

Estudo da reação entre wustita e água durante o processo de loop químico utilizando a teoria do funcional de densidade

Giuliano de Mesquita Cordeiro, Márcio Soares Pereira, Clarissa Oliveira da Silva*

*Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Ciências Exatas,
Departamento de Química, BR 465, Km 47, CEP:23.897-000, Seropédica, RJ.*

**clarissa-dq@ufrj.br*

Abstract: Um fornecimento confiável de energia é uma questão chave para o desenvolvimento e crescimento econômico mundial. Atualmente, grande parte da energia global é produzida a partir de combustíveis fósseis, constituindo uma escolha ambiental inadequada e uma aposta questionável em um futuro à médio e longo prazo. Neste contexto, a adoção do hidrogênio como uma nova matriz energética surge como uma alternativa promissora para diminuir as emissões de gases que colaborem para o efeito estufa e, conseqüentemente, acarretem em mudanças climáticas[1]. A reação de reforma em loop químico oferece um esquema de oxi-redução eficaz e versátil que pode converter combustíveis à base de carbono, em hidrogênio e outros produtos químicos valiosos, ao mesmo tempo em que fornece captação de CO₂ à um baixo custo[2]. O processo de reforma em loop químico consiste em dois reatores interconectados, um de combustível e outro de ar, pelos quais circula um fluxo de carreadores de oxigênio. O carreador de oxigênio é oxidado no reator de ar produzindo uma corrente pura de H₂. Após a oxidação, o carreador é transportado ao reator de combustível onde é regenerado, podendo ser aplicado novamente na etapa de oxidação. O esquema da reação é ilustrado abaixo, utilizando óxido de ferro como carreador de oxigênio e metano como combustível:

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

Redução: $\text{CH}_4 + 4\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 12\text{FeO}$

O fato de que o oxidante gasoso e o combustível nunca estão diretamente em contato, resulta em uma corrente de hidrogênio pura, eliminando a necessidade de purificação do mesmo[3]. O conhecimento a respeito das reações envolvendo óxidos de ferro e água é de grande importância no planejamento de processos de reação em loop químico, e muitos trabalhos experimentais têm sido realizados sobre a reatividade destas espécies químicas [4,5]. Entretanto, ainda falta uma compreensão detalhada do mecanismo de reação entre óxidos de ferro e água por uma abordagem teórica. Isto posto, o trabalho tem como objetivo apresentar um estudo utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) para modelar a reação da etapa de oxidação do processo de reforma em loop químico, com a wustita como carreador de oxigênio e a água como agente oxidante. Tal análise consiste em cálculos de estrutura eletrônica para os reagentes, produtos e estados de transição envolvidos na reação, empregando a abordagem de cluster. O



XIX SBQT

Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2017

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

modelo de cluster se justifica pela pequena dimensão que as partículas dos carreadores de oxigênio devem ter (nanopartículas) para que sejam eficientes nas reações que compõem a reforma em loop químico [3]. Uma questão importante em pesquisas utilizando estruturas de dimensão de cluster é investigar o tamanho mínimo no qual o cluster começa a mimetizar o comportamento do sólido [6]. Portanto, foi imprescindível a avaliação do número mínimo de átomos de ferro e oxigênio do óxido empregado. Em nossas análises foi possível observar que clusters que continham um número baixo de átomos, por exemplo Fe_4O_4 , apresentaram considerável deformação de modo a perder completamente a estrutura característica do sólido. Assim sendo, foi possível chegar a um número ótimo de 12 átomos de ferro e 12 átomos de oxigênio. Quanto a investigação da reação, foi de extrema importância a consideração dos distintos processos quimissorptivos possíveis para a molécula de água, nos diferentes sítios do óxido. A partir desta análise foi possível inferir que a molécula de água adsorve preferencialmente sobre o átomo de ferro, de modo que um dos átomos de hidrogênio da molécula de água esteja apontado para um átomo de oxigênio do cluster. O resultado obtido foi uma conformação onde o grupo hidroxila proveniente da água está posicionado em ponte, entre os átomos de ferro do óxido. O átomo de hidrogênio remanescente permanece adsorvido sobre o átomo de oxigênio do cluster. A etapa de dessorção do H_2 ainda está em estudo.

Key-words: Produção de hidrogênio molecular; Reação de reforma em loop químico; Teoria do funcional de densidade.

Support: CAPES.

References:

- [1] J. Plou *et al.*, Fuel 118 (2014) 100-106.
- [2] L. Huang *et al.*, Applied Energy 159 (2015) 132-144.
- [3] S. Bhavsar *et al.*, Catalysis Today 228(2014) 96-105.
- [4] C. Trevisanut *et al.*, International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 5264-5271.
- [5] C. Trevisanut *et al.*, Top Catal 59 (2016) 1600-1613.
- [6] N. O. Jones *et al.*, Physical Review B 72 (2005) 165411.