Modelagem cinética e termodinâmica da decomposição de ZnSO4 na presença de catalisador CeO2

Gabriela V. T. Kurban1, \*Nathalli M. Mello1, Artur S. C. Rego1, Eduardo A. Brocchi1, Rogério C. S. Navarro1, Rodrigo F. M. Souza1

1Departamento de Engenharia Química e de Materiais – Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, email: nathalli\_mello@esp.puc-rio.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Os ciclos termoquímicos que envolvem a decomposição de água representam uma relevante categoria de processos químicos explorados na geração de hidrogênio. Recentemente, a decomposição térmica do sulfato de zinco tem despertado atenção como uma possível etapa essencial em um desses ciclos. Por conseguinte, há interesse crescente na aplicação de catalisadores visando diminuir a energia necessária para decompor sulfatos mais estáveis. Neste contexto o presente trabalho realizou o estudo da decomposição do ZnSO4 na presença de CeO2, observando a redução de cerca de 46% na energia de ativação, devido a alteração do mecanismo de reação, que ocorre sem a presença do composto intermediário ZnO.2ZnSO4 durante a decomposição térmica.

*Palavras-chave: ZnSO4 ,CeO2, Termodecomposição, Produção H2*

ABSTRACT - Thermochemical cycles involving water decomposition represent a significant category of chemical processes explored for hydrogen generation. Recently, the thermal decomposition of zinc sulfate has garnered attention as a potential crucial step in one of these cycles. Consequently, there is a growing interest in the application of catalysts aimed at reducing the energy required to decompose more stable sulfates. In this context, the present study investigated the decomposition of ZnSO4 in the presence of CeO2, observing a reduction of approximately 46% in activation energy due to a change in the reaction mechanism, which occurs without the presence of the intermediate compound ZnO·2ZnSO4 during thermal decomposition.

*Keywords: ZnSO4, CeO2, Thermal decomposition, H2 generation*

## Introdução

O H2 tem-se mostrado um possível recurso capaz de competir com os combustíveis fósseis (1). Os métodos para sua obtenção são diversos, porém nem todos são de fontes renováveis, sendo as alternativas mais relevantes, até o momento, baseadas na decomposição do CH4 e nos ciclos termoquímicos de separação da água (2). Este último também possui muitos subsistemas propostos, sendo a rota à base de enxofre uma das alternativas mais estudada (3). Recentemente, tem sido relatado um aumento do interesse na decomposição de sulfatos metálicos na presença de catalisadores como alternativa a decomposição do H2SO4 para a produção de SO2 e O2 em temperaturas menos elevadas (4-6). Dentro deste contexto, a decomposição do ZnSO4 tem se mostrado uma alternativa viável (Eq 1-4).

ZnSO4 (s) →1/3 ZnO.2ZnSO4 (s) + 1/3SO2 (g) + 1/6 O2 (g) (1)

1/3 ZnO.2ZnSO4 (s) → ZnO (s) + 2/3 SO2 (g) + 1/3 O2 (g) (2)

ZnO (s) + SO2 (g) + H2O (g) → ZnSO4 (s) + H2 (g) (3)

H2O (g) → H2 (g) + 1/2 O2 (g) (4)

## Experimental

*Simulações termodinâmicas*

Os cálculos termodinâmicos, realizados através do método da minimização da energia de Gibbs, geraram a composição de equilíbrio em função da temperatura, utilizando o módulo de equilíbrio do *software* *HSC Chemistry* 10.

*Análise termogravimétrica*

As corridas não isotérmicas foram realizadas com ZnSO4.H2O (Merck – grau analítico) e 50% (m/m) CeO2 em um analisador termogravimétrico Netzsch modelo STA 449 F3 Júpiter, em N2 ultrapuro (Linde AG) 20 mL.min-1 e taxa de aquecimento de 10 °C.min-1 de 25 a 1000°C.

*Difração de Raio X*

O Difratômetro de Raios-X, modelo X’Pert Pro, da PANalytical foi utilizado para a avaliar a composição mineralógica do produto. A análise qualitativa do espectro de difração resultante foi levada a efeito por meio do software Diffract.EVA.

*Modelagem cinética*

O método gráfico descrito por Speyer (7) foi usado para modelar os dados experimentais conforme apresentado por Mello *et. al* (6).

## Resultados e Discussão

*Simulações termodinâmicas*

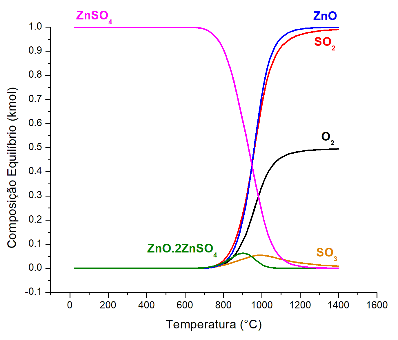
A Figura 1 apresenta a composição de equlíbrio para decomposição do ZnSO4. Nota-se que a partir de 600°C já é observada a presença de ZnO.2ZnSO4, com característica de produto intermediário e ponto de máxima formação em 900°C. A partir de 1000°C tem-se apenas o ZnO como principal sólido portador da **espécie zinco.

Figura 1 - Composição de equilíbrio (kmol) x Temperatura (°C) decomposição ZnSO4

*Análise termogravimétrica*

Com relação à amostra de sulfato puro (Figura 2a), pode-se observar que em torno de 250 °C, há uma perda de massa próxima a 10% em peso, o que pode ser explicado pela eliminação da água de hidratação. Para temperaturas mais altas, observa-se que o sistema se comporta como um processo sequencial com duas etapas bem definidas. A primeira etapa representa uma perda de massa de cerca de 25% em peso, como já foi observado em estudos anteriores (5, 8), representando a formação de uma fase intermediária ZnO·2ZnSO4, que se decompõe faixa entre 800 e 950 °C, com perda relativa de peso de 55%. Comparando-se com a presença do CeO2, pode-se observar uma mudança no mecanismo de reação que ocorre em apenas uma etapa, sem a presença do intermediário e com temperatura final cerca de 50°C mais baixa. O CeO2 se manteve estável termicamente na faixa de temperatura avaliada (Figura 2b)

Uma imagem com texto, diagrama, file, Gráfico

Descrição gerada automaticamente

Figura 2 – Perda de massa (%) x Temperatura (a) ZnSO4 (b) CeO2

*Difração de Raio X*

É possível constatar pela Figura 3 que a fase majoritária presente no material resultante é ZnO, 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.

Uma imagem com diagrama, esboço, file, branco

Descrição gerada automaticamente

Figura 3 - DRX produto decomposição ZnSO4

*Modelagem cínetica*

A Tabela 1 apresenta os valores de energia de ativação e ordem aparente de reação para as duas etapas de decomposição do ZnSO4.

**Tabela 1.** Parâmetros cinéticos da decomposição do ZnSO4 puro e na presença de CeO2.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Etapa | | Ordem aparente (n) | Energia Ativação (Ea) (kJ/mol) | R² modelo |
| ZnSO4 puro | Formação ZnO.2ZnSO4 | 1,7646 | 237,46 | 0,9798 |
| Formação ZnO | 1,7964 | 368,05 | 0,9895 |
| ZnSO4 + CeO2 | Formação direta de ZnO | 1,6574 | 172,98 | 0,9967 |
|  |  | | | |

Em comparação com a reação não catalisada, nota-se que a energia necessária para a formação do ZnO na presença de CeO2 é cerca de 46% do valor em relação a etapa mais energética (368.05 kJ.mol-1), e que em ambas situações o modelo se apresentou adequado.

## Conclusões

## Os dados da análise termogravimétrica e da modelagem cinética mostram que a presença do CeO2 altera o mecanismo de reação e reduz a energia necessária para decomposição térmica do ZnSO4, que apresenta o ZnO como principal composto portador de Zn como produto em temperaturas acima de 900°C.

## Agradecimentos

Ao CNPq , CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro.

## Referências

1. Syed A.F *et al*. *Int.J Hyd Energy* **2018**,43(41):18713
2. Onuki K, *et. al*..R.*Energy Environ Sci*. **2009**;2(5):491.
3. Banerjee AM, *et al.* *Appl Catal B.* **2015**;162:327-37
4. Soto-Díaz *et al*. *Int J Hydr. Energy*. 2**019**; 44 12309
5. Kurban, G.V.T *et al* .*Energies* **2022**, 15, 548.
6. Mello, N.M. *et al.* *Mat. Res.* **2020**, 23, e20200344
7. Speyer, R.F. Thermal Analysis of Materials.New York,**1994**
8. Rehman, A.U *et al. Proc.Inst.Civ.Eng. Energy***2020,** 173, 60–67