturas menores e que estas ocorrem em níveis de conversão apropriados. No que tange à cinética, a barreira energética para o sistema com Pd-Al₂O₃ foi calculada no valor de 204,18 kJ.mol⁻¹, com ordem de reação aparente de 1,70. Para os aditivos a base de Ce, observou-se o seguinte:

- CeO₂: energia de ativação no valor de 172 kJ.mol⁻¹ e ordem de reação aparente de 1,66.
- Ce/Zn: energia de ativação no valor de 227,85 kJ.mol⁻¹ e ordem de reação aparente de 1,69.

Por fim, conclui-se que a presença destes agentes na decomposição térmica do sulfato de zinco modifica, de certo modo, o mecanismo da reação. Portanto, é

interessante salientar a importância da implementação de um estudo específico sobre agentes modificadores de mecanismo que contribuam positivamente para a decomposição de sulfatos. Desta forma, novos métodos e estudos poderão ser desenvolvidos para a introdução destes processos em ciclos termoquímicos de quebra da molécula da água, e, conseqüentemente contribuir futuramente para a geração de energia de forma limpa e renovável.

8. Sugestão para trabalhos futuros

- Apreciar o processo de decomposição térmica em reatores de batelada onde não ocorre remoção do enxofre volatilizado assim como estudar processos envolvendo redutores com baixa pressão de vapor na faixa de temperaturas consideradas (exemplo carbono). Além disso, sugere-se considerar o sistema de decomposição redutora na presença de hidrogênio, visto que o produto deste é $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.
- Caracterizar os produtos intermediários dos processos de decomposição térmica na presença, ou não, de agentes modificadores de mecanismo de reação. Tal iniciativa tem por objetivo averiguar na prática a formação / decomposição, ou não, de produtos intermediários no processo de transformação do sulfato de zinco.
- Caracterizar os agentes empregados antes e após o processo de decomposição a fim investigar possíveis alterações na sua natureza química e / ou morfológica destes ao longo do processo assim como modificações na seletividade dos processos de decomposição estudados.
- Apreciar a cinética de reação por meio de modelos e abordagens matemáticas que permitam avaliar o comportamento térmico do sistema de decomposição redutora assim como os sistemas de decomposição térmica na presença ou não de aditivos.
- Aprofundar o estudo termodinâmico, considerando o efeito do excesso de agentes redutores sobre a seletividade do sistema reacional. O mesmo deve ser acompanhado por uma respectiva análise termogravimétrica a fim de avaliar o efeito cinético desta variável.
- Estudar o efeito da fração mássica de agentes de forma correlata ao sugerido para o excesso de agente redutor, apreciando assim consequências desta variação sobre a cinética de formação do ZnO .

9. Referências bibliográficas

- [1] E. S. Hanley, J. P. Deane, and B. P. Ó. Gallachóir, “The role of hydrogen in low carbon energy futures—A review of existing perspectives,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 3027–3045, 2018.
- [2] J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, and O. M. Popoola, “Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 29, pp. 15072–15086, 2019.
- [3] G. Liu, Y. Sheng, J. W. Ager, M. Kraft, and R. Xu, “Research Advances towards Large-Scale Solar Hydrogen Production from Water,” *EnergyChem*, p. 100014, 2019.
- [4] G. Sasikumar, A. Muthumeenal, S. S. Pethaiah, N. Nachiappan, and R. Balaji, “Aqueous methanol eletrolysis using proton conducting membrane for hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 21, pp. 5905–5910, 2008.
- [5] B. Wang, Y. Peng, and S. Yao, “Oxidative reforming of n-heptane in gliding arc plasma reformer for hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 41, pp. 22831–22840, 2019.
- [6] A. Chen, C. Liu, Y. Liu, and L. Zhang, “Uranium thermochemical cycle used for hydrogen production,” *Nucl. Eng. Technol.*, vol. 51, no. 1, pp. 214–220, 2019.
- [7] A. Hakki, Y. AlSalka, C. B. Mendive, J. Ubogui, P. C. dos Santos Claro, and D. Bahnemann, “Hydrogen Production by Heterogeneous Photocatalysis,” K. B. T.-E. of I. C. Wandelt, Ed. Oxford: Elsevier, 2018, pp. 413–419.
- [8] G. Colón, “Towards the hydrogen production by photocatalysis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 518, pp. 48–59, 2016.
- [9] R. J. Gillis, K. Al-Ali, and W. H. Green, “Thermochemical production of hydrogen from hydrogen sulfide with iodine thermochemical cycles,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 29, pp. 12939–12947, 2018.
- [10] J. H. Norman, K. J. Mysels, R. Sharp, and D. Williamson, “Studies of the sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle,” *Int. J. Hydrogen*

- Energy*, vol. 7, no. 7, pp. 545–556, 1982.
- [11] R. Bhosale, A. Kumar, F. AlMomani, and R. B. Gupta, “Solar thermochemical ZnO/ZnSO₄ water splitting cycle for hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 37, pp. 23474–23483, 2017.
 - [12] S. E. Hosseini, A. M. Andwari, M. A. Wahid, and G. Bagheri, “A review on green energy potentials in Iran,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 533–545, 2013.
 - [13] S. E. Hosseini, M. A. Wahid, and N. Aghili, “The scenario of greenhouse gases reduction in Malaysia,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 28, no. December 1997, pp. 400–409, 2013.
 - [14] Ipcc 2007, *Climate Change 2007: impacts, adaptation and vulnerability: contribution of Working Group II to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel*. 2007.
 - [15] N. Z. Muradov and T. N. Veziroğlu, “‘Green’ path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 23, pp. 6804–6839, 2008.
 - [16] M. Z. Jacobson, “Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 148–173, 2009.
 - [17] J. Morris, “Bury or Burn North America MSW? LCAs Provide Answers for Climate Impacts & Carbon Neutral Power Potential,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 20, pp. 7944–7949, Oct. 2010.
 - [18] H. Balat and E. Kırtay, “Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 14, pp. 7416–7426, 2010.
 - [19] R. C. Saxena, D. Seal, S. Kumar, and H. B. Goyal, “Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 7, pp. 1909–1927, 2008.
 - [20] I. K. Kapdan and F. Kargi, “Bio-hydrogen production from waste materials,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 38, no. 5, pp. 569–582, 2006.
 - [21] R. Chaubey, S. Sahu, O. O. James, and S. Maity, “A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, pp. 443–462, 2013.
 - [22] S. E. Hosseini and M. A. Wahid, “Hydrogen production from renewable and

- sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 850–866, 2016.
- [23] B. Rohland, J. Nitsch, and H. Wendt, “Hydrogen and fuel cells — the clean energy system,” *J. Power Sources*, vol. 37, no. 1, pp. 271–277, 1992.
- [24] J. X. W. Hay, T. Y. Wu, J. C. Juan, and J. Md. Jahim, “Biohydrogen production through photo fermentation or dark fermentation using waste as a substrate: Overview, economics, and future prospects of hydrogen usage,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 7, no. 3, pp. 334–352, May 2013.
- [25] J. E. Funk, “Thermochemical hydrogen production: past and present,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 3, pp. 185–190, 2001.
- [26] J. E. Funk and R. M. Reinstrom, “System study of hydrogen generation by thermal energy,” United States, 1964.
- [27] S. Abanades, P. Charvin, G. Flamant, and P. Neveu, “Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy,” *Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 2805–2822, 2006.
- [28] R. G. Hickman, O. H. Krikorian, and W. J. Ramsey, “Thermochemical Hydrogen Production Research at Lawrence Livermore Laboratory BT - Hydrogen Energy: Part A,” T. N. Veziroğlu, Ed. Boston, MA: Springer US, 1975, pp. 483–498.
- [29] R. Perret, “Solar Thermochemical Hydrogen Production Research (STCH) Thermochemical Cycle Selection and Investment Priority,” *Sandia Rep.*, no. May, pp. 1–117, 2011.
- [30] Z. Ying, Y. Zhang, X. Zheng, B. Dou, and G. Cui, “Simulation study on the microscopic characteristics of electrochemical Bunsen reaction in the sulfur–iodine cycle for renewable hydrogen production,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 152, pp. 437–444, 2019.
- [31] D. O’Keefe *et al.*, “Preliminary results from bench-scale testing of a sulfur–iodine thermochemical water-splitting cycle,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 7, no. 5, pp. 381–392, 1982.
- [32] J. H. Norman, J. L. Russell Jr, T. P. I. I. John, K. H. McCorkle, T. S. Roemer, and R. Sharp, “Process for the thermochemical production of hydrogen.” Google Patents, 16-May-1978.
- [33] B. J. Lee, H. Cheon NO, H. Joon Yoon, S. Jun Kim, and E. Soo Kim, “An

- optimal operating window for the Bunsen process in the I–S thermochemical cycle,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 2200–2210, 2008.
- [34] T. Pregger, D. Graf, W. Krewitt, C. Sattler, M. Roeb, and S. Möller, “Prospects of solar thermal hydrogen production processes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 10, pp. 4256–4267, 2009.
- [35] J. Straszko, M. Olszak-Humienik, and J. Mozejko, “Kinetics of thermal decomposition of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,” *Inz. Chem. i Proces.*, vol. 17, no. 3, pp. 517–528, 1996.
- [36] G. K. Çılgı and H. Cetişli, “Thermal decomposition kinetics of aluminum sulfate hydrate,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 98, no. 3, pp. 855–861, 2009.
- [37] E. Tomaszewicz and M. Kotfica, “Mechanism and kinetics of thermal decomposition of nickel(II) sulfate(VI) hexahydrate,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 77, no. 1, pp. 25–31, 2004.
- [38] L. Cheng *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.
- [39] H. Tagawa and H. Saijo, “Kinetics of the thermal decomposition of some transition metal sulfates,” *Thermochim. Acta*, vol. 91, no. C, pp. 67–77, 1985.
- [40] T. R. Ingraham and H. H. Kellogg, “Thermodynamic Properties of Zinc Sulfate, Zinc Basic Sulfate, and the System Zn–S–O,” *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 227, no. December, pp. 1419–1426, 1963.
- [41] T. . R. Ingraham and P. Marier, “Kinetics of the thermal decomposition of ZnSO_4 and $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$,” *Can. Metall. Q.*, vol. 6, no. 3, pp. 249–261, 1967.
- [42] M. N. Scheidema and P. Taskinen, “Decomposition Thermodynamics of Magnesium Sulfate,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 16, pp. 9550–9556, Aug. 2011.
- [43] R. Souza, R. Navarro, A. V. Grillo, and E. Brocchi, “Potassium alum thermal decomposition study under non-reductive and reductive conditions,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 745–751, 2018.
- [44] J. Plewa and J. Steindor, “Investigation of Basic Zinc Sulfate Thermal Decomposition,” vol. 137, pp. 281–291, 1989.
- [45] O. Soto-Díaz, R. E. Orozco-Mena, M. Román-Aguirre, H. Romero-Paredes, A. A. Camacho-Dávila, and V. H. Ramos-Sánchez, “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. Hydrogen Energy*, pp. 6–11, 2018.
- [46] R. V. Siriwardane, J. A. Poston, E. P. Fisher, M. S. Shen, and A. L. Miltz, “Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 152, no. 3, pp. 219–236, 1999.
- [47] L. Wang *et al.*, “SO₃ decomposition over CuO–CeO₂ based catalysts in the sulfur–iodine cycle for hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 32, pp. 14876–14884, 2018.
- [48] K. Kondamudi and S. Upadhyayula, “Kinetic studies of sulfuric acid decomposition over Al-Fe 2O₃ catalyst in the sulfur-iodine cycle for hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 3586–3594, 2012.
- [49] V. Barbarossa, S. Brutti, M. Diamanti, S. Sau, and G. De Maria, “Catalytic thermal decomposition of sulphuric acid in sulphur–iodine cycle for hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 7, pp. 883–890, 2006.
- [50] T. Kawada, A. Ikematsu, T. Tajiri, S. Takeshima, and M. Machida, “Structure and SO₃ decomposition activity of CeVO₄/SiO₂ catalysts for solar thermochemical water splitting cycles,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 34, pp. 10726–10733, 2015.
- [51] R. F. Speyer, *Thermal Analysis of Materials*. 1994.
- [52] J. Vachuška and M. Vobořil, “Kinetic data computation from non-isothermal thermogravimetric curves of non-uniform heating rate,” *Thermochim. Acta*, vol. 2, no. 5, pp. 379–392, 1971.
- [53] P. . Verhulst, “Recherches mathématiques sur la loi d’accroissement de la population.,” *Nouv. mémoires l’Académie R. des Sci. B.-lett. Bruxelles*, vol. 18, pp. 14–54, 1845.
- [54] N. Gershenfeld, *The Nature of Mathematical Modeling*. Cambridge, UK, 1999.
- [55] P. Flowers, K. Theopold, and R. Langley, *Chemistry*, no. 9. OpenStax, 2017.
- [56] R. Kanagadurai, R. Durairajan, R. Sankar, G. Sivanesan, S. P. Elangovan, and R. Jayavel, “Nucleation kinetics, growth and characterization studies of

- a diamagnetic crystal-zinc sulphate heptahydrate (ZSHH),” *E-Journal Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 871–879, 2009.
- [57] G. Herzberg and B. L. Crawford, “Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.,” *J. Phys. Chem.*, vol. 50, no. 3, p. 288, Mar. 1946.
- [58] J. Saha and J. Podder, “Crystallization Of Zinc Sulphate Single Crystals And Its Structural, Thermal And Optical Characterization,” *J. Bangladesh Acad. Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 203–210, 1970.
- [59] S. Zandi, P. Kameli, H. Salamati, H. Ahmadvand, and M. Hakimi, “Microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a simple method,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, no. 17, pp. 3215–3218, 2011.
- [60] H. Y.-M., L. S.-Y., Z. S.-M., Y. R.-J., Z. G.-Y., and L. N, “Structural. optical. and magnetic studies of manganese-doped zinc oxide hierarchical microspheres by self-assembly of nanoparticles,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 100, pp. 111–113, 2012.
- [61] M. Khan, A. H. Naqvi, and M. Ahmad, “Comparative study of the cytotoxic and genotoxic potentials of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles,” *Toxicol. Reports*, vol. 2, pp. 765–774, 2015.

10. Apêndice

10.1. Código para geração dos dados e gráficos no MatLab

```
load dtgznsulfceo2t.txt
load dtgznsulfzncet.txt
load dtgznsulfpdt.txt
load dtgznsulft01.txt

%massa inicial de sulfato em cada caso:
m10=10;
m20=10;
m30=2.9;
m40=20;

% Calcula a perda de massa dos dados obtidos da análise
termogravimétrica
[dm1r,t1]=geradadosdmrt(dtgznsulfceo2t,m10/100);
[dm2r,t2]=geradadosdmrt(dtgznsulfzncet,m20/100);
[dm3r,t3]=geradadosdmrt(dtgznsulfpdt,m30/100);
[dm4r,t4]=geradadosdmrt(dtgznsulft01,m40/100);

% Calcula a primeira derivada dos dados de perda de massa
[dmrdt1,t1n]=calcdervdm2(t1,dm1r);
[dmrdt2,t2n]=calcdervdm2(t2,dm2r);
[dmrdt3,t3n]=calcdervdm2(t3,dm3r);
[dmrdt4,t4n]=calcdervdm2(t4,dm4r);

%temp = dados de temperatura e texp = dados de tempo
temp1=dtgznsulfceo2t(:,1);
texp1=dtgznsulfceo2t(:,2);
temp2=dtgznsulfzncet(:,1);
texp2=dtgznsulfzncet(:,2);
temp3=dtgznsulfpdt(:,1);
texp3=dtgznsulfpdt(:,2);
temp4=dtgznsulft01(:,1);
texp4=dtgznsulft01(:,2);

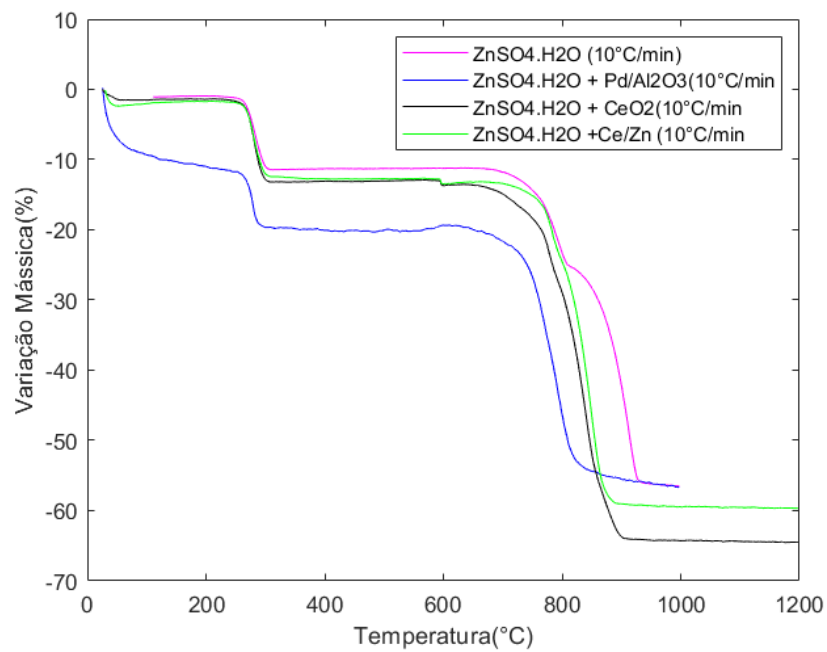
%função para suavizar os ruídos dos dados da primeira derivada
C1= smoothdata(dmrtdt1,'gaussian');
C2= smoothdata(dmrtdt2,'gaussian');
C3= smoothdata(dmrtdt3,'gaussian');
C4 = smoothdata(dmrtdt4,'gaussian');
```



```

figure(1)
plot(temp4,dm4r,'m',temp3,dm3r,'b',temp1,dm1r,'k',temp2,dm2r,'g
')
xlabel('Temperatura(°C)')
ylabel('Variação Mássica(%)')
legend('ZnSO4.H2O (10°C/min)', 'ZnSO4.H2O + Pd/Al2O3(10°C/min' +
Pd/Al2O3(10°C/min', 'ZnSO4.H2O + CeO2(10°C/min', 'ZnSO4.H2O +Ce/Zn
(10°C/min')

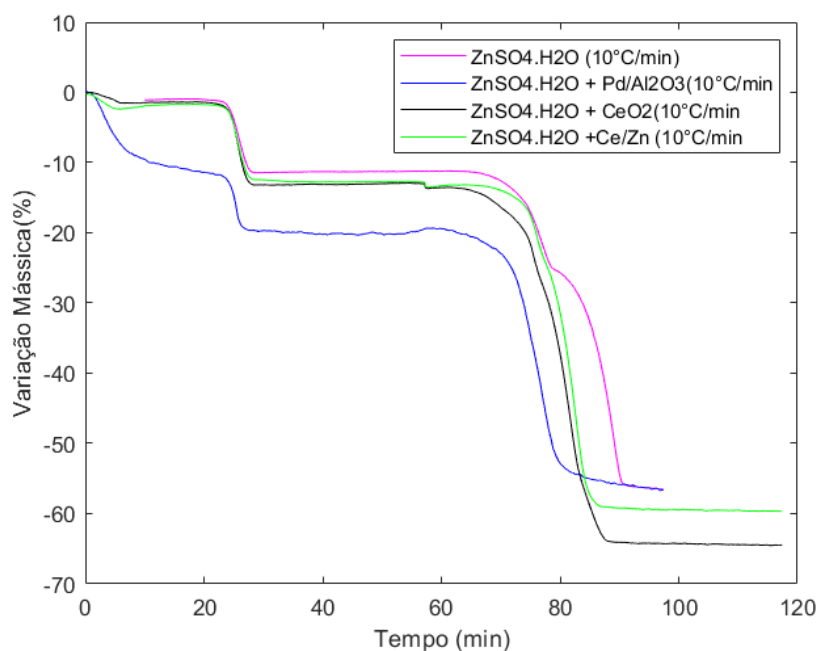
```



```

figure(2)
plot(t4,dm4r,'m',t3,dm3r,'b',t1,dm1r,'k',t2,dm2r,'g')
xlabel('Tempo (min)')
ylabel('Variação Mássica(%)')
legend('ZnSO4.H2O (10°C/min)', 'ZnSO4.H2O + Pd/Al2O3(10°C/min', 'ZnSO4.H2O + CeO2(10°C/min', 'ZnSO4.H2O + Ce/Zn (10°C/min')

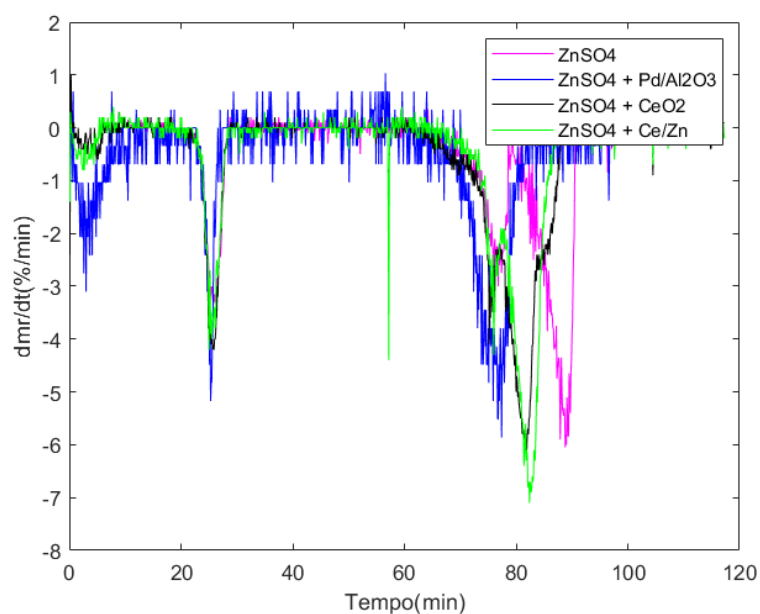
```



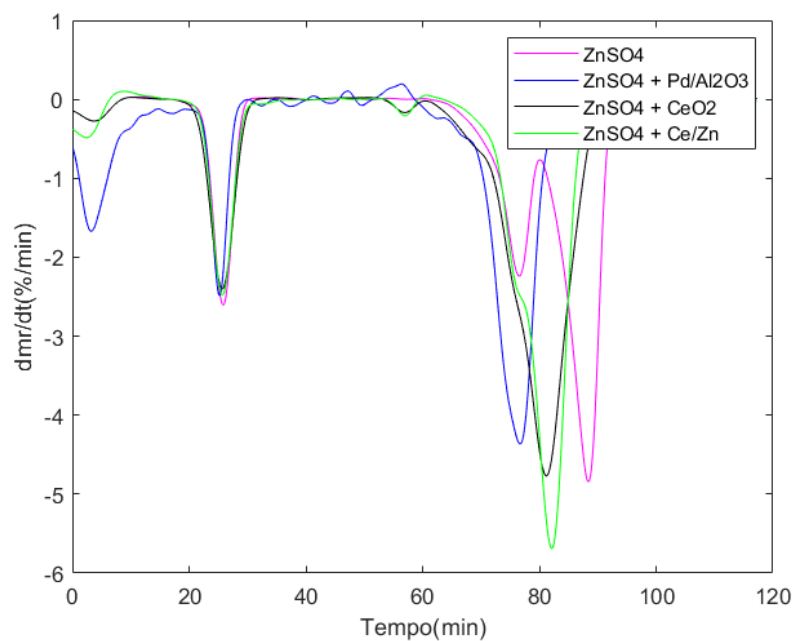
```

figure(3)
plot(t4n,dmr4t,'m',t3n,dmr3t,'b',t1n,dmr1t,'k',t2n,dmr2t,'g')
xlabel('Tempo(min)')
ylabel('dmr/dt(€/min)')
legend('ZnSO4', 'ZnSO4 + Pd/Al2O3', 'ZnSO4 + CeO2', 'ZnSO4 + Ce/Zn')

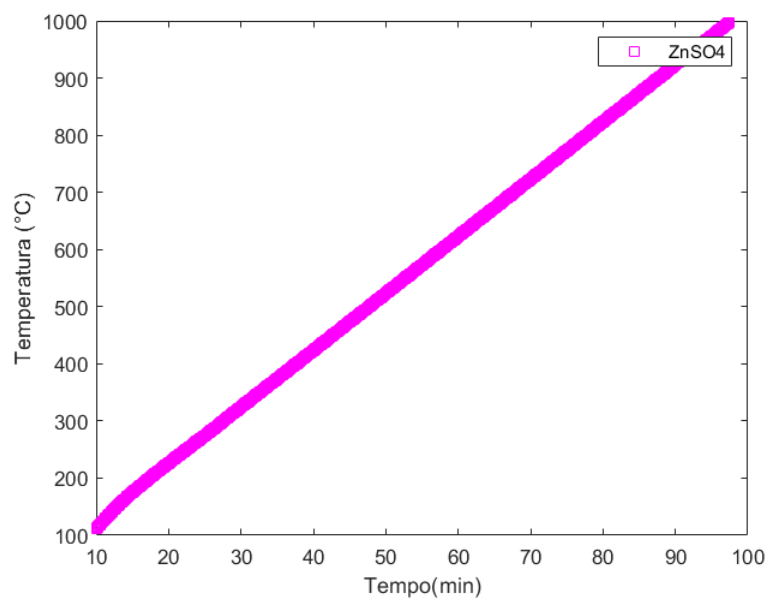
```



```
figure(4)
plot(t4n,C4,'m',t3n,C3,'b',t1n,C1,'k',t2n,C2,'g')
xlabel('Tempo(min)')
ylabel('dmr/dt(%/min)')
legend('ZnSO4','ZnSO4 + Pd/Al2O3','ZnSO4 + CeO2','ZnSO4 + Ce/Zn')
```



```
figure(5)
plot(texp4,temp4,'ms')
xlabel('Tempo(min)')
ylabel('Temperatura (°C)')
legend('ZnSO4')
```



```
function [dmdt,tn]=calcdervdm2(t,dm)
n=length(t);
nn=n-1;
h=0.1;
dmdt=zeros(nn,1);
tn=zeros(nn,1);
dm=diff(dm);
for k=1:nn
    tn(k)=t(k);
    dmdt(k)=dm(k)/h;
end
end

function [dmr,t]=geradadosdmrt(mdata,m0)
t=mdata(:,2);
dmr=mdata(:,3)./m0;
end
```

10.2. Código do ajuste dos dados de conversão na função sigmoide e cálculo dos parâmetros cinéticos

```

r=8.31451;
load dtgznsulft01.txt
load dtgznsulft01c1.txt

%Calcula a temperatura referencial tr e a taxa de aquecimento
experimental
%fi
[tr,fi]=calctrfi(dtgznsulft01c1)
tr = 22.8252
fi = 10.0031

dm=dtgznsulft01c1(:,3);
t=dtgznsulft01c1(:,2);

nexp=length(dm);
dm0degrau=dtgznsulft01c1(1,3);
dminf=dtgznsulft01c1(nexp,3);
%dminf=-10.77400

% Calcula conversão experimental f e conversão teórica fcal
f=zeros(nexp,1);
fcalc=zeros(nexp,1);
xexp=zeros(nexp,1);
yexp=zeros(nexp,1);

for k=1:nexp
    f(k)=(dm(k)-dm0degrau)/(dminf-dm0degrau);
end
% Ajuste dos dados da conversão na função sigmoide
[matff,matdfdtf,matd2fdt2,fobj] = ajustasigmoide(t,f)
matff = 156×2
    0.0014                                63.1000
0.0015                                63.2000
0.0016                                63.3000
0.0017                                63.4000
0.0018                                63.5000
0.0019                                63.6000
0.0020                                63.7000
0.0021                                63.8000
0.0022                                63.9000
0.0023    64.0000
matdfdtf = 156×2
    0.0008                                63.1000
0.0008                                63.2000
0.0009                                63.3000
0.0009                                63.4000

```

```

0.0010
0.0010
0.0011
0.0011
0.0012
0.0013    64.0000
    matd2fdt2 = 156x2
        0.0004
0.0004
0.0005
0.0005
0.0005
0.0005
0.0006
0.0006
0.0006
0.0007    64.0000
    fobj = 0.2617

```

```

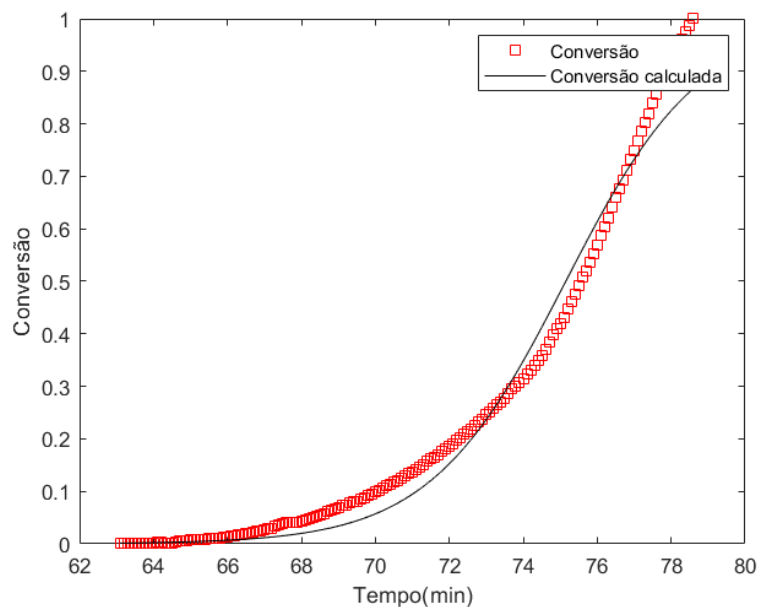
for k=1:nexp
fcalc(k)=matff(k,1);
end
% Calcula o R^2
[rq]=calcular2(fcalc,f)
    0.9798

```

```

rq = 0.9798
figure(1)
plot(t,f,'rs',t,fcalc,'k')
xlabel('Tempo(min)')
ylabel('Conversão')
legend('Conversão','Conversão calculada')

```



```

[nexp,c]=size(matff);

```

```

for k=1:nexp

```

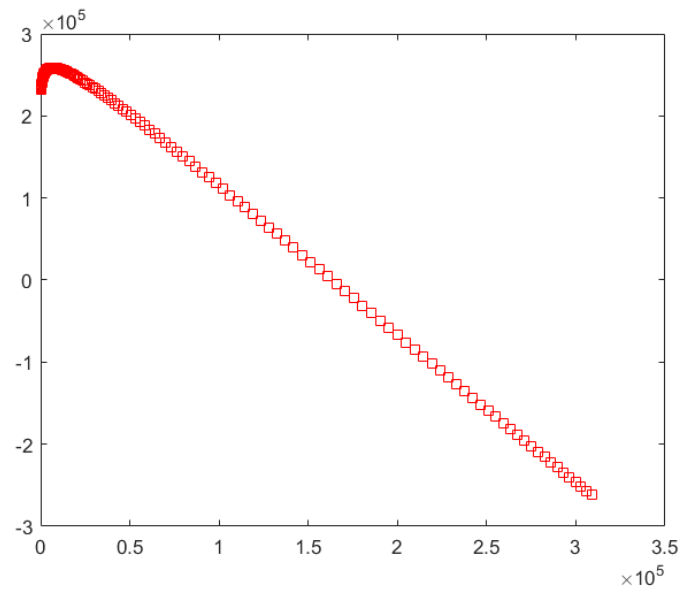
```

xexp(k)=((fi*matff(k,2)+tr)^2)*matdfdtf(k,1)/(1-
matff(k,1));

yexp(k)=((fi*matff(k,2)+tr)^2)*(matd2fdt2(k,1)/matdfdtf(k,1));
end

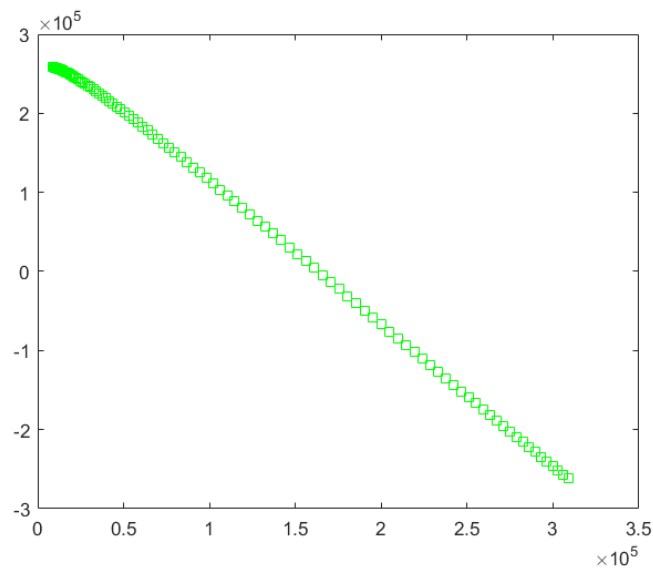
figure(2)
plot(xexp,yexp,'rs')

```



```
[xexps,yexps]=datasmothx(xexp,yexp);
```

```
figure(3)
plot(xexps,yexps,'gs')
```



```
[par,n,ea]=ajustedados(xexps,yexps,fi)
```

```
par = 1×2
```

```
105 ×
```

```
    -0.0000    2.8568
```

```
n = 1.7646
```

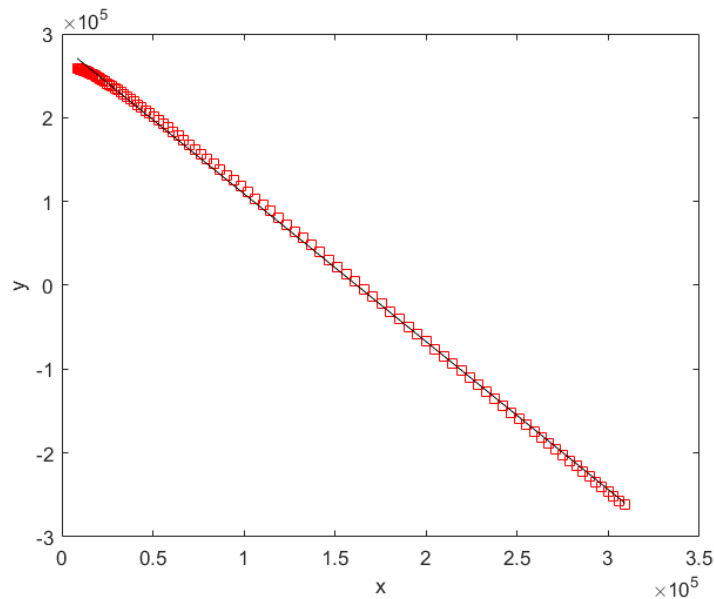
```
ea = 237.4584
```

```
nexps=length(xexps);
```

```
[ycalc,rq]=calculay(par,nexps,xexps,yexps);
```

```
    0.9993
```

```
figure(4)
plot(xexps,yexps,'rs',xexps,ycalc,'k')
xlabel('x')
ylabel('y')
```

```
function [tr,fi]=calctrfi(datatg)
t=datatg(:,2);
y=datatg(:,1);
parpol=polyfit(t,y,1);
fi=parpol(1);
tr=parpol(2);
end
```

```
function [matff,matdfdt,matd2fdt2,fobj] = ajustasigmoide(t,f)
%Define a função sigmoide, a(1) controla a suavidade da curva e
a(2)
%controla em qual momento há a mudança de concavidade
fcn = @(a,t) 1./(1+exp(-a(1)*(t-a(2))));
```

```
%Define a função objetivo: calcula o erro pela soma dos mínimos
quadrados
erro = @(a) sum((f - fcn(a,t)).^2);
```

```
%Chute inicial
x0 = [0.5,(t(1)+t(end))/2];
```

```
%Minimiza para achar os parâmetros a(1) e a(2)
[x,fobj] = fminsearch(erro, x0);
```

```
%Calcula a função, primeira e segunda derivadas a partir dos
parâmetros
%obtidos pela minimização
```

```

    f_calc = 1./(1+exp(-x(1)*(t-x(2))));
    df_calc = ((x(1)*exp(x(1)*(x(2) - t)))./(exp(x(1)*(x(2) - t)) +
1).^2);
    d2f_calc = ((2*x(1)^2*exp(2*x(1)*(x(2) - t)))./(exp(x(1)*(x(2) -
t)) + 1).^3 - (x(1)^2*exp(x(1)*(x(2) - t)))./(exp(x(1)*(x(2) - t)) +
1).^2);

    n=length(t);
    matff=zeros(n,2);
    matdfdt=zeros(n,2);
    matd2fdt2=zeros(n,2);

    for k=1:n
        matff(k,2)=t(k);
        matff(k,1)=f_calc(k);
        matdfdt(k,2)=t(k);
        matdfdt(k,1)=df_calc(k);
        matd2fdt2(k,2)=t(k);
        matd2fdt2(k,1)=d2f_calc(k);
    end
end

function [xs,ys]=datasmoothx(x,y)
n=length(x);
xmin=8E3;
ns=0;
for k=1:n
    if x(k)>=xmin
        ns=ns+1;
    else
        end
end
xs=zeros(ns,1);
ys=zeros(ns,1);
j=0;
for k=1:n
    if x(k)>=xmin
        j=j+1;
        ys(j)=y(k);
        xs(j)=x(k);
    else
        end
end
end

function [xs,ys]=datasmoothy(x,y)
n=length(x);
yabsmax=1E6;
ns=0;
for k=1:n

```

```

        if abs(y(k))<=yabsmax
            ns=ns+1;
        else
            end
        end
    end
    xs=zeros(ns,1);
    ys=zeros(ns,1);
    j=0;
    for k=1:n
        if abs(y(k))<=yabsmax
            j=j+1;
            ys(j)=y(k);
            xs(j)=x(k);
        else
            end
        end
    end
end
end

function [par,n,ea]=ajustedados(x,y,fi)
r=8.31451;
[par]=polyfit(x,y,1);
n=-par(1);
ea=par(2)*r/fi;
ea=ea*1e-3;
end

function [ycalc,rq]=calculay(par,nexps,xexpss,yexpss)
ycalc=zeros(nexps,1);
ym=0;

for k=1:nexps
    ym = ym+yexpss(k);
end

ym=ym/nexps;
st=0;

for k=1:nexps
    st=st+(yexpss(k)-ym)^2;
end

sres=0;

for k=1:nexps
    ycalc(k)=par(1)*xexpss(k)+par(2);
    sres=sres+(ycalc(k)-yexpss(k))^2;
end

```

```
rq=1-(sres/st);  
disp(rq)  
end  
  
function [rq]=calcular2(fcalc,f)  
ym=0;  
nexps=length(f);  
  
for k=1:nexps  
    ym = ym+f(k);  
end  
  
ym=ym/nexps;  
st=0;  
  
for k=1:nexps  
    st=st+(f(k)-ym)^2;  
end  
  
sres=0;  
  
for k=1:nexps  
    sres=sres+(fcalc(k)-f(k))^2;  
end  
  
rq=1-(sres/st);  
disp(rq)  
end
```