

UFRRJ
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**ESTUDOS TEÓRICOS DA ETAPA DE REDUÇÃO DA
REFORMA A VAPOR VIA CICLOS QUÍMICOS**

FELIPE MARINHO FERNANDES

2019



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

**ESTUDOS TEÓRICOS DA ETAPA DE REDUÇÃO DA REFORMA A
VAPOR VIA CICLOS QUÍMICOS**

FELIPE MARINHO FERNANDES

Sob a orientação do(a) Professor(a)

Dra. CLARISSA OLIVEIRA DA SILVA

e Co-Orientação do professor

Dr. MÁRCIO SOARES PEREIRA

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

Seropédica - RJ
Janeiro de 2019

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

F363e FERNANDES, FELIPE MARINHO, 1994-
ESTUDOS TEÓRICOS DA ETAPA DE REDUÇÃO DA REFORMA A
VAPOR VIA CICLOS QUÍMICOS / FELIPE MARINHO
FERNANDES. - 2019.
76 f.

Orientadora: CLARISSA OLIVEIRA DA SILVA.
Coorientador: Marcio Soares Pereira.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA, 2019.

1. Reforma Catalítica. 2. Óxido de Ferro. 3. DFT.
4. Multiplicidade. 5. Ciclos Químicos. I. DA SILVA,
CLARISSA OLIVEIRA, 1970-, orient. II. Pereira, Marcio
Soares, 1979 -, coorient. III Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA. IV. Título.

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

FELIPE MARINHO FERNANDES

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 14/03/2019

Marcio Soares Pereira. Dr. UFRRJ

Victor de Oliveira Rodrigues. Dr. UFRJ

Antônio Marques da Silva Júnior. Dr. UFRRJ

À minha mãe, Maria de Fátima, por todo seu amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Maria de Fátima por sempre se empenhar em fornecer a seus filhos a melhor formação educacional e moral possível.

À minha segunda mãe, Maria Josefa, por todos os longos anos de dedicação e carinho em minha formação.

Às minhas irmãs, Júlia e Mariana, por toda a amizade e carinho.

Ao meu padrasto Plínio pela paciência e mentoria e carinho.

Aos amigos Gabriela, Giuliano e Glauco pelo incrível laço de amizade formado em apenas dois anos. Vocês moram no meu coração.

Ao amigo Gladson por todo apoio, conselhos e divertimento que tivemos até aqui.

Ao meu querido amigo e orientador Márcio por toda a paciência e afeto além de toda a dedicação na minha formação profissional e ética. Você é o cara.

À Laís Petra Machado, minha mais leal companheira. Nada pôde ser melhor que dividir todos esses anos de trabalho e aprendizado com você. A sua participação é de extrema relevância e, sem você, o resultado poderia ter sido o mesmo, porém o caminho teria sido bem mais triste.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e do Laboratório Nacional de Computação Científica. Muito obrigado.

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

RESUMO

MARINHO FERNADES, FELIPE. **Descrição Teórica Da Reação De Redução Na Reforma A Vapor Via Ciclos Químicos**. 2018, 60p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

A matriz energética mundial é dependente majoritariamente dos combustíveis à base de petróleo. Porém, este padrão acarreta em diversos impactos negativos principalmente no meio ambiente. É sabido que, seguindo a taxa atual de consumo de petróleo, estes insumos devem acabar em menos de 50 anos. Por isso, a adoção de uma matriz energética sustentável é fundamental para o futuro. O hidrogênio é um excelente candidato para assumir as rédeas desta matriz energética. Quando queimado, produz água como produto (consideravelmente menos nociva que os produtos de combustão de combustíveis fósseis) e, em motores de carros, por exemplo, são até três vezes mais eficientes que gasolina. Existem algumas maneiras, no entanto, de produzir hidrogênio. A mais usual, atualmente, são os processos de reforma a vapor. Entretanto, um processo vem sendo revisitado: a reforma a vapor via ciclos químicos. Isto acontece porque devido à nanotecnologia, nanocatalisadores à base de óxido de ferro foram possibilitados, aumentando a resistência desses importantes participantes das reações envolvidas no processo e tornando, então, este método de síntese de produção de hidrogênio possível. Com isso, abordaremos com um viés teórico a etapa de redução da magnetita (catalisador escolhido) na reforma catalítica a vapor via ciclos químicos: $\text{CH}_4 + 4\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 12\text{FeO}$. Para isso, foi abordado a magnetita, que é um mineral, sólido à temperatura e pressão ambiente e tem fórmula mínima Fe_3O_4 . A magnetita foi aproximada para uma estrutura de cluster, que é um conjunto de átomos que representam a estrutura sólida, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$. Devido às propriedades magnéticas do mineral, as etapas de reação foram estudadas em três níveis de estado eletrônico diferentes: singleto, tripleto e quinteto. Até o momento, a multiplicidade tripleto foi observada como o estado fundamental do estudo de cluster realizado que “varreu” desde uma unidade de Fe_3O_4 até quatro unidades, onde a diferença do tripleto para singleto e quinteto foi de pelo menos 94 kcal/mol para o cluster com o funcional BPW91 e base LAV2P duplamente polarizada (BPW91/LAV2P**). O maior cluster, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$, foi adotado, também, como o cluster empregado nas etapas com reações químicas. Os resultados na multiplicidade singleto, tripleto e quinteto foram avaliados e foram propostos canais de adsorção física (fisissorção) com quatro produtos de fisissorção em singleto e cinco produtos de fisissorção tanto em tripleto quanto em quinteto. A remoção de um hidrogênio do metano para dar continuidade à reação química gerando produtos de quimissorção foi avaliada nestas três multiplicidades. Dois produtos de quimissorção foram localizados em singleto e também em tripleto. Porém apenas um produto foi encontrado em quinteto. Propostas de estados de transição foram sugeridas também neste trabalho como uma tentativa de conectar as etapas de fisissorção e quimissorção. Para singleto, o canal Baixo_H_O teve uma barreira de ligação de aproximadamente 90 kcal/mol e Cima_H_O_{tetra} apresentou uma barreira de aproximadamente 45 kcal/mol. Em tripleto as barreiras encontradas foram de aproximadamente 20 kcal/mol e 60 kcal/mol para os canais Cima_H_O_{octa} e Cima_H_O_{tetra} respectivamente. Em quinteto apenas um canal foi encontrado e a barreira, para Cima_H_O_{octa}, foi por volta de 65 kcal/mol.

Palavras-chave: Reforma Catalítica, Óxido de Ferro, DFT, Multiplicidade.

ABSTRACT

The world energy matrix is mostly dependent on petroleum-based fuels. However, this pattern leads to several negative impacts mainly on the Earth's atmosphere. In addition, it is well known that, following the current rate of oil consumption, human kind might run out of these sources in less than 50 years. Therefore, the adoption of a sustainable energy matrix is fundamental for the future. Hydrogen is an excellent candidate to take over the current energy matrix. When burned, it produces water as a product (considerably less harmful than the products of combustion of fossil fuels), and in car engines, for example, it's up to three times more efficient than gasoline. There are a few ways, however, to produce hydrogen. The most usual, nowadays, are steam reform processes. However, there is a process that has been revisited: steam reforming through chemical cycles. Due to nanotechnology, iron oxide-based nanocatalysts were made possible again by increasing the resistance of these important participants in the reactions involved in the process and thus making possible this method of hydrogen production. So, we will approach with a theoretical bias the reduction stage of the magnetite (chosen catalyst) in the steam reforming through chemical cycles: $\text{CH}_4 + 4\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 12\text{FeO}$. We approached magnetite, which is a mineral, solid at room temperature and pressure and this solid has minimal formula as Fe_3O_4 . The magnetite has been approximated to a cluster structure, which is a set of atoms representing the solid structure, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$. Due to the magnetic properties of the mineral, the reaction steps have been studied in three different electronic state levels: singlet, triplet and quintet. So far, triplet multiplicity has been observed as the ground state of the cluster study conducted that considered from one Fe_3O_4 unit to four units, where the triplet difference for singlet and quintet was at least 94 kcal/mole for cluster with BPW91 functional and dual polarized LAV2P base (BPW91 / LAV2P **). The largest cluster, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$, was also adopted as cluster in chemical reaction steps. The results on the singlet, triplet and quintet multiplicity were evaluated and a physical adsorption channel was proposed with four singlet products and five products in both triplet and quintet. The removal of one hydrogen from the methane to give continuity to the chemical reaction generating products of chemisorption was evaluated in these three multiplicities. Two chemisorption products were located in singlet and also in triplet. But only one product was found in quintet. Proposals for transition states were also suggested in this work as an attempt to connect the steps of physisorption and chemisorption. For singlet, the Down_H_O channel had a binding barrier of approximately 90 kcal/mole and Up_H_O_{tetra} presented a barrier of approximately 45 kcal/mole. In triplet, the barriers found were approximately 20 kcal/mole and 60 kcal/mole for the channels Up_H_O_{octa} and Up_H_O_{tetra} respectively. In quintet, only one channel was found and the barrier, Up_H_O_{octa}, was around 65 kcal/mole.

Keywords: Catalytic Reform, Iron Oxide, DFT, Multiplicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de reatores para reforma em looping químico (GO, SON, et al., 2008).....	4
Figura 2 - Ilustração, simplificada, das reações no processo de ferro-vapor adaptado de (PENÃ, LORENTE e HERGUIDO, 2010).....	10
Figura 3 - Produção de H ₂ , em mol/min, ao variar o tamanho do Fe-BHA a 800°C (BHAVSAR, NAJERA, et al., 2014).	12
Figura 4 - Curva de conversão durante o processo RVCQ em função do tamanho de partícula de Fe-BHA (BHAVSAR, NAJERA, et al., 2014).....	12
Figura 5 - Desativação do catalisador ao longo do tempo, onde (a) é o Ni-BHA e (b) o catalisador à base de alumina (BHAVSAR, NAJERA, et al., 2014).	13
Figura 6 - Representação da estrutura cúbica de face centrada (PENNSTATE COLLEGE OF EARTH AND MINERAL SCIENCES).....	14
Figura 7 - A representação de um recorte de sólido cristalino do mineral magnetita (WALZ, 2002).	15
Figura 8 - Ilustração da aproximação dos ligantes ao redor do orbital d do metal (HOUSECROFT e SHARPE, 2013).	16
Figura 9 - Esquema simplificado da separação da energia dos orbitais com aproximação dos ligantes no metal para a geometria octaédrica.	17
Figura 10 – Representação simplificada para a forma do diagrama de orbital molecular e a sua respectiva multiplicidade.	21
Figura 11 - Fotodissociação AB → C com o produto C em uma multiplicidade diferente e mais estável que a superfície do reagente.	22
Figura 12 - Representação da SEP da água com relação as coordenadas de estiramento e deformação angular (LEWARS, 2011).	26
Figura 13 - Esquema simplificado da superfície de energia potencial para uma reação química (LEWARS, 2011).	27
Figura 14 - Esquema de otimização de geometria (ATKINS e PAULA, 2006).	29
Figura 15 – Energia total calculada $\Delta_r E_{tot}$ do Fe ₃ O ₄ em função da multiplicidade de spin (ERMAKOVA, YUROVA, et al., 2012).	32
Figura 16 - Estruturas otimizadas Fe ₃ O ₄ em nível BPW91/LAV2P**, multiplicidade singleto.	33
Figura 17 - Estruturas otimizadas Fe ₃ O ₄ em nível BPW91/LAV2P**, multiplicidade tripleto.	34
Figura 18 - Estruturas otimizadas Fe ₃ O ₄ em nível BPW91/LAV2P**, multiplicidade quinteto.	34
Figura 19 - Energia relativa ao composto mais estável (A') de todas as moléculas encontradas na descrição das três multiplicidades diferentes, BPW91/LAV2P**.....	35
Figura 20 - Propostas de montagem de cluster com duas moléculas de Fe ₃ O ₄ não otimizadas. Os destaques na forma de “coroa” pontilhada indicam os oxigênios terminais, ligados a apenas um átomo de ferro.	36
Figura 21 – Representação dos tipos diferentes de interações entre as estruturas de Fe ₃ O ₄ para gerar o Fe ₆ O ₈ . “Coroas” pontilhadas facilitam a identificação do tipo de interação realizado entre as duas estruturas de Fe ₃ O ₄	37
Figura 22 - Estruturas otimizadas do cluster de Fe ₆ O ₈ em BPW91/LAV2P** singleto.	38
Figura 23 - Estruturas otimizadas do cluster de Fe ₆ O ₈ em BPW91/LAV2P** tripleto.	38
Figura 24 - Estruturas otimizadas do cluster de Fe ₆ O ₈ em BPW91/LAV2P** quinteto.	39
Figura 25 - Clusters de Fe ₆ O ₈ criados a partir da combinação de duas moléculas de Fe ₃ O ₄ para as estruturas A, B, C e D.	39
Figura 26 - Energia relativa ao composto mais estável (C'') de todos os clusters encontrados na descrição das três multiplicidades diferentes.	40
Figura 27 - Esquema com seis possibilidades existentes de formação de cluster Fe ₉ O ₁₂ a partir do Fe ₆ O ₈	41
Figura 28 - Estruturas otimizadas do cluster de magnetita com estrutura Fe ₉ O ₁₂ no nível BPW91/LAV2P**	43
Figura 29 - Energia relativa ao composto mais estável (composto 1) de todos os clusters encontrados na descrição em tripleto.	43
Figura 30 - Geometrias otimizadas em BPW91/LAV2P**, estado de multiplicidade quinteto, a	

partir das geometrias já otimizadas em tripleto.	44
Figura 31 - Cotas superior e frontal (I e II respectivamente) do $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ não otimizado.	45
Figura 32 - Cotas superior e frontal (I e II respectivamente) do $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ otimizado em tripleto, nível BPW91/LAV2P**.	46
Figura 33 - Esquema indicando locais para adsorção do metano ao cluster.	48
Figura 34 - Esquema com ataques superior e inferior do hidrogênio do metano ao cluster.	48
Figura 35 - Esquema com o ataque do metano pelo meio em cima do cluster.	49
Figura 36 - Compostos de adsorção encontrados a partir das seis tentativas de otimização de geometria no nível de teoria BPW91/LAV2P**, multiplicidade singleto.	49
Figura 37 - Energias relativas das propostas de adsorção do metano ao cluster em singleto, nível BPW91/LAV2P**.	50
Figura 38 - Compostos de adsorção encontrados a partir das seis tentativas de otimização de geometria no nível de teoria BPW91/LAV2P**, multiplicidade tripleto.	51
Figura 39 - Três parâmetros de distância de ligação e dois parâmetros de ângulo de ligação importantes para serem avaliados.	52
Figura 40 - Distância de ligação de três parâmetros importantes, D_1 , D_2 e D_3 para os compostos mais estáveis em singleto e tripleto na etapa de fisissorção e o cluster isolado.	52
Figura 41 - Ângulo de ligação de dois parâmetros importantes, θ_1 e θ_2 para os compostos mais estáveis em singleto e tripleto na etapa de fisissorção e o cluster isolado.	53
Figura 42 - Energias relativas das propostas de adsorção do metano ao cluster em tripleto, nível BPW91/LAV2P**.	53
Figura 43 - Compostos de adsorção encontrados a partir das seis tentativas de otimização de geometria no nível de teoria BPW91/LAV2P**, multiplicidade quinteto.	54
Figura 44 - Energias relativas das propostas de adsorção do metano ao cluster em quinteto, nível BPW91/LAV2P**.	55
Figura 45 - Comparação entre as energias relativas ao composto mais estável em singleto, tripleto e quinteto, em nível BPW91/LAV2P**.	56
Figura 46 - Energias relativas das propostas de adsorção do metano ao cluster em tripleto e quinteto, nível BPW91/LAV2P**.	56
Figura 47 - Duas visões, frontal e superior, do mesmo sistema químico em nível BPW91/LAV2P**, singleto, com alguns parâmetros de geometria importantes.	58
Figura 48 - Duas visões, frontal e superior, da proposta de estado de transição em nível BPW91/LAV2P**, singleto.	59
Figura 49 - Perfil de energia envolvido nas etapas de fisissorção e quimissorção do composto Baixo_H_O, nível BPW91/LAV2P**.	60
Figura 50 - Perfil de energia envolvido nas etapas de fisissorção e quimissorção do composto Cima_H_Otetra, nível BPW91/LAV2P**.	60
Figura 51 - Comparação de perfis de energia entre Baixo_H_O e Cima_H_Otetra, BPW91/LAV2P**.	61
Figura 52 - Duas visões, frontal e superior, da mesma molécula em nível BPW91/LAV2P**, tripleto, com alguns parâmetros de geometria importantes.	62
Figura 53 - Duas visões, frontal e superior, da proposta de estado de transição em nível BPW91/LAV2P**, tripleto.	63
Figura 54 - Perfil de energia envolvido nas etapas de fisissorção e quimissorção do composto Cima_H_Oocta, nível BPW91/LAV2P**, tripleto.	63
Figura 55 - Perfil de energia envolvido nas etapas de fisissorção e quimissorção do composto Cima_H_Oocta, nível BPW91/LAV2P**, tripleto.	64
Figura 56 - Comparação de perfis de energia entre Cima_H_Oocta e Cima_H_Otetra, BPW91/LAV2P**, tripleto.	64
Figura 57 - Duas visões, frontal e superior, da mesma estrutura em nível BPW91/LAV2P**, quinteto.	65
Figura 58 - Comparação da distância $\text{Fe}_{\text{tetra}}\text{-Fe}_{\text{tetra}}$ no cluster isolado e na estrutura de quimissorção dentro da classe Cima_H_O.	66
Figura 59 - Duas visões, frontal e superior, da proposta de estado de transição em nível BPW91/LAV2P**, quinteto.	67
Figura 60 - Perfil de energia envolvido nas etapas de fisissorção e quimissorção do composto	

Cima_H_O _{octa} , nível BPW91/LAV2P**, quinteto.	67
Figura 61 - Comparação de perfis de energia entre Cima_H_O _{octa} , BPW91/LAV2P**, entre tripleto e quinteto.	68

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
3.1. Aspectos Referentes à Reforma de Vapor via Ciclos Químicos e Produção de Hidrogênio	7
3.2. A Escolha da Magnetita como Carreador de Oxigênio	10
3.3. O Carreador Metálico à Base de Óxido de Ferro.....	14
3.3.1. Aspectos Gerais	14
3.3.2. A escolha do Carreador de Oxigênio Magnetita.....	15
3.4. Teoria do Campo Cristalino (TCC)	16
3.5. Outros Aspectos da Magnetita.....	17
3.6. Síntese da Nanopartículas de Magnetita.....	18
3.7. Modelos Teóricos Aplicados aos Sólidos Nanométricos: Superfície, Bulk e Cluster.....	20
3.8. Múltiplos Estados de Multiplicidade e “Cruzamento Intersistemas”	21
3.8.1. Contaminação de Spin	22
4. MÉTODOS COMPUTACIONAIS.....	23
4.1. Função de Onda e Equação de Schrödinger.....	23
4.2. Aproximação de Born-Oppenheimer.....	24
4.3. Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	24
4.4. Teoremas de Hohenberg e Kohn	25
4.5. Superfície de Energia Potencial (SEP)	25
4.6. Pontos Estacionários	26
4.7. Estados de Transição.....	26
4.8. Energia de Ponto Zero (ZPE).....	27
4.9. Otimização de Geometria	29
5. METODOLOGIA	30
6. RESULTADOS I: CLUSTER DE MAGNETITA	31
6.1. Análise do Fe ₃ O ₄	32
6.2. Análise do Fe ₆ O ₈	36
6.3. O Cluster de Fe ₉ O ₁₂	41
6.4. O Último Cluster Abordado: Fe ₁₂ O ₁₆	44
7. ETAPA DE REDUÇÃO DA REFORMA A VAPOR VIA CICLOS QUÍMICOS	47

7.1.	Primeira Etapa: A Fisissorção.....	47
7.2.	Estruturas em Singleto	49
7.3.	Estruturas em Tripleto	51
7.4.	Estruturas em Quinteto	54
7.5.	Comparação Entre Singleto, Tripleto e Quinteto.....	55
7.6.	Segunda Etapa: A Quimissorção	57
7.7.	Estruturas em Singleto	57
7.7.1.	Propostas de Estado de Transição em Singleto	59
7.8.	Estruturas em Tripleto	61
7.8.1.	Propostas de Estado de Transição em Tripleto	62
7.9.	Estruturas em Quinteto	65
7.9.1.	Propostas de Estado de Transição em Quinteto.....	66
8.	CONCLUSÕES	69
9.	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	72

1. INTRODUÇÃO

A sociedade globalizada necessita, para suprir necessidades, de energia. Quanto maior o grau de desenvolvimento cultural de um país ao redor do mundo, maior a dependência do consumo energético. China e Estados Unidos, por exemplo, são as duas maiores potências mundiais da modernidade. Elas ostentam os postos dos dois maiores consumidores de energia detendo, respectivamente, 21% e 17% de todo o consumo mundial, segundo dados da Agência Internacional de Energia (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015).

As fontes de energia do planeta se dividem em dois grandes grupos: as fontes renováveis e não renováveis. A diferença, entre a primeira e a segunda, consiste no potencial de reciclagem natural do material num período curto (BBC, 2014). De forma geral, as fontes de energia renovável, como solar, eólica, biomassa, hidráulica, geotérmica, entre outras (RENEWABLE ENERGY WORLD, 2018), ficam subutilizadas quando comparadas com fontes não renováveis.

O mundo se baseia numa matriz energética dependente de fontes não renováveis, principalmente os combustíveis fósseis. Em 2015, a emissão global de CO₂, que é um subproduto da queima de combustíveis fósseis para gerar energia e contribui para o aquecimento global, foi de 32,3 GtCO₂ (IPCC GUIDELINES FOR NATIONAL GREENHOUSE GAS INVENTORIES, 2015; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015). Os países que mais contribuem para a emissão de gases do efeito estufa são os Estados Unidos e a China (IPCC GUIDELINES FOR NATIONAL GREENHOUSE GAS INVENTORIES, 2015).

Estudos apontam que, caso a taxa de consumo seja mantida ao longo dos anos, o petróleo, principal combustível fóssil utilizado, deve atingir seu ápice em 2023 seguido de posterior declive acentuado até seu esgotamento (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018). Para o carvão, segundo maior recurso utilizado, estima-se 119 anos de uso até o fim (WORLD COAL ASSOCIATION, 2017).

Esses índices refletem na forte resistência do mundo moderno, que consome cada vez mais energia, em utilizar fontes que poluam menos o meio ambiente e que sejam sustentáveis. Estas questões se fazem importantes tanto no aspecto ambiental, quanto na projeção do uso contínuo do material utilizado.

É considerado poluição qualquer mudança nas características físico-químicas ou biológicas do solo, da água ou do ar, que sejam capazes de afetar a sobrevivência, a saúde ou as atividades de qualquer organismo vivo no planeta (E.S., TEIXEIRA, *et al.*, 2001).

A Resolução CONAMA n. 003, de 28/6/1990, define como poluente atmosférico, qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos e que tornem ou possam tornar o ar: I - impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; II - inconveniente ao bem-estar público; III - danoso aos materiais, à fauna e à flora; IV - prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Quando se trata de utilização de recursos minerais para geração de energia, a atmosfera é uma daquelas que sofre em demasia. Como exemplo, os veículos automotivos, que utilizam combustíveis fósseis (recurso mineral) como fonte de energia, são responsáveis por 83,2% de monóxido de carbono (CO); 81,4% de hidrocarbonetos (HC); 96,3% de óxidos de nitrogênio (NO_x); 38,9% de material particulado e 53% de

óxidos de enxofre (SO_x) na Região Metropolitana de São Paulo (CETESB, 2004).

A emissão destas substâncias tóxicas pode acarretar em problemas no trato respiratório dos seres humanos (TEIXEIRA, FELTES e SANTANA, 2008). Destacam-se, ainda, a acidificação de rios e florestas, o ataque aos materiais, bem como a diminuição de bem-estar da população, além do efeito estufa e do aquecimento global (AZUAGA, 2000).

Atualmente, as campanhas de conscientização dos recursos da natureza estão frequentes nos variados meios de comunicação, realizadas por órgãos como: *Worldwide Fund for Nature* (WWF), Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente Humano (ONU Meio Ambiente), Organização das Nações Unidas para Educação, Ciência e Cultura (UNESCO), por exemplo.

Ao longo dos anos, foram realizados vários encontros entre os países, geralmente mediados por órgãos ambientais das Nações Unidas, para discutir o meio ambiente e o desenvolvimento. Na mais recente, em 2015, Nova York, todos os países que fazem parte da Nações Unidas (Brasil está entre elas) acordaram sobre uma agenda com compromissos para com o meio ambiente e o desenvolvimento tecnológico e humanitário. Foram definidos, assim, dezessete objetivos a serem cumpridos até 2030 com os mais variados temas. O sétimo deles é assegurar o acesso confiável, sustentável, moderno e a preço acessível à energia para todas e todos (NAÇÕES UNIDAS, 2015).

Isso mostra que, ainda que o modelo atual de produção de energia e consumo seja baseado na utilização de recursos que agridam o meio ambiente e são, até mesmo, esgotáveis, existe uma preocupação mundial com a utilização de novos recursos.

Apesar de todo o esforço, as indústrias ainda utilizam insumos e práticas para gerar energia que acabam por interferir diretamente no equilíbrio dos ecossistemas. Por isso, atualmente, muitos processos vêm sendo revisitados para aumentar sua eficiência energética, sempre buscando minimizar os impactos ambientais.

Células à combustível trazem avanços para os automóveis, principalmente, veículos de passeio e se mostram com relativa eficiência de consumo, produzindo até 160 quilômetros de autonomia para um quilo de hidrogênio (GRANOVSKII, DINCER e ROSEN, 2006). Estas células convertem energia química das reações de conversão de diferentes combustíveis em energia elétrica.

É necessário, desta maneira, buscar novos componentes que possam agregar à matriz energética e suprir as necessidades globais de recursos energéticos com eficiência e mínimo (ou melhor, nulo) impacto ambiental. O hidrogênio é um forte candidato.

No contexto da utilização de hidrogênio como combustíveis para motores, por exemplo, eles possuem um amplo limite de ignição, uma alta propagação de chama e um rápido tempo de queima que são fatores que auxiliam a aumentar a economia e baixa emissão de componentes tóxicos, quando comparado com combustíveis à base de petróleo (JING-DING, YING-QING e TIAN-SHEN, 1986).

A produção de hidrogênio é amplamente estudada. Ela pode ser realizada por meios como a reforma química através da reação do gás natural com vapor d'água em alta temperatura, processos elétricos envolvendo a separação da água em gás hidrogênio e gás oxigênio ou mesmo técnicas menos comuns como a fermentação de compostos ricos em açúcar, provenientes de biomassa, convertendo-se em hidrogênio (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2017).

Novas técnicas de produção de hidrogênio ganham espaço na comunidade científica e no ambiente industrial. A reforma à vapor d'água por ciclos químicos (RVACQ), por exemplo, vem recebendo os cuidados de grandes grupos de pesquisa ao redor do mundo (GOMES e DERENZO, 2016; BAYHAM, BREault e WEBER, 2017; LU HAN, 2013).

Isto se deve ao fato de RVACQ ser um processo industrialmente implementado em que hidrocarbonetos são transformados, por via de um catalisador metálico, em gás carbônico (CO_2), água (H_2O) e hidrogênio (H_2) com auxílio de dois reatores de leito fluidizado.

O processo consiste em uma reação de oxidação do metal pela água (corrente úmida) em um reator, concomitantemente com uma redução por metano deste composto oxidado, em outro reator (regenerando o metal na sua forma anterior à oxidação).

Ainda mais relevante, os produtos – CO_2 , H_2O e H_2 – são gerados em duas correntes de saída, uma contendo apenas H_2 e a outra os demais produtos. A corrente pura de hidrogênio se torna uma das vantagens econômicas de principal relevância neste método de produção, já que dispensa etapa posterior de purificação. A separação também permite a condensação da água e a reutilização do gás carbônico, até mesmo como fonte de energia para o processo em si (BHAVSAR, NAJERA, *et al.*, 2014).

O mecanismo de reforma à vapor d'água por ciclos químicos depende diretamente da escolha de um carreador de oxigênio metálico resultando na pureza das correntes de hidrogênio (H_2) e corrente de H_2O e CO_2 .

Esse método, porém, não é novo. No século XIX ele já tinha sido proposto, mas acabou por ser considerado economicamente inviável devido à falta de estabilidade do carreador de oxigênio (GO, SON, *et al.*, 2008).

Avanços em nanotecnologia permitiram aos catalisadores uma maior capacidade de resistência durante os ciclos de reação. Antes da tecnologia nanométrica, os catalisadores perdiam eficiência rapidamente ao passo que o processo acontecia. Com isso, este método está sendo redescoberto e, por isso, reestudado para melhoramento.

As nanopartículas carreadoras de oxigênio, atuantes no processo RVACQ, devem ser escolhidas com atenção. Na literatura existem vários possíveis pretendentes disponíveis, como o monóxido de nióbio (NiO), a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4), o trióxido de manganês (Mn_2O_3) e o óxido de cobre (CuO). Estes são só alguns exemplos do apanhado de carreadores testados na literatura (RYDÉN e RAMOS, 2012; RYDÉN e LYNGFELT, 2006; BHAVSAR, NAJERA, *et al.*, 2014).

As principais diferenças entre um carreador e outro estão na conversão do produto formado que depende, também, do hidrocarboneto escolhido para o processo de reforma e na característica endotérmica ou exotérmica das reações de oxidação e redução do metal (RYDÉN e LYNGFELT, 2006).

Um olhar qualitativo sobre o projeto de engenharia, para realizar a reforma em looping, é apresentado pela **Figura 1**:

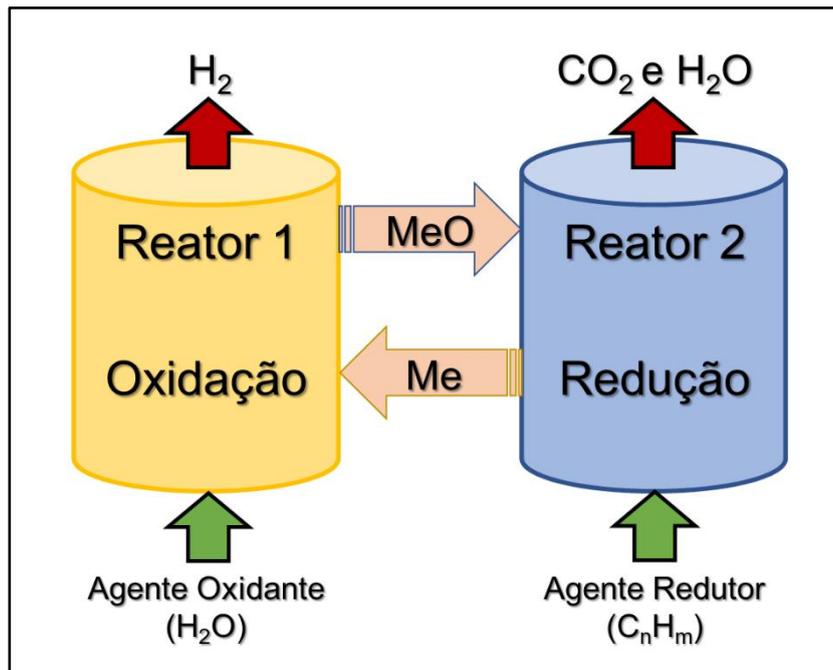


Figura 1 - Esquema de reatores para reforma em looping químico (GO, SON, et al., 2008).

A reação, então, é performada em dois reatores separados. O intuito é não misturar o combustível com o agente oxidante do metal carreador de oxigênio e, por exemplo, produzir o composto de interesse em corrente única, evitando processo posterior de purificação (BHAVSAR, NAJERA, *et al.*, 2014).

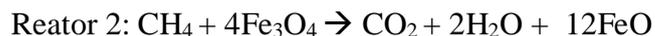
As reações envolvidas no processo de reforma a vapor d'água em ciclos químicos com foco na produção de hidrogênio, são (BHAVSAR, NAJERA, *et al.*, 2014):



Onde, nas reações acima, Me significa o carreador de oxigênio metálico reduzido e MeO o carreador de oxigênio metálico oxidado. Ainda, C_nH_m é um hidrocarboneto. A RVCQ possui diferentes variáveis de processos, como temperatura, catalisador e outros. O agente oxidante também pode variar.

No presente trabalho, o foco foi em descrever, teoricamente, as etapas de reação envolvidos nos processos do Reator 2. A magnetita (Fe₃O₄) é o carreador metálico oxidado e o metano (CH₄) é o hidrocarboneto.

Logo, a reação genérica (2), se torna:



A abordagem deste projeto encontra motivação neste tema atual - apesar da produção de hidrogênio não ser algo especialmente novo. Isso se deve ao advento da nanotecnologia, que permitiu avanços para os processos de produção de hidrogênio através de reações de reforma a vapor d'água via ciclos químicos.

O melhor entendimento dos processos químicos que envolvem as etapas de redução da reforma via ciclo químico irá contribuir para implementação de importantes melhorias à planta industrial que opera nesta técnica. E, claro, confirmando-se, desta maneira, como uma importante possibilidade de síntese de hidrogênio, que aponta para o futuro como um provável substituto dos combustíveis fósseis na matriz energética.

2. OBJETIVOS

Este trabalho visa compreender os aspectos de estrutura e reação, em fase gasosa, do metano (CH_4) com a magnetita (Fe_3O_4), considerando uma abordagem de cluster para o óxido de ferro. Assim, colaborando com a interpretação de dados experimentais e do comportamento das espécies envolvidas na reação.

Como objetivos específicos, temos:

1. **Através da pesquisa bibliográfica e o estudo das estruturas cristalográficas da magnetita, definir qual o recorte apropriado para que o cluster escolhido represente, de maneira eficiente, as propriedades físicas e químicas das nanopartículas metálicas.**
2. **Avaliar, através de descrições teóricas, os possíveis caminhos de reação que estão envolvidos na etapa de redução do processo de reforma de vapor d'água através de ciclos químicos.**

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para a melhor apresentação, este capítulo será dividido em oito tópicos. O primeiro assunto disserta sobre os aspectos referentes à reforma de vapor via ciclos químicos e produção de hidrogênio. Logo após é discutido o carreador metálico à base de óxido de ferro e por último, modelos teóricos aplicados aos sólidos nanométricos: superfície, bulk e cluster.

3.1. Aspectos Referentes à Reforma de Vapor via Ciclos Químicos e Produção de Hidrogênio

A maioria dos processos de reforma com ciclos químicos envolvem reações de combustão, conhecidos como reação de combustão em reforma catalítica via ciclos químicos, devido a sua aplicabilidade direta de produção de energia através da conversão de hidrocarbonetos em CO_2 e H_2O numa corrente única.

A corrente separada, com CO_2 e H_2O , possibilita a condensação dos vapores de água e reaproveitamento da corrente de gás carbônico gerada como fonte de calor, por exemplo. Com isso, reduzindo os impactos ambientais quando em comparação do modelo convencional de queima de hidrocarbonetos (LYNGFELT, LECKNER e MATTISSON, 2000).

Entretanto, a técnica vem sendo largamente empregada para a produção de hidrogênio. Ultimamente, a produção de hidrogênio aumentou consideravelmente (CORMOS, 2011). Para satisfazer a demanda, então, é necessário escolher rotas de síntese em projetos industrialmente eficazes.

O hidrogênio pode ser derivado de diversas fontes, incluindo carvão, óleo, biomassa ou mesmo da água. Processos diferentes como, por exemplo, gaseificação da biomassa, decomposição térmica da água, eletrólise induzida por luz, eletrólise da água e mais, são responsáveis por transformar estas matérias primas no produto desejado (HOLLADAY, HU, *et al.*, 2008; BHOSALE, KUMAR, *et al.*, 2014; DENIZA, VARDAR-SUKANA, *et al.*, 2015; WUA, LIOUB e YANGA, 2013).

Nos tempos de hoje, praticamente metade do hidrogênio produzido em todo o mundo provém de processos que envolvem gás natural como fonte primária. A principal tecnologia, responsável por converter este gás em hidrogênio, é a reforma a vapor. Entretanto, um valor considerável de energia é desprendido para realizar a purificação do produto sintetizado.

Um novo método vem sendo largamente estudado: a reforma a vapor via ciclos químicos (RVCQ). Ela utiliza, como reagentes, hidrocarbonetos (pelo seu potencial redutor e características energéticas favoráveis) e nanopartículas sólidas carreadoras de oxigênio (relativo potencial oxidativo). Com isso, converte os hidrocarbonetos em um gás que, ao ser queimado, é consideravelmente menos nocivo ao ambiente: H_2 , um combustível verde.

O motivo do apreço industrial é que a técnica parece se apresentar como uma solução dos atuais problemas que circundam a produção de hidrogênio. Pois, assim como na combustão por ciclos químicos, é gerado uma corrente pura de hidrogênio. Nos demais projetos, a corrente de produto principal – hidrogênio, deve ainda ser purificada. Com isso, tempo e recursos são salvos.

Isso se deve ao fato do combustível e os agentes oxidantes nunca entrarem em contato, como indica a **Figura 1**. Teoricamente, os reatores deveriam ser de leito fluidizado e o carreador de oxigênio (Me - reduzido, MeO - oxidado), deveriam ser transportados entre os dois reatores disponíveis para o processo.

Indo além, mais do que apenas produzir uma corrente pura de hidrogênio, a reforma por ciclos químicos, quando comparada com a reforma a vapor convencional, apresenta seletividade ideal para o produto de interesse (BHAVSAR, NAJERA, et al., 2014).

Na reforma convencional, o hidrogênio é acompanhado de monóxido de carbono (CO) e outros subprodutos. Entretanto, devido a características inerentes ao CO e ao H₂, eles são de difícil separação e, por tal, são armazenados em conjunto, sendo frequentemente denominados de gás de síntese (KABASHIMA e FUTAMURA, 2002). Este gás, portanto, não canaliza todo o potencial energético do hidrogênio pois o dilui com o monóxido.

Este efeito, a presença do monóxido de carbono em células a combustível, é chamado de veneno. Isso ocorre devido à diluição do potencial energético do gás hidrogênio pelo gás monóxido de carbono. O monóxido de carbono tem um potencial para ser adsorvido pela platina (no eletrodo) e, dessa forma, bloqueia os sítios ativos para evolução das reações químicas (LI e BASCHUK, 2001).

Entretanto, o moderno projeto de produzir o combustível verde conta com algumas dificuldades. O fato do material ser sólido, mesmo sendo partículas nanométricas, dificulta, consideravelmente, o transporte entre os reatores.

Na prática, é realizado uma troca de correntes nos reatores. Portanto, ora o reator 1 recebe combustível, ora recebe os gases oxidantes. O mesmo acontece com o reator 2 (BHAVSAR, NAJERA, et al., 2014).

A ideia dos ciclos promovidos pela passagem dos carreadores de oxigênio entre os reatores, na verdade é uma abstração. O ciclo químico, porém, existe. Já que o carreador é oxidado e, *a posteriori*, reduzido.

Como já foi supracitado, a reação requer a presença de combustível que pode ser qualquer hidrocarboneto. É essencial, ainda, especificar o carreador metálico sendo que, para este trabalho, será escolhida a classe dos óxidos de ferro. Esta classe é bem vasta e será melhor abordada no próximo tópico.

Pode-se representar, no entanto, de maneira bem sucinta, a reação, envolvida na reforma do vapor em ciclos químicos, lançando mão do hidrocarboneto metano (CH₄) e dois níveis de oxidação diferentes do óxido de ferro: a magnetita, (Fe₃O₄) e a Wustita (FeO):

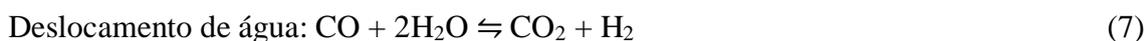




Onde a reação de oxidação (3) - FeO se transformando em Fe₃O₄ - representa a passagem do ferro com nível de oxidação Fe²⁺ a Fe³⁺. A reação de redução (4) – que converte Fe₃O₄ em FeO - representa a passagem do ferro com nível de oxidação Fe³⁺ a Fe²⁺, apesar do Fe₃O₄ possuir também, em sua estrutura, níveis de oxidação Fe²⁺ que permanecerão inalterados, já que a magnetita (Fe₃O₄) é um mineral classificado como espinélio invertido já que possui ferros com nível de oxidação 3+ e 2+, na proporção, (Fe²⁺)(Fe³⁺)₂O₄. Esta classe de mineral será discutida em mais detalhes a diante.

Por isso, muitas vezes o óxido de ferro, ou mesmo o carreador metálico, é referenciado como um catalisador. De fato, realiza o papel primordial na reação de servir como suporte, além de atuar também no meio reacional, para que os reagentes sejam convertidos em produtos.

Este processo é interessante pois a reação global (5) é a mesma que a reação geral do processo de reforma a vapor do metano (RVM) para produção de hidrogênio (DE CARVALHO ALVES, DE ASSI e RIBEIRO DAMASCENO, 2005). A reação é proposta, também de forma simplificada, é:



A reforma a vapor por ciclos químicos é um método moderno e abordado por diversos grupos de pesquisa na comunidade acadêmica (FAN e LI, 2010; GO, SON, *et al.*, 2008; SOLUNKE e VESER, 2010; SON, GO e KIM, 2009). A reforma a vapor do metano, correntemente estabelecida como método majoritário de produção de hidrogênio em escala industrial (GALLUCCI, COMITE, *et al.*, 2006), estabeleceu um rompimento com o modelo anterior utilizado, por décadas, principalmente no século XIX: o “*steam-iron process*” (processo de ferro-vapor) (HACKERA, FANKHAUSERA, *et al.*, 2000).

O processo de ferro-vapor, como é chamado, na verdade, se parecia muito com os ciclos químicos fornecidos pelas técnicas modernas. Carbono era consumido para que fosse possível a decomposição da água em hidrogênio. O princípio básico está representado pela **Figura 2**.

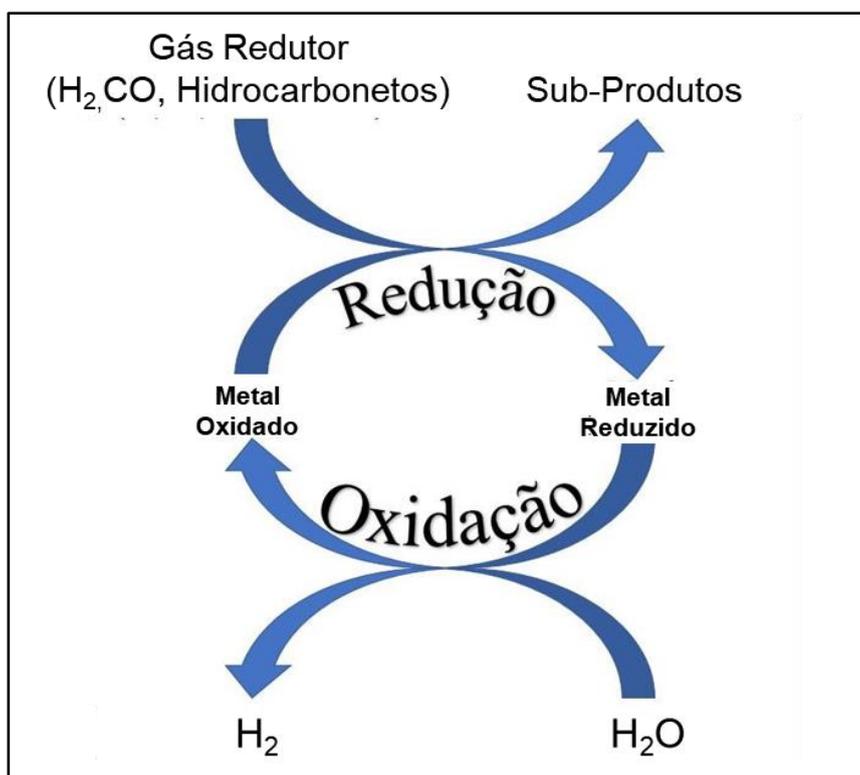


Figura 2 - Ilustração, simplificada, das reações no processo de ferro-vapor adaptado de (PENÃ, LORENTE e HERGUIDO, 2010).

Fica claro, a partir da imagem acima, que os ciclos de redução e oxidação do composto metálico também estavam presentes. Entretanto, a estabilidade e, por conseguinte, a eficiência para produção do gás de interesse por conta dos carreadores de oxigênio era muito baixa.

3.2. A Escolha da Magnetita como Carreador de Oxigênio

A reforma em ciclos químicos vem ganhando muito enfoque na comunidade acadêmica por motivos dos avanços nas tecnologias de produção de nanocatalisadores estáveis.

Estes, no passado, não possuíam o tamanho adequado ao processo (não eram nanopartículas). Por isso, durante a produção dos catalisadores, as partículas, no processo de sinterização geram um catalisador pouco homogêneo e com baixa área superficial, diminuindo a superfície de contato durante a reação e conferindo menor eficiência às reações e menor resistência aos ciclos reativos (CHEN, ZENG, *et al.*, 2006; KIERZKOWSKA, BOHN, *et al.*, 2010).

Ainda, os nanocatalisadores carreadores de oxigênio sofrem aumento e redução de volume, que alteram significativamente, sua estrutura molecular devido aos processos de oxidação e redução. Essa soma de fatores, portanto, acaba por gerar um gradiente de desativação do carreador tornando-o obsoleto com o tempo e, por tal, economicamente menos viável que o processo (RVM) posteriormente aplicado industrialmente (BLEEKER, VERINGA e KERSTEN, 2009).

Para contornar o problema com os carreadores de oxigênio, alguns trabalhos utilizam uma abordagem de partículas de ferro nanoestruturadas (BHAVSAR, NAJERA, *et al.*, 2014; CAO, LU e VESER, 2010; KIRCHHOFF, SPECHT e VESER, 2004). Na literatura é possível perceber diversos esforços no sentido da síntese de diversos nanocarreadores de oxigênio com metais como os óxidos à base de ferro, nióbio, cobre, manganês, cobalto ou cério.

Estes óxidos, junto com os óxidos de ferro, possuem alta reatividade no processo químico, capacidade superior de transporte de oxigênio, alta seletividade para o produto de interesse e excelentes propriedades redox (além, claro, de resistir às elevadas temperaturas) (ZAFAR, MATTISSON e GEVERT, 2005; DAI, LI, *et al.*, 2006).

No entanto, a fim de ser usado no processo em estudo, é fatídico que o carreador metálico deverá ser regenerado pela água e, do ponto de vista termodinâmico, cobre e manganês (e seus óxidos) não podem ser oxidados pela água. Os metais como o cério e o cobalto são demasiadamente caros e tornariam o processo menos rentável economicamente.

Os carreadores à base de nióbio foram desenvolvidos com suporte em óxido de alumínio ($\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) para reforma de metano à base de ciclos químicos e mesmo nas temperaturas altas do processo, 800 °C – 900 °C a conversão do gás metano alcançava 98% (DIEGO, ORTIZ, *et al.*, 2008). Porém, o uso de carreadores à base de nióbio deve ser usado com cautela devido à toxicidade do metal.

Óxidos à base de ferro são considerados promissores candidatos devido ao fácil manuseio e preparo do material, assim como o baixo custo e a sua característica não tóxica (GO, SON e KIM, 2008; KANG SUN, 2007; STEINFELD, FREI e KUHN, 1995)

Por isso, a prática de realizar a síntese de um composto à base de ferro que possua um suporte de hexaluminato de bário, que é uma alumina estável a temperaturas elevadas. Esta alumina, comumente denominada de Fe-BHA, é utilizada a fim de configurar estabilidade às nanopartículas durante os ciclos redox (ARAIA e MACHIDA, 1995; VESSER e LIANG, 2011). A escolha do ferro também se deve a sua abundância elevada na natureza.

Este composto, o Fe-BHA, mostrou excelente reatividade e consideravelmente mais resistência aos ciclos químicos que catalisadores tradicionais, como o níquel suportado em alumina (SANDERS, PAPAS e VESERAB, 2008). Isso se deve porque há um meio-termo entre formar nanoporos que sejam suficientemente grandes, para que não comprometa o transporte de reagentes e produtos e uma robustez relativamente alta do material produzido, para que ele não se desintegre nas temperaturas elevadas.

Ainda, a estabilidade do material é consideravelmente elevada mesmo após muitos ciclos químicos. Registra-se, ainda uma dependência direta do tamanho desta nanoestrutura com a quantidade de hidrogênio formada, como indica a **Figura 3**.

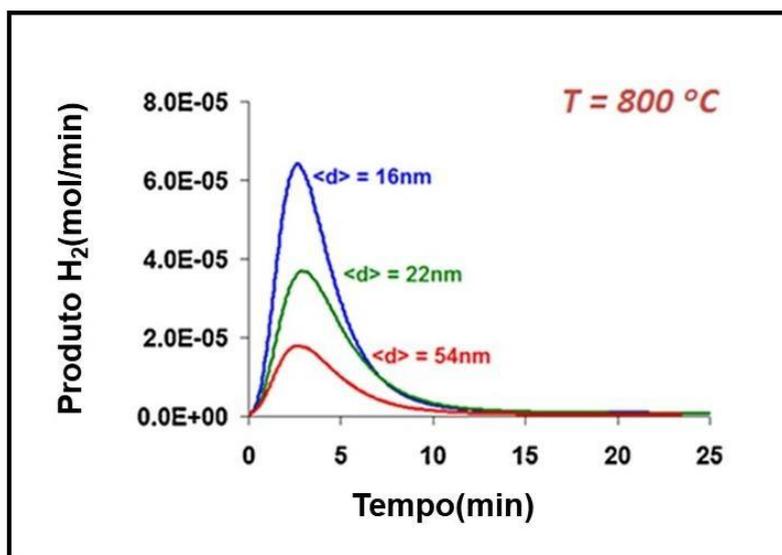


Figura 3 - Produção de H₂, em mol/min, ao variar o tamanho do Fe-BHA a 800°C (BHAVSAR, NAJERA, et al., 2014).

A partir da **Figura 3**, é possível ver três ensaios, a 800°C, usando reforma a vapor com ciclos químicos para produção de hidrogênio. Cada um recebeu um carreador de oxigênio (Fe-BHA) com diâmetro de partícula diferente: ensaio I - 16nm, ensaio II - 22nm e ensaio III - 54nm. O que fica aparente é um aumento da produção de 300% quando comparado o ensaio III com o ensaio I, demonstrando que menores diâmetros produzem maiores quantidades de hidrogênio. Como esperado, o ensaio II, que possui um diâmetro intermediário, também apresenta uma taxa de produção de hidrogênio intermediária.

Os ensaios também foram avaliados quanto à cinética envolvida no produto formado, como indica a **Figura 4**. No entanto, o foco desta análise está na variação da conversão do carreador ao decorrer do tempo, diferente da **Figura 3** que acompanha a variação da taxa de produção de gás hidrogênio no tempo.

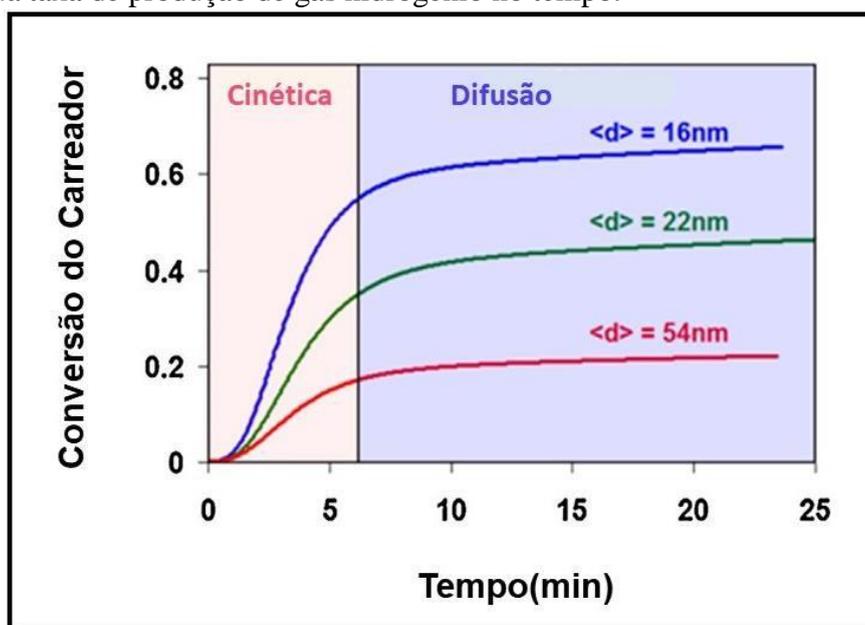


Figura 4 - Curva de conversão durante o processo RVCQ em função do tamanho de partícula de Fe-BHA (BHAVSAR, NAJERA, et al., 2014).

Assim, é mostrado que a reação fica consideravelmente mais rápida, devido à cinética mais favorável, quando realizada com nanopartículas de ferro com menores diâmetros.

Ainda, com 16nm, no ensaio III, a taxa de conversão atinge praticamente 60% enquanto no maior diâmetro, ensaio I, não passa dos 20%. Mostrando que, devido a uma cinética mais favorável, em uma mesma quantidade de tempo, conversões mais altas são atingidas, provando a dependência da eficiência da reação com o tamanho da partícula utilizada.

Durante os cinco primeiros minutos, a reação é extremamente rápida, principalmente quando se considera a utilização de nanopartículas bem pequenas. Logo após este tempo, entra um período de difusão que se mostra visivelmente mais lento que os primeiros minutos de reação.

Isso é devido a formação de camadas de oxigênios que são formadas ao redor do ferro e, a partir dela, criam um ambiente de difícil difusão do produto formado no catalisador (Fe-BHA) controlando a conversão do material produzido (BHAVSAR, NAJERA, *et al.*, 2014). Este comportamento não é único das nanopartículas, acontecendo também com catalisadores mais antigos, como o níquel em suporte de alumina (CHOI, KIM, *et al.*, 2013).

Apesar disso, esses novos catalisadores realmente se tornam capazes de fornecer vários ciclos de processo de reforma sem perder a eficiência, como mostra a **Figura 5**.

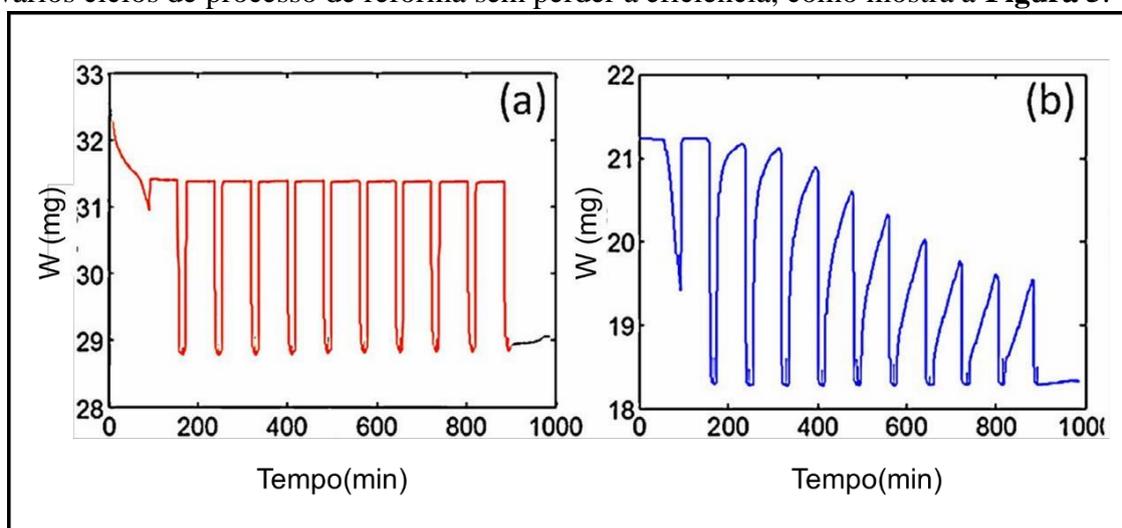


Figura 5 - Desativação do catalisador ao longo do tempo, onde (a) é o Ni-BHA e (b) o catalisador à base de alumina (BHAVSAR, NAJERA, *et al.*, 2014).

Os nanocatalisadores (Figura 5a), como esperado, são bem mais resistentes e trabalham em ciclos por período de tempos maiores com uma desativação bem baixa quando comparado a catalisadores mais antigos, como o da Figura 5b.

Isso indica, portanto, que o fator de projeto crucial para a reformulação da produção de hidrogênio por ciclos químicos foi a adaptação dos carreadores de oxigênio. Com o aumento da estabilidade destes compostos, juntamente com o aumento da demanda para a produção de hidrogênio, se faz bastante conveniente o estudo das etapas de reação envolvidas na técnica de reforma a fim de otimizar o processo e torna-lo, cada

vez mais, atrativo para aplicação industrial.

3.3. O Carreador Metálico à Base de Óxido de Ferro

Este tópico será dividido, para melhor entendimento e segmentação do texto, em dois grupos. O primeiro disserta sobre características gerais de óxidos de ferro e o segundo sobre as possíveis abordagens para o nanosólido de magnetita. O propósito desta secção é elucidar alguns aspectos do óxido de ferro dando um enfoque nos aspectos físicos, químicos e de estrutura geométrica do carreador de oxigênio escolhido, a magnetita.

3.3.1. Aspectos Gerais

Existem diferentes níveis de oxidação para os óxidos de ferro. Entretanto, estes óxidos apresentam, em comum, algumas características entre si. Por exemplo, são sólidos à temperatura e pressão ambiente. Ainda, estes sólidos se apresentam na forma de cristais bem organizados, guardando também propriedades magnéticas.

Os óxidos de ferro são todos baseados¹ em sítios maiores contendo o ânion oxigênio O^{2-} como centro das faces em uma estrutura cúbica de face centrada (FCC), como indicado na **Figura 6** e, como cátions, o ferro ocupando sítios octaédricos e tetraédricos.

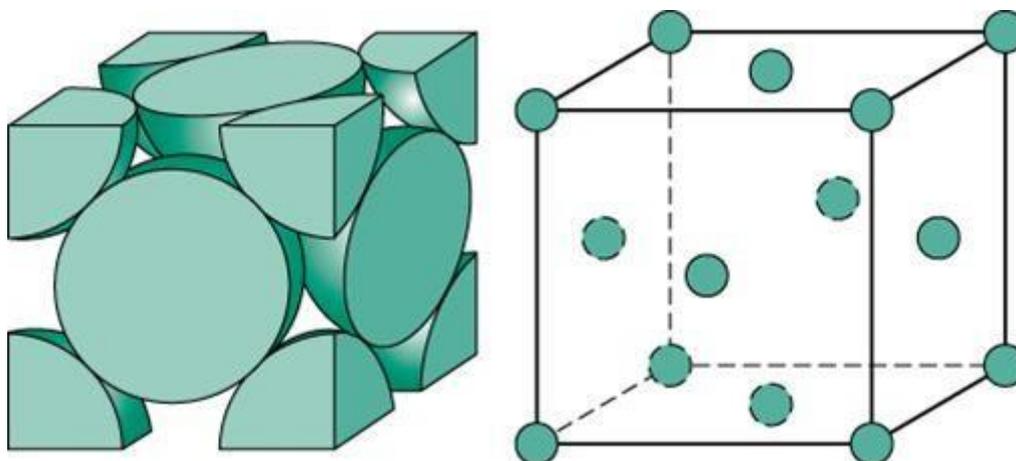


Figura 6 - Representação da estrutura cúbica de face centrada (PENNSTATE COLLEGE OF EARTH AND MINERAL SCIENCES).

Com isso, os oxigênios podem estar posicionados no centro das faces do cubo, representados pela esfera verde pela metade e os ferros bem nos vértices do cubo, representados pelo um quarto de esfera verde.

Existem vários níveis de oxidação para os óxidos de ferro: divididos em a) Wustita, b) hematita, c) magnetita e d) magmita.

¹ O fato dos óxidos de ferro serem todos baseados em FCC não significa, necessariamente, que todos os níveis de oxidação do material possuam tal organização espacial. Entretanto, todas as disposições são baseadas na estrutura supramencionada.

- a) A Wustita é formada em ambientes químicos com alto potencial redutor, já que este é o menor nível de oxidação do ferro possível (Fe^{2+}), formando o FeO com sítios octaédricos para o ferro com estrutura “ NaCl ”.
- b) A hematita é formada em ambientes com alto potencial de oxidação e irá resultar em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ou seja, presença de Fe^{3+} no sólido ocupando sítios octaédricos. A estrutura cristalina é representada pelo coríndon e, a organização estrutural, com base no ânion é a empacotamento hexagonal compacto (HCP).
- c) Em ambientes químicos intermediários, é formada a magnetita, Fe_3O_4 , que possui os dois níveis de oxidação do ferro (Fe^{3+} e Fe^{2+}). O ferro com maior nível de oxidação ocupa os sítios octaédricos. Ambos os níveis de oxidação competem pelos sítios tetraédricos, em que uma metade é ocupada por Fe^{2+} e a outra pelo Fe^{3+} . Esta estrutura recebe o termo especial, dentro da classe dos espinélios, de espinélio invertido.
- d) Ainda, quando a magnetita é oxidada diretamente, convertendo os sítios tetraédricos (Fe^{2+}) em octaédricos (Fe^{3+}) dentro da estrutura de magnetita é formada, então, a maguemita ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

3.3.2. A escolha do Carreador de Oxigênio Magnetita

Como já mencionado anteriormente, a magnetita faz parte de uma estrutura denominada espinélio. Entretanto, esta não é a única estrutura a se encaixar nesta classificação de mineral (espinélio). De fato, a literatura apresenta mais de cento e cinquenta compostos que também apresentam tal arquitetura (HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY, 2000).

A fórmula geral para um espinélio é a AB_2O_4 , onde A e B querem expressar cátions diferentes, como por exemplo MgAl_2O_4 ou mesmo níveis de oxidação diferentes, como na magnetita, $(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ (HILL, CRAIG e GIBBS, 1979).

A organização estrutural do espinélio, com base no ânion O^{2-} , é a estrutura cúbica de face centrada. Com isso, nem todos os sítios disponíveis estão ocupados. Sabe-se que na magnetita, 12,5% dos sítios octaédricos e 50% dos sítios tetraédricos apresentam-se preenchidos (SICKAFUS, WILLS e GRIMES, 2004), como mostra a **Figura 7**.

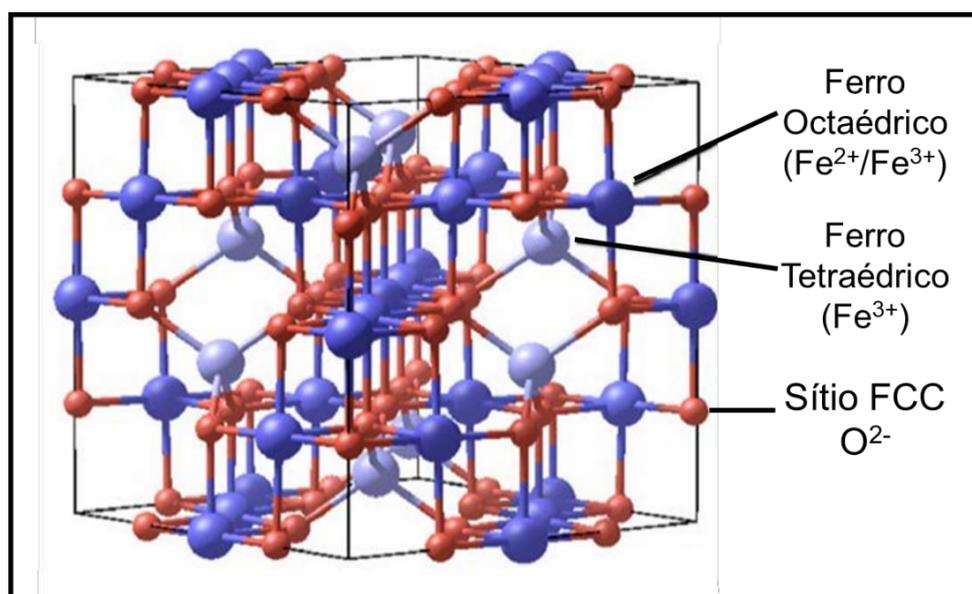


Figura 7 - A representação de um recorte de sólido cristalino do mineral magnetita (WALZ, 2002).

Um espinélio comum, por exemplo, possui os sítios octaédricos ocupados apenas por cátions com maiores níveis de oxidação (nível de oxidação +3), enquanto que os sítios tetraédricos são preenchidos por cátions mais reduzidos (nível de oxidação +2), por exemplo $MgAl_2O_4$.

Agora é necessário fazer uma breve interrupção do conteúdo do capítulo para introdução de uma teoria de muita valia para o entendimento dos espinélios inversos: a teoria do campo cristalino.

3.4. Teoria do Campo Cristalino (TCC)

Esta teoria, TCC, postula que a interação que existe entre o íon central e os ligantes tem natureza eletrostática. Isso ocorre porque os ligantes são considerados cargas negativas que repelem elétrons, principalmente dos orbitais d, do metal.

A interação eletrostática resultante do metal com o ligante irá resultar na remoção parcial da degenerescência dos cinco orbitais d do metal. A quebra da simetria respeita a interação criada entre o orbital de valência do ligante com o orbital de valência do metal (HOUSECROFT e SHARPE, 2013).

Tomando como referência um sistema octaédrico, por exemplo, seis pontos de carga negativa podem se aproximar de um arranjo com tal geometria molecular, como mostra a **Figura 8** abaixo.

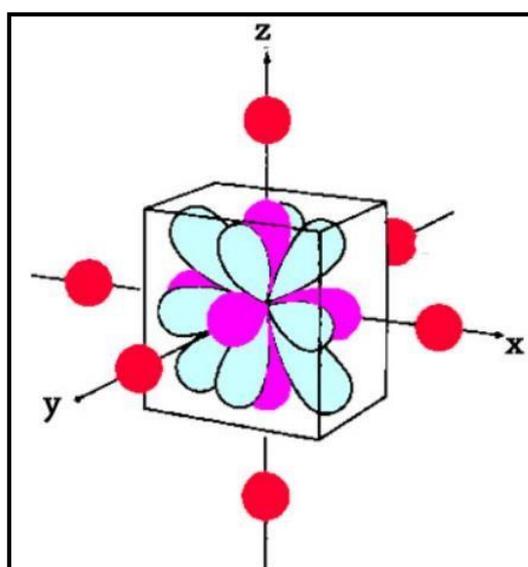


Figura 8 - Ilustração da aproximação dos ligantes ao redor do orbital d do metal (HOUSECROFT e SHARPE, 2013).

Os ligantes podem, desta maneira, interagir com orbitais de simetria diferentes de formas diferentes. Por isso ocorre a quebra na degenerescência dos orbitais d, já que a interação orbital ligante – orbital d do metal será diferenciada, de forma que a representação da energia dos orbital d após a interação com o ligante se mostra esquematizada pela **Figura 9**.

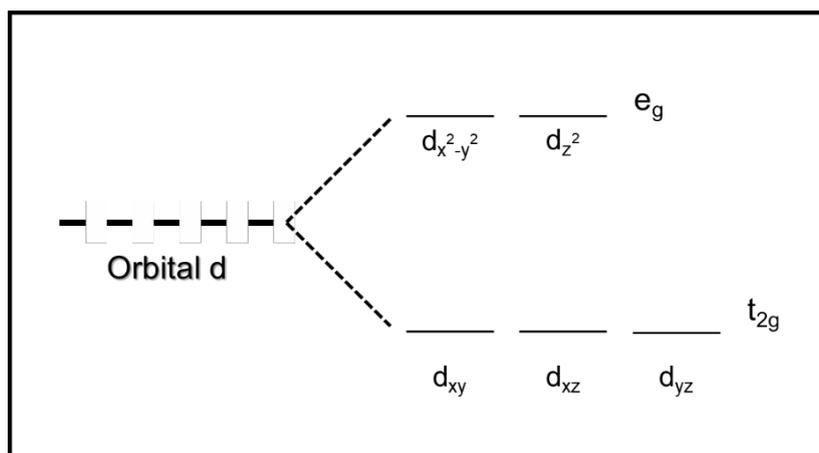


Figura 9 - Esquema simplificado da separação da energia dos orbitais com aproximação dos ligantes no metal para a geometria octaédrica.

Isso acontece porque os elétrons dos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ (e_g) estão posicionados sobre os mesmos eixos cartesianos que os ligantes enquanto que os elétrons nos demais orbitais (t_{2g}) estão alocados nas regiões situadas entre os eixos.

Como resultado, os elétrons nos orbitais e_g são repelidos pelas cargas negativas dos ligantes de forma mais direcionada, dando origem ao nível eletrônico com maior energia, em relação à energia dos orbitais d do cátion não ligado.

Já os orbitais com simetria t_{2g} , menos direcionados, fazem o contrabalanço de energia. Logo, se apresentam como os orbitais mais estáveis. Portanto, adicionar elétrons em orbitais com simetria t_{2g} estabiliza o metal, enquanto adicionar elétrons em orbitais com simetria e_g desestabiliza o complexo ligante-metálico como um todo, com estrutura octaédrica.

Essa energia que pode estabilizar ou desestabilizar o complexo formado é denominada de energia de estabilização do campo cristalino. Ela não deve ser vista como peça fundamental para formação do complexo, pois ele já está formado. Porém, a forma como os elétrons são distribuídos pelos orbitais pode acarretar em diferentes energias de estabilização do complexo como um todo.

De forma geral, a simetria do complexo (octaédrica, tetraédrica e outras) interfere diretamente na maneira de quebra de degenerescência e, por conseguinte, no diagrama dos orbitais. Entretanto, a máxima é absoluta: existem orbitais com efeito estabilizador e orbitais com o efeito reverso.

3.5. Outros Aspectos da Magnetita

O espínlio inverso ocorre quando o cátion menos oxidado (A^{2+}) possui alta energia de estabilização de campo cristalino. Isso faz com que metade dos sítios octaédricos sejam ocupados por estes cátions – carga $2+$. Com isso, os cátions mais oxidados (B^{3+}) passam a ocupar todos os sítios com coordenação tetraédrica e a outra metade dos sítios octaédricos.

A magnetita possui dois sítios de geometria distintos para os átomos de ferro:

sítios octaédricos com ferros com nível de oxidação igual a dois (Fe II) e nível de oxidação igual a três (Fe III) e sítios tetraédricos com nível de oxidação também igual a três (Fe III). Para simplificar a notação, oct significa sítio octaédrico e tet significa sítio tetraédrico. A magnetita, então, pode ser representada como $(\text{Fe}^{3+})_{\text{octa}}(\text{Fe}^{2+})_{\text{octa}}(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}\text{O}_4$.

As aplicações da magnetita são vastas. O mineral pode ser utilizado como catalisador para diversas reações (CANO, YUS e RAMON, 2011; JR. e SATTERFIELD, 2002; HASSANI, KARAC, *et al.*, 2017), como transportador de moléculas dentro de meio biológico (BAJPAI e GUPTA, 2009) ou mesmo em contexto mais convencionais como no contraste em obtenção de imagem por ressonância magnética nuclear (CERDAN, RUEDI, *et al.*, 1989).

Ainda, o mineral pode ser obtido diretamente da natureza, passando por processo de cominuição para ajustar o tamanho das partículas e purificação. Porém, a aplicação tecnológica moderna requer o uso de escala nanométrica desses materiais.

Como já foi dito, a abordagem nano revolucionou diversos processos químicos. Portanto, a síntese de nanopartículas magnéticas, como a magnetita, é de fundamental importância.

3.6. Síntese da Nanopartículas de Magnetita

A síntese de nanopartículas de magnetita, de forma ampla, requer alguns cuidados básicos. O material é formado por fontes catiônicas com valores de oxidação diferentes. Portanto, é crucial cuidar para que o ferro reduzido não seja oxidado facilmente em atmosfera oxigenada.

Qualquer síntese de nanopartículas magnéticas se preocupa, principalmente, com as características físicas que ditam a qualidade do método empregado. Pois, ao produzir estes materiais, é desejado que o produto formado tenha tamanho de partícula bem definido, ou seja, quanto menor a dispersão de tamanho das partículas, melhor. Ainda, diferentes sínteses ou mesmo controles de processos diferentes, como temperatura, pH do meio reacional, podem influenciar no tamanho de partícula do material formado.

No entanto, este fator não representa necessariamente uma adversidade, já que existem aplicações diferentes para tamanhos de partículas diferentes. O importante é que a qualidade do produto seja mantida, assegurando que o material produzido é, de fato, o de interesse (por exemplo, magnetita e não qualquer outro dos óxidos de ferro) e tamanhos de partículas tão bem definidos quanto possível.

Para síntese de nanopartículas magnéticas, com uma rápida busca pela literatura é possível encontrar uma gama de processos diferentes. Entretanto, ao melhor das buscas, quando se trata de magnetita, quatro deles se destacam: a) a síntese hidrotérmica ou solvotérmica (HAYASHI e HAKUTA, 2010), b) a síntese por decomposição térmica (ZBORIL, MASHLAN e PETRIDIS, 2002), c) técnicas de co-precipitação (MATTEIS, CUSTARDOY, *et al.*, 2012) e d) síntese de precursores poliméricos (MEERODA, TUMCHARERN, *et al.*, 2008).

a) A síntese hidrotérmica é um caso particular da síntese solvotérmica majoritariamente pelo solvente utilizado. Enquanto uma usa um solvente qualquer (solvotérmica), geralmente uma solução do solvente da síntese com água, a outra se baseia na síntese em meio aquoso.

Como reagente, além do solvente que interage no meio reacional, são utilizados, ainda, os metais na forma de sais, chamados de precursores metálicos. Pois estes se dissociam com facilidade, possibilitando o metal livre na forma iônica, e são mais econômicos que trabalhar com o metal na forma reduzida e purificada.

De forma concisa, as reações envolvidas nesta técnica são realizadas sob alta temperatura e pressão. O intuito é possibilitar o aumento da solubilidade dos precursores metálicos.

Com isso, a mobilidade dos íons é promovida com maior eficiência e irá, auxiliada pela baixa viscosidade do solvente utilizado ou mesmo da água, favorecer choques formando um grande volume de precipitado de forma mais rápida.

b) Para o segundo método, existe um conjunto de técnicas que o forma. Dentre os diversos métodos que estão categorizados como síntese por decomposição térmica, um método se destaca pelo seu grande uso: o método poliol. Isso se deve, principalmente, pela fácil implementação deste método, com relativo baixo custo e principalmente porque o produto formado possua tamanhos de partículas bem diminutas e, também, uma baixa dispersão de tamanho.

O modelo recebe esse nome, poliol, porque o solvente é um álcool com mais de uma hidroxila, geralmente o etilenoglicol pois possui alto ponto de ebulição. Este processo consiste em promover a redução do íon metálico em um solvente orgânico, com ou sem presença de agente surfactante.

O poliol atua como solvente, agente redutor e meio de crescimento das nanopartículas. Pois, a princípio ele solubiliza os precursores metálicos. E, com o aumento da temperatura, ele se degrada em aldeído que poderá reduzir o metal até o mais baixo número de oxidação. Depois, o próprio poliol irá oxidar o metal então reduzido fornecendo um complexo oxigenado do metal.

c) Para a terceira técnica, de co-precipitação - que pode acontecer em meio aquoso ou não, é necessário que a concentração dos cátions seja superior ao produto de solubilidade do cátion com o ânion que irá induzir a precipitação da nanopartícula.

Basicamente, a síntese produzirá um composto intermediário do cátion, como um oxalato ou um hidróxido, que irá sofrer reações químicas posteriores a fim de chegar no produto de interesse.

Para isso, é fundamental que a precipitação ocorra mediante mudança de pH e somente no momento desejado, para que haja controle do produto formado. Ou seja, não deve haver precipitação durante o processo de solubilização do metal e, ao ajustar o pH, a mudança dever ser gradual a fim de garantir a qualidade e uniformidade do produto.

d) Por último, a síntese por precursores poliméricos requer meio aquoso. Isso é necessário para solubilizar o ácido orgânico, geralmente o ácido cítrico, que tem como papel formar um quelato com o metal de interesse.

Após a formação do complexo ácido orgânico – metal, a coordenação neste composto é muito forte. Por isso, é necessário que haja a calcinação do material formado para remover a parte orgânica e, com isso, separar o metal oxidado de interesse.

Os meios de produção de magnetita não são novos. Porém, a motivação para produção de partículas bem pequenas faz com que as metodologias de síntese ganhem diversas adaptações recentes.

Como exemplo, técnicas pós-síntese, como a sinterização, que atua como uma compactação à quente do pó de magnetita, a fim de formar cristais com tamanhos bem definidos e uniformes (DUBEY e KAIN, 2017), vêm aparecendo como fortes contribuições para o desenvolvimento de processos eficazes para formação de nanopartículas de magnetita.

Portanto, apesar de já estabelecida a síntese deste material, continua latente a busca por novas técnicas que cumpram o papel de desenvolver um material capaz de dar conta de suas novas aplicações, principalmente na escala dos nanômetros.

3.7. Modelos Teóricos Aplicados aos Sólidos Nanométricos: Superfície, Bulk e Cluster

A abordagem teórica dos sólidos com escala nano é delicada. Estes sólidos possuem dimensão entre 1 e 100 nm (ATKINS, OVERTON, *et al.*, 2010). No que tange à química teórica computacional, apesar dos notáveis avanços no poder de cálculo das máquinas modernas, tratar sólidos pode ser complicado.

A simulação computacional, dispõe de diferentes possibilidades de descrição do sólido. Nesta seção, encontramos três possibilidades de descrição: a) bulk, b) superfície e c) cluster.

a) O fundamento por trás da formação do bulk sólido é simples. Uma quantidade significativa de átomos que representem a estrutura.

Desta forma, as propriedades do bulk ficam intimamente correlacionadas com as propriedades do sólido inteiro, como um todo. Assim, o bulk recebe um tratamento com condições periódicas de contorno através de uma supercélula totalmente preenchida, superfície mais a parte interna, que será replicada a fim de modelar todo o sólido. Por esse motivo, em alguma extensão, representam uma fase infinita; ou seja, como se não houvessem interfaces.

b) A química envolvida em uma superfície sólida é única, com propriedades diferentes. É bem estabelecido, por exemplo, que o calor específico de um pó fino é maior que sua estrutura em bulk (CHEN, ALLDREDGE e WETTE, 1971), abordagem que será descrita à frente.

Teoricamente, a superfície é simulada através das condições periódicas de contorno (CPC). De maneira prática, CPC é usada quando uma certa quantidade de átomos de interesse é enclausurada em uma espécie de “caixa”, chamado de célula, que será replicada nas dimensões cartesianas de interesse com o intuito de completar todo o espaço.

A ideia fundamental é que se um determinado átomo se move na célula original, esse átomo terá o mesmo movimento nas demais caixas replicadas. Com isso, ao trabalhar apenas com uma caixa é possível descrever uma área replicada bem maior e, com isso, diminuir consideravelmente o custo computacional (INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY GUWAHATI, 2012).

c) Por último, mas não menos importante, consiste em aproximar o sólido por uma abordagem simplificada de cluster. Esta abordagem foi utilizada no presente

projeto. Para tal, é montado um conjunto de átomos conectados que representam uma menor unidade do sólido, sem considerar condições periódicas de contorno.

A ideia do cluster é que ele possa conter a menor unidade de átomos possíveis e continuar representando de maneira satisfatória as propriedades físicas e químicas do material estudado.

3.8. Múltiplos Estados de Multiplicidade e “Cruzamento Intersistemas”

A função de onda eletrônica deve ser antissimétrica pois, desta maneira, garantimos que o princípio da exclusão de Pauli seja obedecido, ou seja, dois elétrons diferentes não podem ocupar o mesmo spin-orbital.

O spin-orbital é uma aproximação válida para a função monoelétrica que adiciona a função de spin, inerente a qualquer elétron e que permite garantir condição de antissimetria, onde:

$$\Psi = \psi \cdot \alpha \text{ ou } \Psi = \psi \cdot \beta$$

Onde a função de onda Ψ possui termos espaciais (ψ) e de spin (α e β).

Um tratamento para o momento angular total S de um átomo é definido como o vetor soma dos spins individuais de cada elétron.

$$S = \sum_i^n S_i$$

Com o vetor S_i ,

$$S_i = |s_1 + s_2|, |s_1 + s_2 - 1|, \dots, |s_1 - s_2|$$

E s_1 ou s_2 podendo assumir valores positivos (+1/2) ou negativos (-1/2) dependendo da forma como este está emparelhado em uma distribuição eletrônica em orbitais.

Sendo o número total de estados de multiplicidade igual a:

$$M_s = \sum_{S=S_{min}}^{S_{max}} (2S + 1)$$

Com os valores de M_s sempre inteiros começando em 0.

Por isso, quanto maior o número de elétrons, em um determinado arranjo de átomos, maiores são as possibilidades de configuração de multiplicidades que aquele sistema pode ter em seu estado de mais baixa energia.

Uma forma simples de fazer uma interpretação da complexa matemática envolvida neste problema seria:

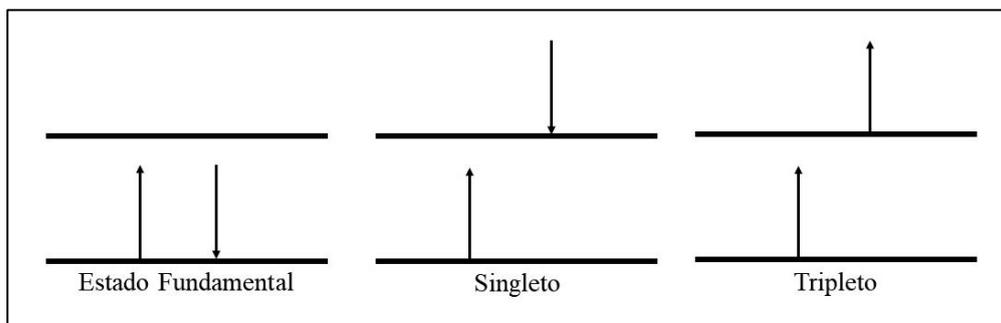


Figura 10 – Representação simplificada para a forma do diagrama de orbital molecular e a sua respectiva multiplicidade.

Para óxidos de ferro, por exemplo, adotando a descrição teórica de cluster, a multiplicidade do modelo mínimo de magnetita (Fe_3O_4) de mais baixa energia encontrada foi quinteto em nível B3LYP/6-31G** (ERMAKOVA, YUROVA, *et al.*, 2013). Estudos mostram, no entanto, que isso não é garantia para que estruturas análogas, mesmo partindo da mesma estrutura apresentem a mesma multiplicidade.

Para a wüstita, $(\text{FeO})_n$, por exemplo, a partir do crescimento estrutural de uma unidade de FeO que apresentou multiplicidade singleto, a montagem com duas dessas unidades de FeO formando o $(\text{FeO})_2$ apresentou multiplicidade quinteto como a de menor energia (N. O. JONES, 2005).

Às vezes, ao passo que a reação ocorre, é possível encontrar estados que se cruzam. Por isso, não raro a multiplicidade dos reagentes de uma reação não é a mesma que a dos produtos. Isso se chama “cruzamento intersistemas” pois, em alguns casos, a superfície de energia potencial do estado de maior estabilidade dos reagentes é distinta do estado de multiplicidade que configura maior estabilidade para os produtos como indica a **Figura 11** (YARKONY’, 1992).

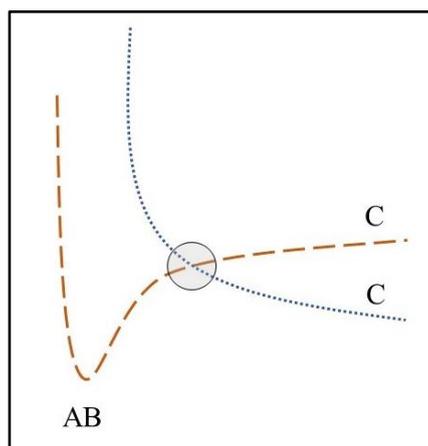


Figura 11 - Fotodissociação $\text{AB} \rightarrow \text{C}$ com o produto C em uma multiplicidade diferente e mais estável que a superfície do reagente.

3.8.1. Contaminação de Spin

O tratamento abordado para este trabalho foi à base da teoria do funcional de densidade (DFT) a partir de funções de onda não restritas (UHF), ou seja, a liberdade de tratar o sistema com partes espaciais diferentes para os elétrons com *spin up* (α) e *spin down* (β).

De modo que, ao entender que o operador momento de spin $\langle S^2 \rangle = S(S+1)$ deve comutar com o hamiltoniano (H) não restrito, pois não possui nenhum termo que trate a parte de spin no hamiltoniano na expressão do cômputo de energia, a partir da função de onda, $H\Psi = E\Psi$, vemos que:

$$\langle S^2 \rangle_{\text{exato}} = \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} \right) \cdot \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} + 1 \right)$$

Onde N_α e N_β são o número de elétrons com *spin up* ou *spin down* respectivamente.

No entanto, operador dentro do tratamento UHF é diferente (SZABO e OSTLUND, 1962), com $\langle S^2 \rangle_{\text{UHF}}$:

$$\langle S^2 \rangle_{\text{UHF}} = \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} \right) \cdot \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} + 1 \right) + N_\beta - \sum_{i,j}^{\text{ocupados}} |\langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \rangle|^2$$

O termo ψ_i^α e ψ_j^β indicam a função de onda dos elétrons com *spin up* e *spin down* respectivamente. A subtração dos dois últimos termos da expressão acima ($N_\beta - \Sigma$) é sempre não negativa tornando o valor de multiplicidade, portanto, contaminada. A fim de eliminar este tratamento seria necessário cálculos em nível *Ab Initio* que, para o sistema trabalhado são tão custosos quanto impossíveis e, por isso, a contaminação de spin e o tratamento DFT/UHF se mostra como opção para descrição deste sistema.

4. MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Este capítulo, visando um melhor entendimento, será dividido em sete tópicos que ditam acerca do aparato teórico associado aos cálculos computacionais realizados neste trabalho.

4.1. Função de Onda e Equação de Schrödinger

A função de onda descreve o estado quântico de um sistema com apenas uma ou mesmo mais partículas. A princípio, uma função de onda deve conter todas as informações sobre o sistema químico considerado. Geralmente é representada pelas letras gregas ψ ou Ψ .

A fim de descobrir os valores de energia de um sistema químico, é estritamente necessário a aplicação da equação de Schrödinger. Esta é uma equação matemática de autovalor e autovetor que possui como solução a função de onda associada ao problema estudado, como segue abaixo.

$$\hat{H}.\Psi = E.\Psi$$

Esta função possui o operador hamiltoniano \hat{H} , que opera sobre a função de onda Ψ retornando a energia E do sistema e a mesma função de onda Ψ (problema de autovalor e autovetor).

Resolvida, de forma independente do tempo, esta equação se dá por:

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(r)}{\partial r^2}}_{\text{Energia Cinética}} + \underbrace{V(r)\Psi(r)}_{\text{Energia Potencial}} = E\Psi(r)$$

Entretanto, na maioria das vezes para os sistemas estudados, esta função não tem solução exata. Para solucionar este problema, então, é necessário encontrar métodos aproximados que sejam capazes de gerar funções de onda que descrevam o problema abordado.

Dada a Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO), discutida com mais rigor no capítulo a seguir, a função de onda é representada por um produto de uma função eletrônica, portanto dependente dos elétrons e uma função nuclear, logo dependente da posição nuclear. Sendo assim, resolve-se o problema eletrônico, através da equação de Schrödinger, de forma separada do problema nuclear.

A otimização da função de onda é a resolução do problema eletrônico, seguindo o teorema variacional. Este teorema é importante, já que este garante que, dada uma função de onda aproximada de qualquer sistema químico, a energia desta função será no mínimo a energia da função de onda exata do problema (LEVINE, 2013).

Acontece que, embora a solução do problema eletrônico se dê separadamente, ela depende das posições nucleares. Portanto, os valores de energia, mudam com a mudança da posição dos núcleos.

4.2. Aproximação de Born-Oppenheimer

A mecânica quântica e descrição teórica dos sistemas atômicos é governada pela equação de Schrödinger, que é mostrada na forma resumida abaixo:

$$\hat{H}.\psi = E.\psi$$

Onde H é o operador Hamiltoniano e Ψ representa a função de onda que guarda todas as características do sistema. O autovalor E é a energia do sistema. O operador Hamiltoniano tem coordenadas com relação ao núcleo R e com relação aos elétrons r.

$$H(r, R) = T_N (R) + H_e(r, R)$$

Indicando T_N como o operador de energia cinética dos núcleos e H_e como o operador da parte eletrônica do sistema, em termos de coordenadas nucleares e eletrônicas, respectivamente, r e R.

O operador H_e possui termos de energia cinética, termos de interações elétron-elétron V_{ee} , termos de interações elétron-núcleo V_{eN} e termos de interações entre os núcleos V_{NN} . Usando Born-Oppenheimer, uma primeira consideração consiste em separar a função de onda eletrônica (Ψ_e) da função de onda nuclear (Ψ_N) em um produto (SZABO e OSTLUND, 1962):

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R).\Psi_N(R) \quad (11)$$

Ao aplicar a função de onda acima na equação de Schrödinger:

$$(T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee})\Psi_e(r, R).\Psi_N(R) = E.\Psi_e(r, R).\Psi_N(R) \quad (12)$$

Então, considerando a aproximação adiabática $T_N.\Psi_e(r, R).\Psi_N(R) \approx \Psi_e(r, R).T_N.\Psi_N(R)$,

$$(T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}).\Psi_e(r, R) = H_e.\Psi_e(r, R) = E(R).\Psi_e(r, R) \quad (13)$$

Equação que envolve coordenadas eletrônicas. Ou, para os núcleos:

$$(T_N + E(R)).\Psi_N(R) = H_N.\Psi_N(R) = E.\Psi_N(R) \quad (14)$$

Com isso, a equação com coordenadas eletrônicas fornece, portanto, a energia eletrônica, enquanto a solução da equação com coordenadas nucleares acima fornece, então, a energia nuclear do problema. A energia total, então, recebe contribuições nucleares e eletrônicas.

4.3. Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory*), que surgiu na década de 60, é gerada a partir de um teorema que indicava a resolução da equação de Schrödinger adotando a energia como um funcional da densidade eletrônica (SZABO e OSTLUND, 1962; HOHENBERG e KOHN, 1964).

O formalismo desta teoria foi estabelecido a partir dos dois teoremas fundamentais

de Hohenberg e Kohn (1964). A princípio, estes teoremas demonstraram que a densidade eletrônica deve conter qualquer informação que pode ser obtida através da função de onda de muitos elétrons.

Pode-se determinar completamente um problema com $3N$ variáveis, onde N é número de elétrons, utilizando esta abordagem (DFT). Faz-se necessário, para isso, tomar cuidado de transportar todos os outros termos do hamiltoniano que representam um sistema polieletrônico como um funcional único da densidade eletrônica.

A partir disso, todas estas variáveis são reduzidas a apenas três, já que a densidade é única e função das três dimensões - uma das maneiras de reduzir o custo computacional, é diminuir o número de coordenadas de integração (TRZESNIAK, 2002).

A DFT é usada para estudar a estrutura eletrônica, principalmente o estado fundamental, de sistemas como átomos, moléculas e sólidos. Esta teoria permite determinar as propriedades de um sistema de muitos elétrons com funcionais, isto é, funções de outra função, a qual neste caso é a densidade eletrônica.

4.4. Teoremas de Hohenberg e Kohn

Estes trabalhos mostram, através de dois teoremas, que a partir da densidade eletrônica do sistema, no estado fundamental, a energia do estado fundamental pode ser obtida de maneira exata através da densidade eletrônica.

O primeiro teorema estabelece que a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é determinada unicamente, com exceção de uma constante, a partir de um potencial externo.

O segundo teorema explicita que a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia, obtido a partir da densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Qualquer densidade diferente, $\rho'(\mathbf{r})$, conduzirá a uma energia maior que a do estado fundamental ($E[\rho'(\mathbf{r})] > E[\rho_0(\mathbf{r})]$).

Este teorema torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a densidade do estado fundamental. Existem muitas possibilidades para a densidade eletrônica, porém o problema é resolvido por minimização. Ao encontrar a densidade para a qual a energia é mínima, a densidade do estado fundamental é encontrada.

4.5. Superfície de Energia Potencial (SEP)

A superfície de energia potencial (SEP) é um conceito fundamental no estudo de sistemas com átomos. Uma SEP é uma representação gráfica entre a energia da geometria de um sistema quando seus parâmetros geométricos são variados (CRISPIM, FURONES e LOUREIRO, 2014).

A mencionada função resulta da aproximação de Born-Oppenheimer, que de maneira bem concisa, separa a movimentação eletrônica dos respectivos movimentos nucleares atômicos que constituem o sistema molecular.

Essa separação é possível quando se considerar que os núcleos, mais pesados, se

deslocam de maneira muito mais lenta que os elétrons. Assim, cada modificação no arranjo nuclear é suficientemente lenta quando comparada com a reordenação eletrônica, associada a este novo arranjo.

Podemos, então, representar a SEP como uma função em um conjunto de múltiplas variáveis $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, que representam as posições nucleares. Devido as variáveis, a função gerada cobre um hiperespaço de múltiplas dimensões, sempre associados a quantidade de átomos, constantemente denominado de hipersuperfície.

4.6. Pontos Estacionários

A partir da superfície de energia potencial é possível visualizar a resposta energética do sistema a partir de coordenadas importantes do sistema. A **Figura 12** mostra, por exemplo, o efeito de alterar a distância de ligação oxigênio-hidrogênio e o ângulo HÔH da água.

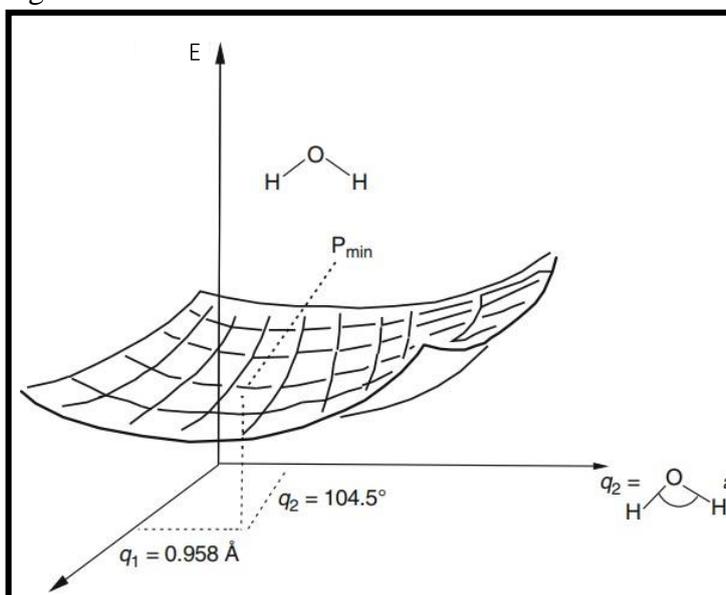


Figura 12 - Representação da SEP da água com relação as coordenadas de estiramento e deformação angular (LEWARS, 2011).

Portanto, existe um ponto P_{\min} de coordenadas de geometria da água em que a energia deste composto é minimizada. A isto, é chamado mínimo de energia e ele deve representar um ponto estacionário na superfície de energia potencial (LEWARS, 2011).

Ainda, neste ponto, sabemos que:

$$\frac{dE}{dq} = 0$$

Onde E é a energia do sistema e q todas as coordenadas envolvidas no sistema. Desta maneira, os compostos estacionários do sistema são representados por estados mínimos na SEP, como acontece com os reagentes, produtos e complexos intermediários de reação que estão situados entre o início (reagentes) e final (produtos) da reação.

4.7. Estados de Transição

Uma reação química é aquela que converte reagentes em produtos (CAMPOS, 2000). Entretanto, esta transformação não é direta e, na SEP é possível ver pontos em que dois mínimos são conectados por um máximo somente em uma coordenada de reação (LEWARS, 2011). Este ponto recebe o nome de estado de transição, como mostra a **Figura 13**.

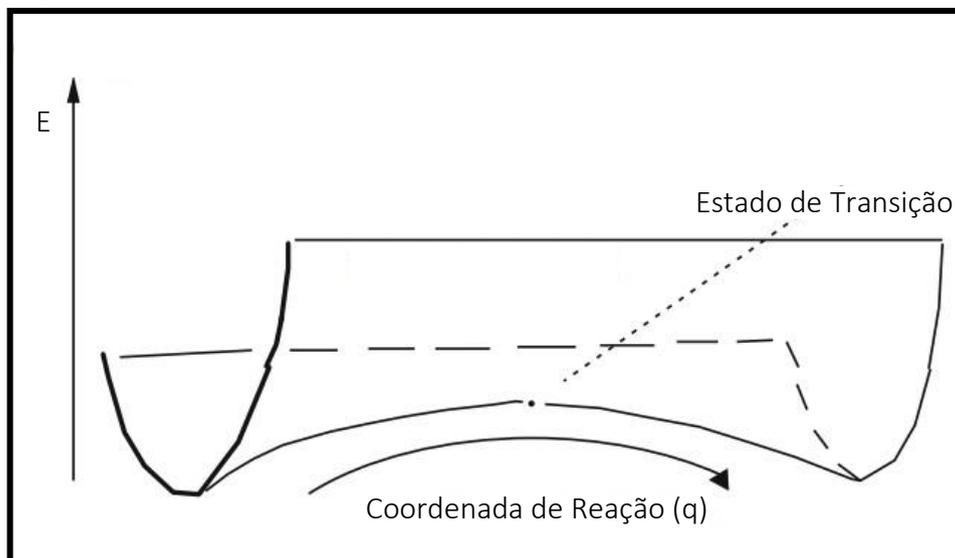


Figura 13 - Esquema simplificado da superfície de energia potencial para uma reação química (LEWARS, 2011).

Sabendo que, na figura acima, q é a coordenada de reação e E é a energia do sistema, podemos inferir que, para o estado de transição:

$$\frac{dE}{dq} = 0 \text{ e } \frac{d^2E}{dq^2} < 0$$

4.8. Energia de Ponto Zero (ZPE)

Com o intuito de afirmar se um composto é um mínimo, é fundamental que seja realizado o cálculo de frequências vibracionais. Este cálculo busca pelos modos normais de vibração de uma determinada molécula.

Estes modos, de maneira simplificada, são as mais simples vibrações. Ao combiná-los é possível gerar qualquer outra vibração.

Para calcular a energia dessas vibrações o modelo quântico de oscilador harmônico é adotado. Este assume que a superfície de energia potencial, para um estado mínimo, de todas as coordenadas que envolvem ligações (estiramentos, deformação angular, etc) é aproximada por um termo quadrático, como lei de Hooke, dado por:

$$E = \left(\frac{1}{2} + n \right) \cdot h\nu$$

Onde E é a energia vibracional, n o estado do sistema (fundamental, primeiro estado excitado e outros), h constante de Planck e ν representa a frequência. Esta energia de ponto zero (ZPE), então, advém da diferença que existe entre o poço potencial de energia vibracional e a energia do estado fundamental (LEVINE, 2013).

4.9. Otimização de Geometria

A otimização de geometria é constantemente utilizada para minimizar a energia de um composto tanto quanto possível, dado um nível de cálculo, consiste na utilização de métodos padrão de análise de uma função multivariada para encontrar pontos críticos na superfície que representa a função. No caso, a superfície de energia potencial (SEP), respaldado pelo teorema variacional.

O conceito de SEP surge pela aplicação da Aproximação de Born-Oppenheimer. A SEP é formada utilizando-se do princípio variacional (para a função eletrônica – resolução do problema eletrônico) em cada conformação geométrica (posições nucleares) possível, ou seja, cada ponto da superfície. Neste sentido a SEP é uma função de energia das posições nucleares.

Para que este processo, de otimização de geometria, ocorra é necessário que o método de cálculo realize o cálculo da energia de inúmeras conformações do sistema, até chegar a um mínimo de energia dado um certo critério de convergência.

Assim, ao selecionar, arbitrariamente, uma geometria inicial é possível encontrar um mínimo local, o qual não significa que esta conformação seja a mais estável da molécula, que é indicada pelo mínimo global (CRAMER, 2004) como é mostrado pela **Figura 14**.

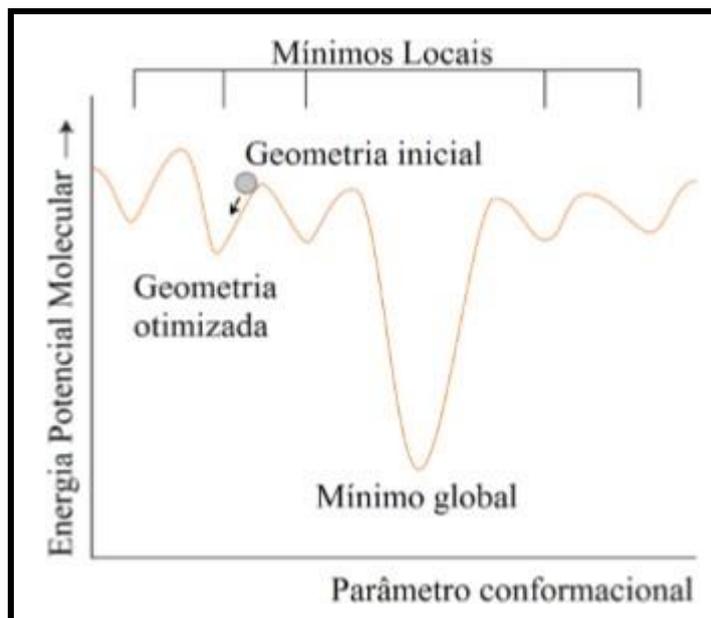


Figura 14 - Esquema de otimização de geometria (ATKINS e PAULA, 2006).

5. METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado em duas etapas: a descrição do cluster de magnetita e a abordagem teórica da reação de redução total da reforma a vapor por ciclos químicos. Foi utilizado, portanto, o programa JAGUAR (BOCHEVAROV, HARDER, *et al.*, 2013) para a primeira etapa e, na segunda etapa, o programa ORCA (NEESE, 2012) foi utilizado a fim de realizar todos os cálculos teóricos pertinentes a serem apresentados. De forma auxiliar, o editor molecular adotado foi o Avogadro (HANWELL, CURTIS, *et al.*, 2012).

Foram realizados, então, cálculos de otimização de geometria para encontrar mínimos na superfície de energia potencial, bem como cálculos de busca por estados de transição. Ainda, cálculos de frequência foram realizados para confirmar a presença real dos estados de transição, que devem apresentar frequências imaginárias. Esses cálculos geram, também, os valores de energia de ponto zero.

Todos os cálculos foram testados em três diferentes multiplicidades: singlete, tripleto e quinteto a fim de descobrir qual era a multiplicidade que fornecia o menor valor de energia, ou seja, a multiplicidade do estado fundamental.

O nível de cálculo foi o BPW91 com a base LAV2P (HAY e WADT, 1985). A base é uma combinação de base de Pople 6-31G com polarização dupla (d,p) para átomos desde hidrogênio até hélio e Potencial Efetivo de “Caroço” (ECP, do inglês - *effective core potential*), que não considera todos os elétrons na função de onda, aproximando os de camada interna como constituinte do núcleo, para átomos de ferro.

A escolha deste funcional se deve porque, a princípio, seria descrito apenas o estado de multiplicidade singlete. E, para este estado, o funcional B3LYP apresentava uma boa descrição.

Entretanto, ao varrer a literatura e verificar a necessidade da descrição de outros estados de multiplicidade foi criada a urgência de um funcional que fosse capaz de encontrar estruturas de forma tão rápida quanto possível e, mais importante ainda, fosse capaz de localizar geometrias condizentes com as reações químicas estudadas. O funcional B3LYP constantemente encontrava problemas com a convergência do SCF em estados de multiplicidade tripleto e quinteto.

Desta forma, os cálculos em nível BPW91/LAV2P** se mostraram satisfatórios já que, para as etapas descritas neste projeto, o conjunto funcional/base foram capazes de mapear a superfície de energia potencial estudada.

6. RESULTADOS I: CLUSTER DE MAGNETITA

Os nanosólidos de magnetita, empregados na reação de redução, receberam tratamento teórico de cluster. Para isso foi empregado uma abordagem crescente desde uma unidade mínima de magnetita com três átomos de ferro e quatro de oxigênio (Fe_3O_4) até quatro vezes a unidade mínima da magnetita, que terá quatro vezes o número de átomos também ($\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$).

Este número foi escolhido porque foi a unidade mínima de magnetita que, posteriormente, na etapa de reação, possibilitou uma estrutura robusta o suficiente para não perder a estabilidade ao longo das etapas de reação.

A multiplicidade da magnetita varia muito com a abordagem teórica utilizada (molécula, cluster, superfície e outros). Num cluster, ela sofre forte influência do tamanho escolhido e da disposição espacial dos átomos na própria estrutura. E, como é constatado na literatura, é importante considerar uma gama de valores para multiplicidade haja visto que, por exemplo, compostos como a magnetita Fe_3O_4 podem, segundo alguns autores, apresentar valores para o estado fundamental com multiplicidade acima de vinte.

No entanto, para este trabalho, o foco é a descrição das etapas da reação de redução e, portanto, no intuito de descrever o máximo de estados de multiplicidade, os clusters foram avaliados em três estados eletrônicos distintos: singleto, tripleto e quinteto.

Ao buscar na literatura, é possível encontrar descrições para o Fe_3O_4 e o Fe_6O_8 . Ainda existe descrição para o cátion de Fe_9O_{12} . Entretanto, ao comparar todas as geometrias que foram propostas na literatura, elas não são parecidas; levando a uma alta dispersão de dados. Por isso, fez-se necessário o estudo sistemático do aumento do tamanho do cluster (ERMAKOVA, YUROVA, *et al.*, 2012 ; GUTSEV, BELAY, *et al.*, 2016; SHIROISHIA, ODA, *et al.*, 2005; YANHUA LI, 2016).

O cluster de Fe_3O_4 , por exemplo, foi descrito em diversos funcionais (B3LYP, PBE, PBE96, PW91) e multiplicidades, dentro da teoria do funcional de densidade, com o conjunto de base 6-31G* e SBK. Este cluster também foi descrito pelo método semi-empírico, que utiliza alguns parâmetros para auxiliar o cálculo de energia, através do PM6 (tipo de semi-empírico). Existiu uma grande dispersão de resultados no tangente à correlação energia-multiplicidade como mostra a **Figura 15** (ERMAKOVA, YUROVA, *et al.*, 2012).

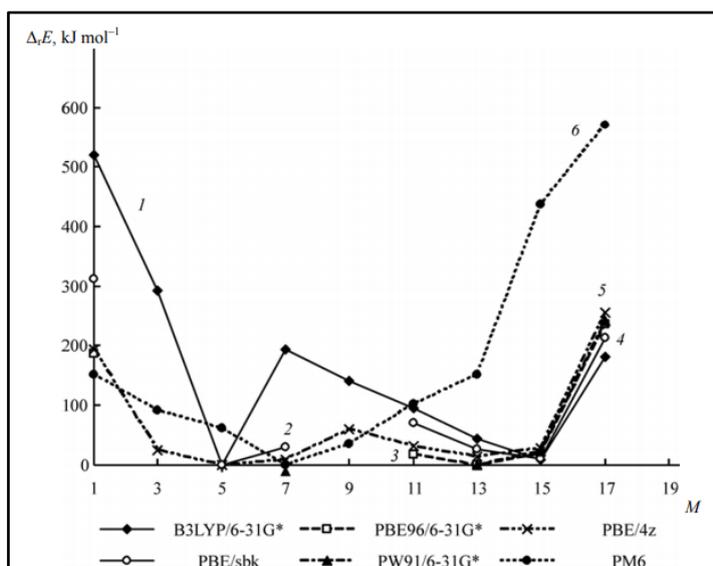


Figura 15 – Energia total calculada $\Delta_r E_{\text{tot}}$ do Fe_3O_4 em função da multiplicidade de spin (ERMAKOVA, YUROVA, et al., 2012).

O cluster de Fe_3O_4 apresentou uma grande variação de multiplicidade para o estado fundamental ao variar o nível de cálculo utilizado. A multiplicidade quinteto ou septeto, ou mesmo o valor de multiplicidade indicado pela multiplicidade treze ou quinze no gráfico acima apresentaram compostos com energias baixas o suficiente para serem aceitos como estado fundamental.

Os dados de geometria para este cluster, Fe_3O_4 , também não entram em boa concordância, onde diferentes autores sugerem geometrias diferentes como as geometrias que fornecerão melhor conformação para este sistema (ERMAKOVA, YUROVA, et al., 2012 ; N. O. JONES, 2005).

Para o Fe_6O_8 , cluster menos abordado na literatura que o anterior, estudos sugerem um processo de crescimento de cluster através da oxidação do Fe_6 até o Fe_6O_{21} passando pela estequiometria de interesse, o Fe_6O_8 .

Para este cluster, a multiplicidade singleto é sugerida como a função eletrônica de spin para o estado fundamental. Ainda, a estrutura apresenta bruscas diferenças quando é comparada com o cluster Fe_3O_4 e, partindo de duas unidades de Fe_3O_4 não é possível sobrepor-las em Fe_6O_8 (GUTSEV, BELAY, et al., 2016).

A partir do cluster de Fe_9O_{12} não foi mais possível localizar estudos na literatura que os abordassem, ao melhor dos esforços. No entanto, para o Fe_9O_{12} , foi possível localizar apenas o cátion deste cluster. A estrutura foi gerada lançando mão da teoria do funcional de densidade, com o funcional M06 com a base LanL2DZ. O cátion também possui estrutura bem diferente de clusters de Fe_3O_4 e Fe_6O_8 propostos por outros autores (YANHUA LI, 2016).

6.1. Análise do Fe_3O_4

Para a unidade mínima, Fe_3O_4 , foram tomadas como referência três propostas de conformeros baseadas na literatura científica. Entretanto, esses compostos foram avaliados, em trabalhos anteriores, na forma de seus íons enquanto que aqui estão na forma neutra.

Para o estado eletrônico com multiplicidade singleto, foram encontrados, para

estas três possibilidades, dois mínimos diferentes, A e B conforme **Figura 16**. O composto B cerca de 51 kcal/mol menos estabilizado que o conformero A. Todas as duas estruturas apresentam um anel, fora do plano, com seis átomos intercalados (Fe-O-Fe-O-Fe-O) e um oxigênio que não está em ponte com nenhum átomo de ferro, ou seja, terminal.

A **Figura 16** abaixo apresenta as estruturas otimizadas em BPW91/LAV2P** para os dois mínimos encontrados para a molécula Fe_3O_4 .

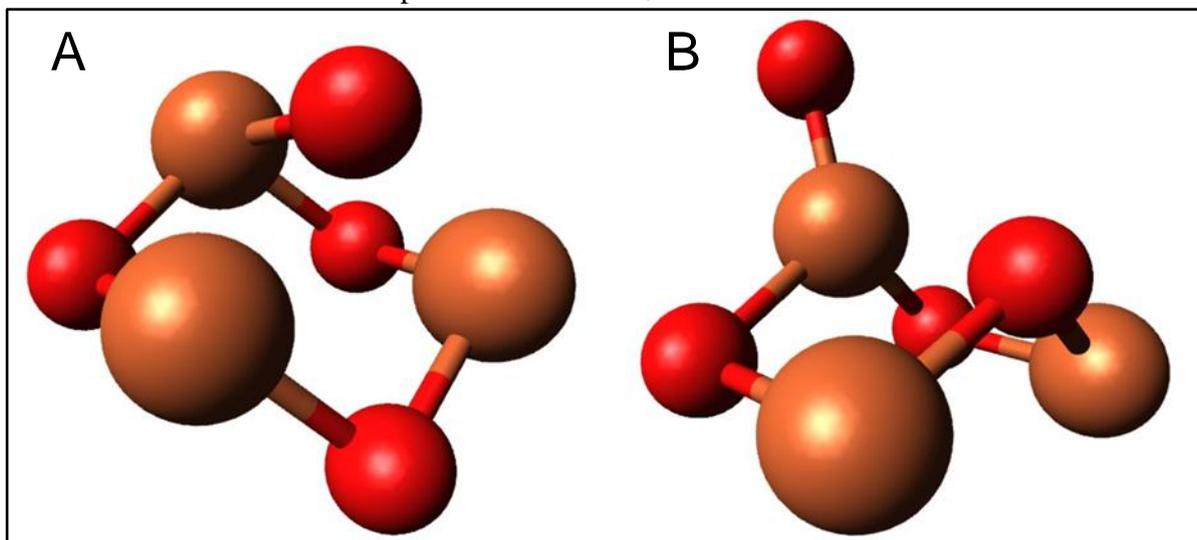


Figura 16 - Estruturas otimizadas Fe_3O_4 em nível BPW91/LAV2P**, multiplicidade singleto.

A principal diferença entre as estruturas otimizadas é a posição do oxigênio terminal, ligado a apenas um átomo de ferro ou que não está em ponte com ferros. O caso da geometria mais estável A, apelidada de estrutura em cadeira, apresenta o oxigênio terminal direcionado para dentro do ciclo de seis átomos em forma de cadeira. Enquanto que B, menos estável, aponta seu oxigênio terminal posicionado para fora da direção do ciclo formado pelos átomos de ferro e oxigênio restantes.

Além disso, apesar das posições nucleares dos átomos de ferro das duas propostas de geometria serem similares, o oxigênio em ponte, que não está ligado ao átomo de ferro do oxigênio terminal, acompanha a movimentação do oxigênio terminal ou vice-versa. No caso A, em que o anel Fe-O-Fe-O-Fe-O apresenta formação de cadeira, o oxigênio terminal encontra-se alinhado em direção a cadeira, para dentro do anel. Já no caso em que o anel de seis átomos tem formato de bote, o oxigênio terminal encontra-se posicionado para fora do anel, que é a menos estável. Isso sugere uma repulsão eletrônica maior no caso do bote, desfavorecendo a estabilização desta proposta de geometria em detrimento do anel em cadeira.

Para tripleto, no entanto, foram encontradas três estruturas diferentes entre si. A **Figura 17** mostra estas três possibilidades considerando a multiplicidade abordada.

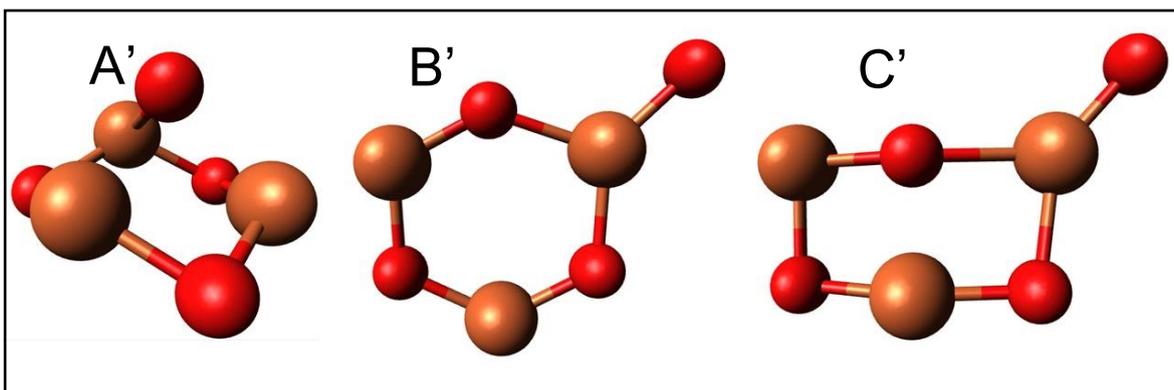


Figura 17 - Estruturas otimizadas Fe_3O_4 em nível BPW91/LAV2P**, multiplicidade tripleto.

Como pode-se observar, tanto a estrutura B' quanto C', estruturas planares em tripleto, são mínimos de energia distintos dos observados com multiplicidade singleto, que possuem configuração fora do plano.

Já a A' tem uma geometria bastante semelhante que o composto A encontrado em multiplicidade singleto, com o oxigênio terminal posicionado sobre o anel de seis átomos, fora do plano, com geometria similar a “estrutura em cadeira”.

Esta geometria, em comum entre os dois estados de multiplicidade diferentes (singleto e tripleto), é também a mais estável entre as três possibilidades da **Figura 17**. A estrutura é cerca de 38,97 kcal/mol mais estável que C' e mais estável que B' em 112,48 kcal/mol.

Dentre os compostos quintetos encontrados, dois deles (A'' e B'') são bem parecidos nos aspectos geométricos, diferindo basicamente pelo ângulo α mais agudo em A''. Este ângulo é cerca de 137,3° em B'' e 119,5° em A''.

Entretanto, em termos de energia há uma diferença de 3,46 kcal/mol, portanto as estruturas foram consideradas diferentes – onde B'' é o composto mais estável entre os três. As estruturas são mostradas na **Figura 18** abaixo.

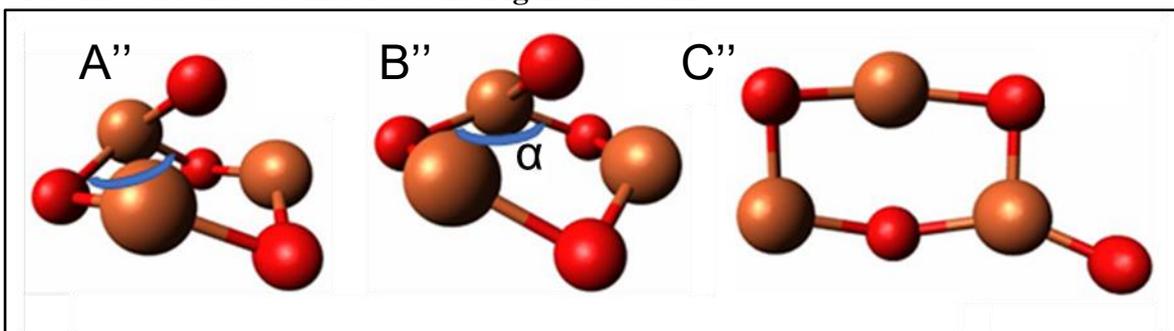


Figura 18 - Estruturas otimizadas Fe_3O_4 em nível BPW91/LAV2P**, multiplicidade quinteto.

O composto C'' já havia sido localizado em tripleto. Tanto a estrutura B'' quanto A'' (muito parecidas, do tipo “estrutura em cadeira”) foram as únicas geometrias presentes em todas as três multiplicidades testadas. Este tipo de geometria também se apresentou como a mais estável, em comparação às demais, em cada uma das multiplicidades abordadas.

Dentro desta série, o composto mais estável é o B''. Comparando os demais compostos dentro da multiplicidade quinteto, B'' é mais estável que A'' em 3,46 kcal/mol

– diferença pequena já que as estruturas são bem parecidas, porém ambos os compostos foram considerados - enquanto que B'' é mais estável que C'' em 13,96 kcal/mol.

A **Tabela 1** abaixo indica os valores médios de distância de ligação, em Ångström, ferro – oxigênio terminal (O_{terminal}), sem estar ligado entre ferros, e ferro – oxigênio em ponte (O_{ponte}), ligado entre ferros. Ainda, são mostrados valores médios de ângulo, em graus, $FeO_{\text{ponte}}Fe$ e $O_{\text{ponte}}FeO_{\text{ponte}}$.

Tabela 1 - Aspectos geométricos do Fe_3O_4 mais estável encontrado em diferentes multiplicidades (singleto, tripleto e quinteto).

Geometria	A	A'	B''
$Fe-O_{\text{terminal}}$	1,89	1,95	2,01
$Fe-O_{\text{ponte}}$	1,77	1,98	1,92
$FeO_{\text{ponte}}Fe$	97	105	95
$O_{\text{ponte}}FeO_{\text{ponte}}$	105	87	133

As estruturas acima apresentam perfis de geometria similares. Entretanto, ao mudar a multiplicidade do sistema, os valores médios de distância de ligação e ângulos, por exemplo, sofrem variações consideráveis.

Sumarizando, um gráfico de energia com todos os compostos apresentados é mostrado a seguir, pela **Figura 19**.

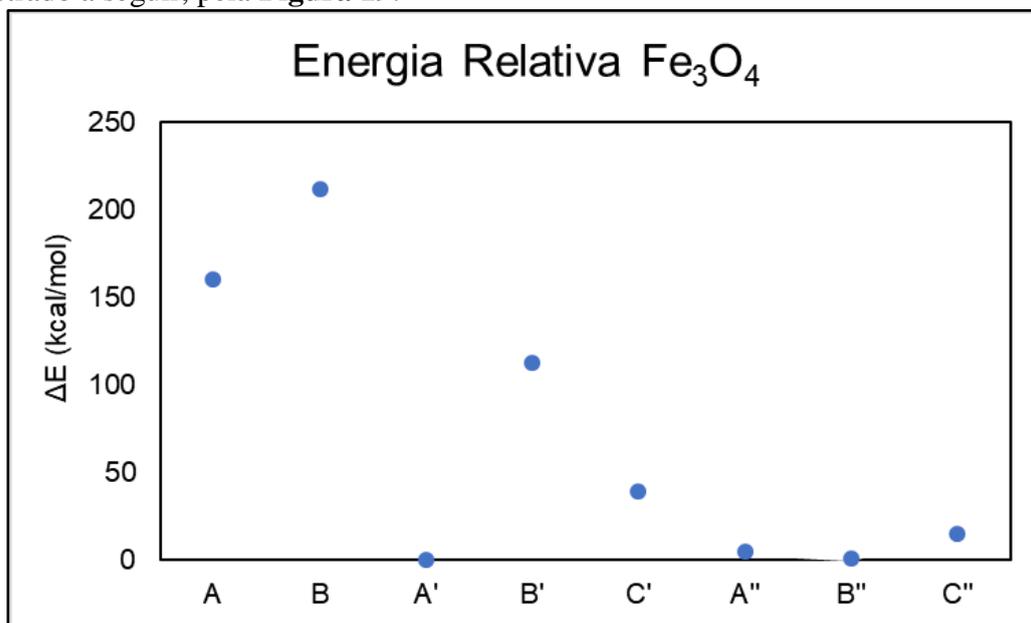


Figura 19 - Energia relativa ao composto mais estável (A') de todas as moléculas encontradas na descrição das três multiplicidades diferentes, BPW91/LAV2P**.

Dentre todos os compostos analisados, o composto C' é o mais estável. Logo em seguida, em escala de energia, o composto B'' com menos de 2 kcal/mol de diferença e C'' logo após com menos de 5 kcal/mol. A'' já é 15 kcal/mol menos estável. Os demais compostos possuem uma alta dispersão de resultados do ponto de vista energético com diferença na casa dos 40 kcal/mol até mais de 200 kcal/mol.

Apesar da baixa diferença, foi considerado para o trabalho que, dentre os

compostos testados, a multiplicidade do estado fundamental eletrônico para a molécula de magnetita Fe_3O_4 é o tripleto. Além disso, a estrutura de maior estabilidade, nas três categorias de multiplicidade, foi a do tipo “cadeira”.

6.2. Análise do Fe_6O_8

O composto Fe_6O_8 , então, configura-se como o segundo cluster de magnetita estudado neste presente trabalho. Para isso, foi utilizada a estrutura mais estável (A') de Fe_3O_4 a qual chamaremos de cluster primária. Vale lembrar que esta célula tem formato de cadeira.

É relevante ressaltar que esta estrutura, A' - tripleto do tipo Fe_3O_4 , possui uma geometria com caráter cúbico, configurando uma certa facilidade, principalmente, para trocar o ferro que fica ligado átomo de oxigênio terminal, aquele que, em teoria, se liga a apenas um átomo de ferro.

Desta maneira, foram propostas quatro possibilidades de encaixe entre as duas magnetitas, mostrados a seguir pela **Figura 20**.

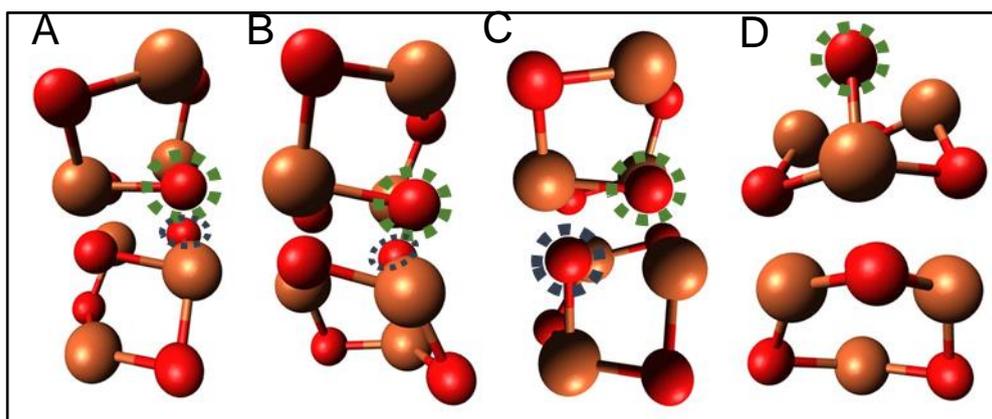


Figura 20 - Propostas de montagem de cluster com duas moléculas de Fe_3O_4 não otimizadas. Os destaques na forma de “coroa” pontilhada indicam os oxigênios terminais, ligados a apenas um átomo de ferro.

Foram avaliadas diversas possibilidades na montagem do cluster de Fe_6O_8 . A princípio, poderiam ser formados compostos que se uniriam desde um par de átomos até quatro pares de átomos.

Os oxigênios destacados na imagem acima são os denominados terminais, ou seja, aqueles que, em tese, possuem apenas uma ligação com o ferro. Ainda, entende-se que o maior número de interações entre os átomos das duas moléculas deve estabilizar o cluster.

Por isso, os compostos A, B e C, identificados na figura acima, foram propostos considerando a interação entre oito átomos (quatro de uma molécula de Fe_3O_4 e quatro da outra molécula), como é mostrado abaixo na **Figura 21**.

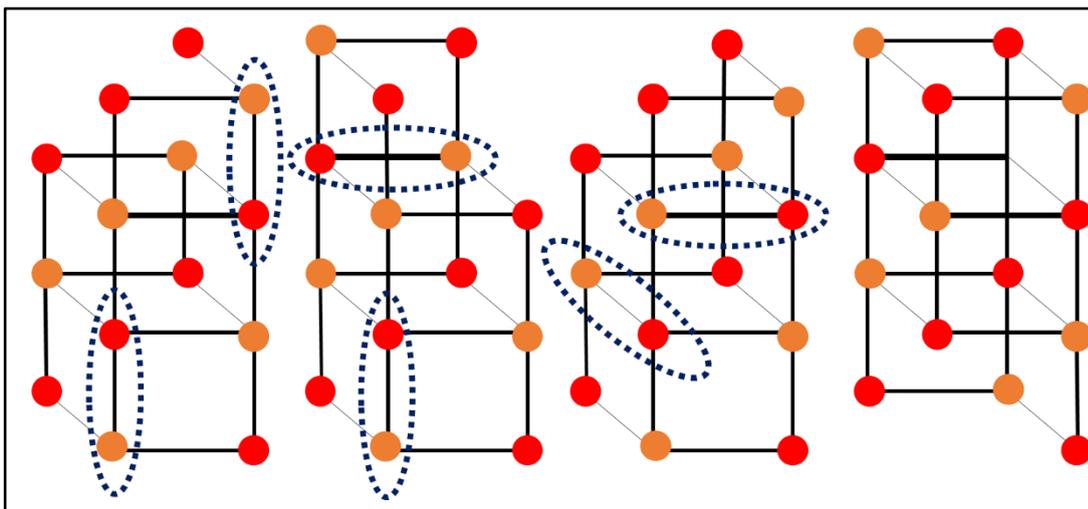


Figura 21 – Representação dos tipos diferentes de interações entre as estruturas de Fe_3O_4 para gerar o Fe_6O_8 . “Coroas” pontilhadas facilitam a identificação do tipo de interação realizado entre as duas estruturas de Fe_3O_4 .

Sendo assim, a única forma de propor o cluster através de uma conexão com oito átomos é considerando interações com o oxigênio terminal das duas moléculas de Fe_3O_4 . Assim, há três maneiras que eles podem interagir: composto A – interação perpendicular entre as ligações Fe-O terminais. Composto B – interação paralela horizontal entre os oxigênios terminais. Composto C – interação paralela vertical. O composto D foi montado para verificar a interação com três pares de átomos entre os dois Fe_3O_4 .

Assim como no caso anterior, Fe_3O_4 , foram considerados três estados de multiplicidade diferentes: singleto, tripleto e quinteto. Começando com o singleto foram encontradas três estruturas, em nível BPW91/LAV2P**, que estão apresentadas na **Figura 22** a seguir.

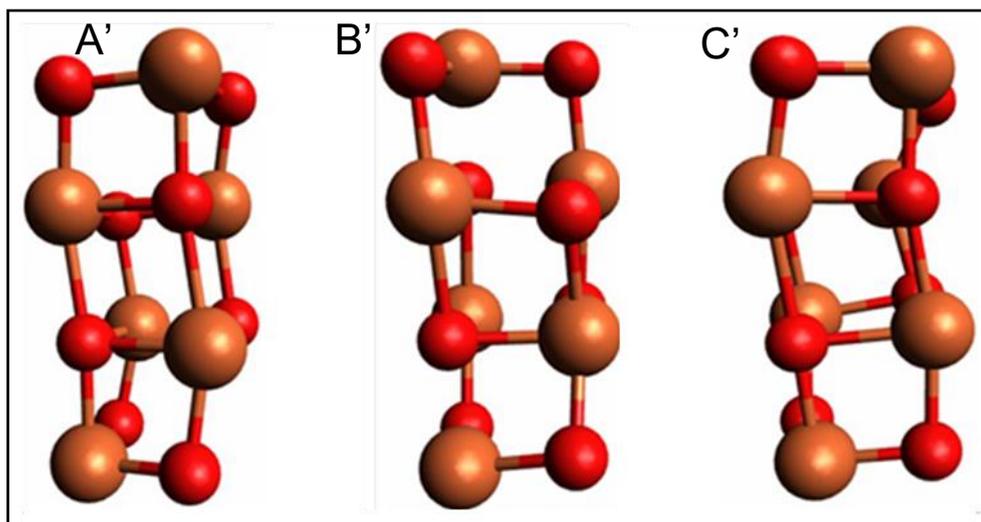


Figura 22 - Estruturas otimizadas do cluster de Fe_6O_8 em BPW91/LAV2P** singleto.

As estruturas A' e C' são bem parecidas e possuem uma diferença de energia bem pequena (cerca de 2,6 kcal/mol). Não foi localizado um mínimo estável com interação entre três pares de átomos (D'). A estrutura A' é a mais estável, embora as duas outras estruturas sejam menos que 3 kcal/mol menos estabilizadas.

Para o tripleto, foram encontradas quatro estruturas, considerando o mesmo nível de cálculo, mostradas pela **Figura 23**.

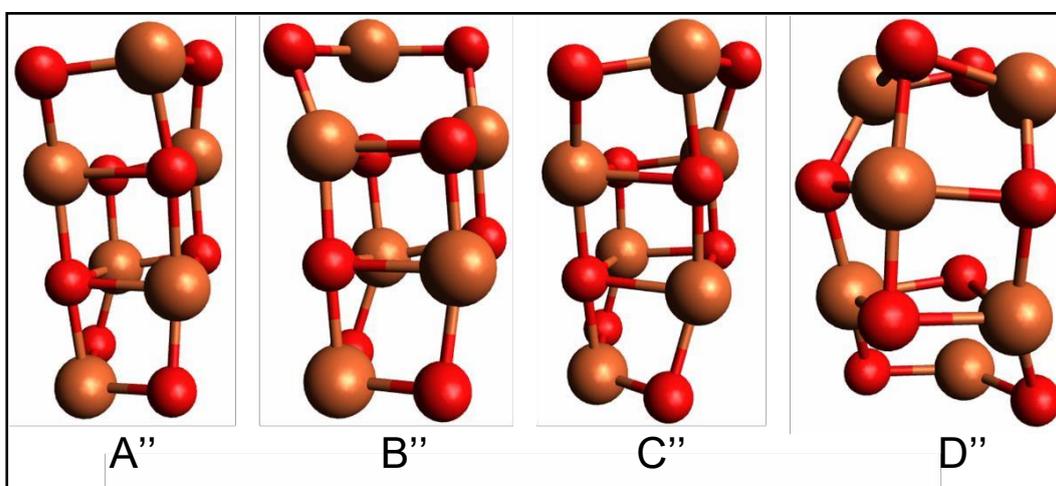


Figura 23 - Estruturas otimizadas do cluster de Fe_6O_8 em BPW91/LAV2P** tripleto.

As estruturas A'' e C'' também são muito semelhantes. Entretanto, a diferença de energia nesse caso é bem maior que no estado eletrônico singleto com aproximadamente 86 kcal/mol de diferença, onde C'' é a mais estável (entre as quatro estruturas). Ainda assim, as três estruturas com interação de quatro pares de átomos são parecidas com a multiplicidade singleto. O composto D'' foi localizado nesta multiplicidade, entretanto é 10 kcal/mol menos estável que A''.

Os compostos em quinteto são apresentados pela **Figura 24**. Como recorrente em clusters de Fe_6O_8 apresentados, tanto os compostos A''' e C''' são também parecidos entre si, nessa multiplicidade. O composto D''' é proveniente de uma interação entre a magnetita com três pares de átomos, porém é menos estável que C''' - o composto mais estável nesta multiplicidade - em 28 kcal/mol.

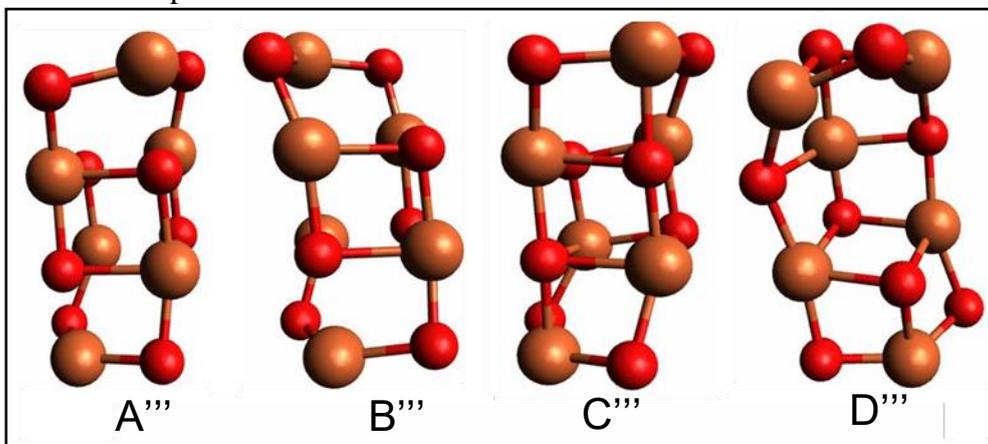


Figura 24 - Estruturas otimizadas do cluster de Fe_6O_8 em BPW91/LAV2P** quinteto.

Em todas as multiplicidades estudadas, singleto, tripleto e quinteto, são formados compostos bem parecidos. Isso é devido aos poucos graus de liberdade que a interação através de quatro pares de átomos fornece ao cluster formado por duas moléculas de Fe_3O_4 .

Outro motivo, que ajuda a formar compostos bem semelhantes, é a forma de proposta dos clusters. Pois a magnetita é bastante simétrica quanto a disposição do oxigênio terminal sob o anel com os seis átomos. Sendo, desta maneira, praticamente irrelevante em qual átomo este oxigênio é ligado, dado que a distância de ligação entre eles é quase a mesma.

A **Figura 25** a seguir esquematiza, resumidamente, as propostas de formação de clusters de magnetita Fe_6O_8 .

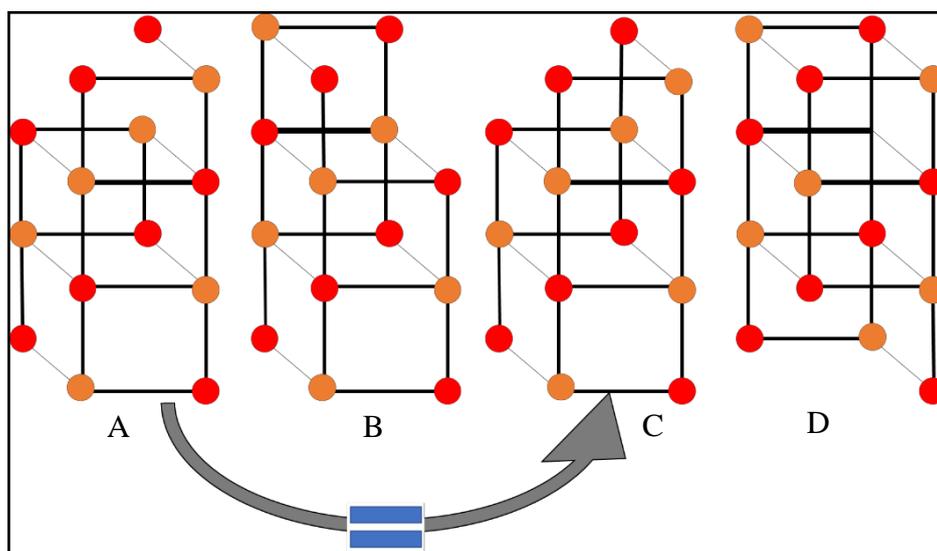


Figura 25 - Clusters de Fe_6O_8 criados a partir da combinação de duas moléculas de Fe_3O_4 para as estruturas A, B, C e D.

Considerando uma disposição perfeitamente simétrica da magnetita em um cubo, são gerados compostos iguais A (interação perpendicular entre os oxigênios terminais) e C (interação paralela vertical entre os oxigênios terminais). Por isso, os processos de otimização de geometria geram estruturas tão parecidas, embora elas distarem consideravelmente em energia.

Os valores de energias relativas ao composto mais estável gerado para esse cluster estão apresentados na

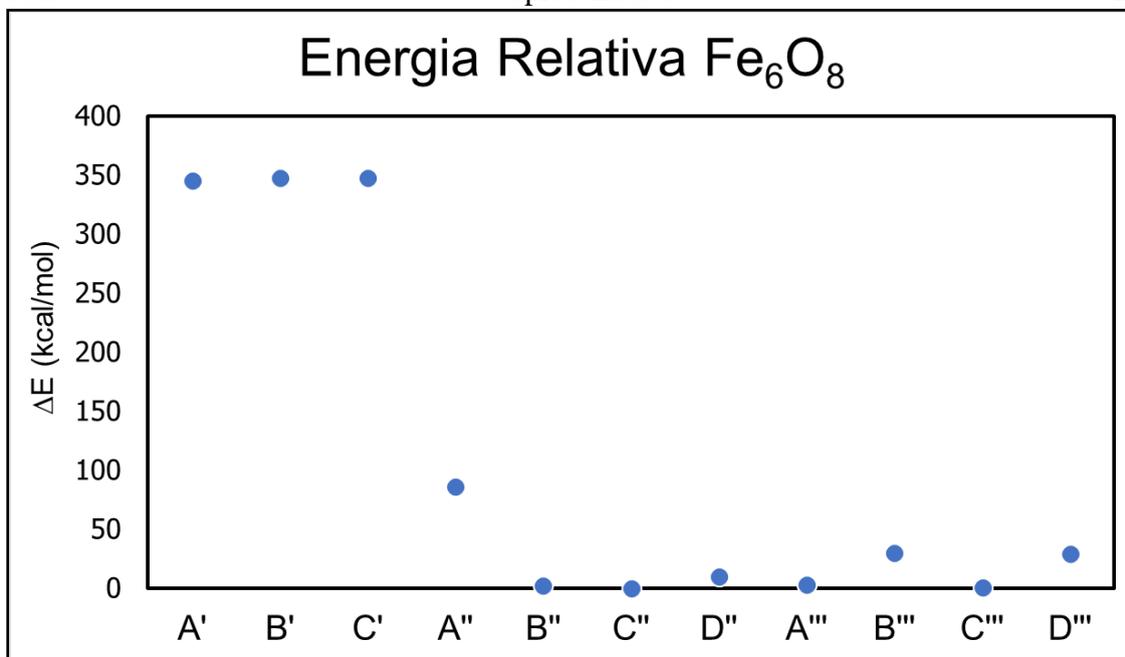


Figura 26.

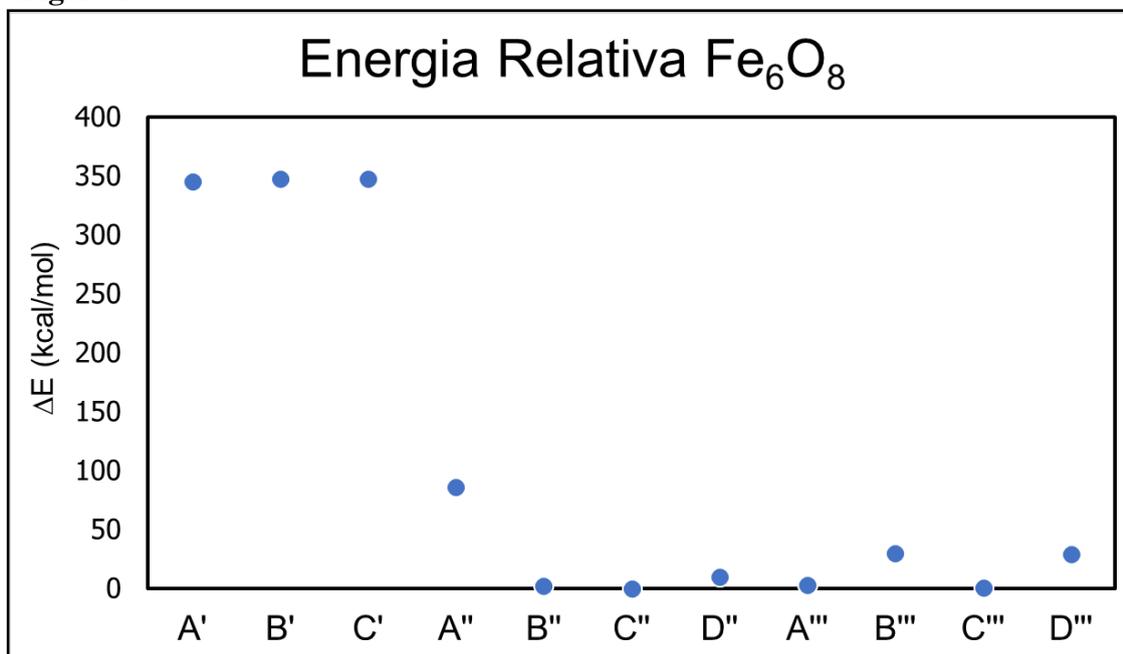


Figura 26 - Energia relativa ao composto mais estável (C'') de todos os clusters encontrados na descrição das três multiplicidades diferentes.

A análise do gráfico acima mostra uma disparidade energética muito grande do estado eletrônico singlete para o conjunto tripleto e quinteto. Como esperado, os compostos do tipo D (três pares de átomos formando o cluster) são pelo menos 10

kcal/mol mais instáveis que os demais compostos propostos (quatro pares de átomos formando o cluster).

Os demais compostos (tipo A, B e C com quatro pares de átomos), tanto em tripleto quanto em quinteto, competem pelo posto de mais estável. Apesar da diferença pequena entre alguns destes compostos, o C' (tripleto), é o de maior estabilidade. A diferença entre os demais compostos e C' varia com valores desde cerca de 3 kcal/mol (B'', A''' e C''') até magnitudes de 86 kcal/mol (A') e 30 kcal/mol (B''').

6.3. O Cluster de Fe₉O₁₂

O terceiro cluster de magnetita estudado no trabalho é o composto Fe₉O₁₂ que é gerado a partir da montagem de três unidades de Fe₃O₄. Para este composto foi considerado, em uma primeira abordagem, a multiplicidade tripleto, já que tanto o cluster primário Fe₃O₄ e o cluster Fe₆O₈ apontaram para multiplicidade tripleto como estado fundamental. Apesar disso, dada as diferenças de energia dos clusters anteriores quando comparado a abordagem em tripleto e quinteto, cálculos em quinteto também foram considerados para algumas estruturas a fim de garantir o estado de menor energia para estas multiplicidades.

O cluster proposto utiliza a estrutura mais estável Fe₆O₈ (C'') e, a partir dela, são geradas seis possibilidades de adição de molécula de Fe₃O₄ como mostrado na **Figura 27** abaixo.

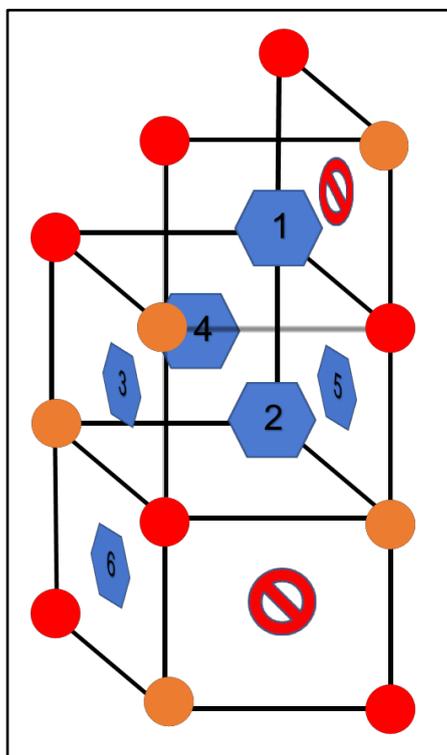


Figura 27 - Esquema com seis possibilidades existentes de formação de cluster Fe₉O₁₂ a partir do Fe₆O₈.

As seis possibilidades consideram que a molécula de magnetita (Fe₃O₄) irá se ligar à estrutura de cluster de magnetita (Fe₆O₈) através dos sítios (1 ao 6) que possibilitam interação entre quatro pares de átomos. Teoricamente, o cluster ainda teria mais duas

possibilidades que são totalmente simétricas - as posições 1 e 6 assinaladas na figura acima pelos sinais de proibido (\emptyset) – considerando que o cluster Fe_6O_8 é simétrico o suficiente para essa suposição.

As estruturas otimizadas são apresentadas na **Figura 28** abaixo.

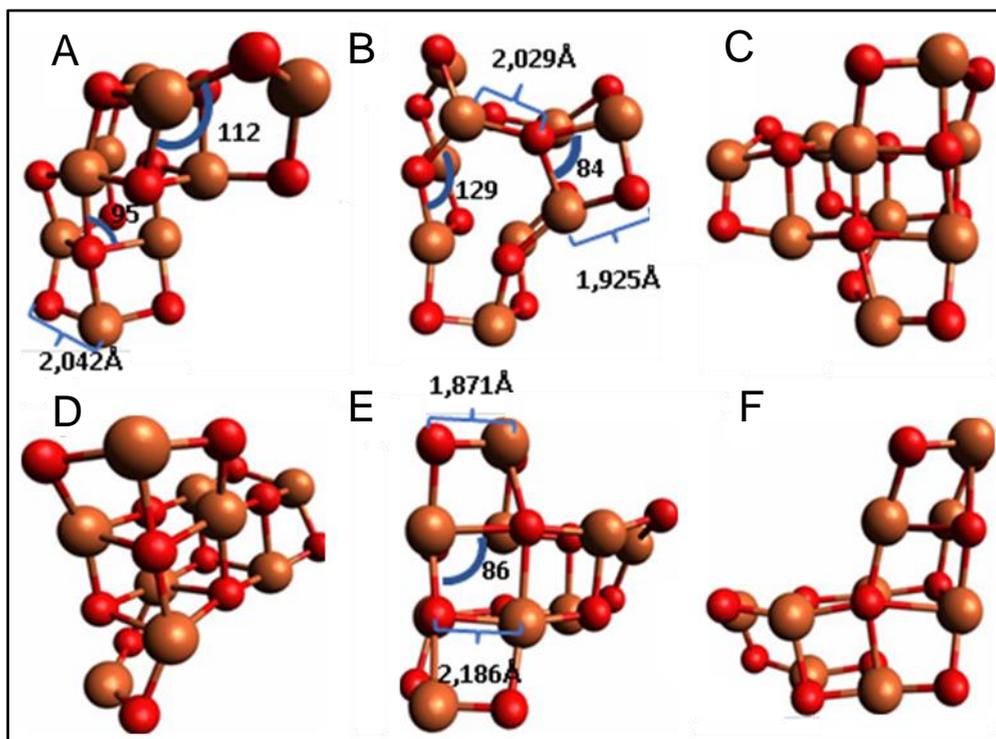


Figura 28 - Estruturas otimizadas do cluster de magnetita com estrutura Fe_9O_{12} no nível BPW91/LAV2P**.

Concomitantemente, é apresentado o gráfico com as energias relativas para os compostos acima através da **Figura 29**.

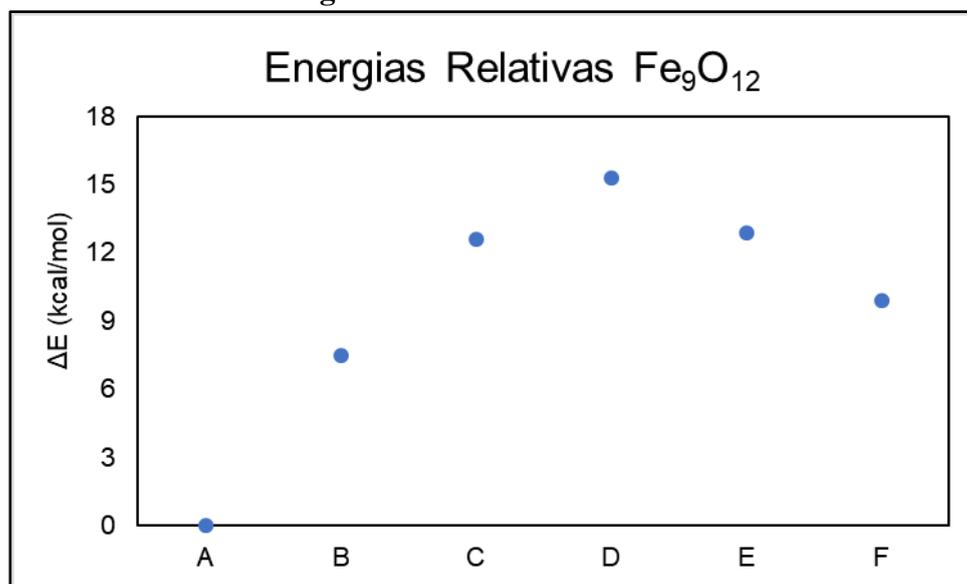


Figura 29 - Energia relativa ao composto mais estável (composto 1) de todos os clusters encontrados na descrição em triplo.

A estrutura geométrica do composto A se encontra mais estabilizada pelo menos 7,5 kcal/mol que as demais estruturas. Isso indica que a primeira proposta, que aproxima o cluster por uma das extremidades, se mostra mais estável que as demais.

Todas as estruturas apresentam geometrias otimizadas consistentes com a proposta de geometria inicial. Entretanto, o composto B se apresenta como uma exceção. Há, para este composto inclusive, a presença de dois anéis de seis átomos formados bem onde havia a estrutura cúbica, no centro do composto.

Ainda, ao considerar os diferentes estados de multiplicidade, cálculos de otimização de geometria no estado quinteto foram realizados em cima das geometrias já otimizadas em tripleto. Entretanto, para este caso, foram selecionados apenas as geometrias mais estáveis da **Figura 29**(compostos A, B e E).

O composto E, apesar de ser o quarto mais estável da série e não o terceiro (composto F), dada a baixa diferença de energia entre E e F e ao fato de F ter um perfil de geometria similar a A – que foi considerado – o E foi escolhido como o terceiro composto a ser avaliado em quinteto.

A **Figura 30** explicita as geometrias encontradas em nível BPW91/LAV2P**, para quinteto, a partir das geometrias já otimizadas em tripleto.

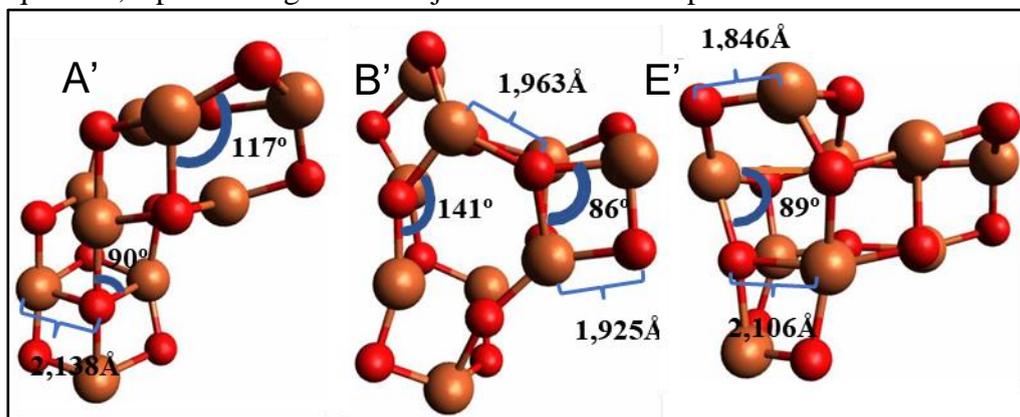


Figura 30 - Geometrias otimizadas em BPW91/LAV2P**, estado de multiplicidade quinteto, a partir das geometrias já otimizadas em tripleto.

Apesar de algumas aparentes diferenças entre os compostos em tripleto e quinteto, ambas as multiplicidades abordadas guardam fortes semelhanças. Ainda, os valores de energia diferem um pouco entre os compostos encontrados em tripleto e quinteto.

O composto A (tripleto) é cerca de 4,1 kcal/mol mais estável que o composto A' (quinteto). O composto E (tripleto) também é mais estável que o composto Eü' (quinteto) em aproximadamente 18,5 kcal/mol. O único composto mais estável em quinteto foi o B', porém por uma diferença nada significativa: apenas 1,14 kcal/mol em comparação que o composto em tripleto.

Aponta-se, então, novamente, para tripleto como a estrutura mais estável em cluster que consideram três unidades de Fe₃O₄ (formando o Fe₉O₁₂).

6.4. O Último Cluster Abordado: Fe₁₂O₁₆

Este composto, Fe₁₂O₁₆, foi construído de uma maneira diferente, não foi obtido através da adição do Fe₃O₄ ao Fe₉O₁₂. Ao invés, este maior cluster, que foi escolhido para representar a magnetita na reação de redução da reforma a vapor por ciclos químicos, foi proposto via um recorte de uma estrutura cristalográfica com diversos átomos de oxigênio

e ferro.

Devido à complexidade do sistema (cluster + metano) é interessante que o cluster escolhido para modelar a magnetita durante a reação seja o menor possível.

Neste trabalho escolhemos o $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$, principalmente porque foi a menor quantidade de átomos que permitiu estabilidade suficiente ao cluster para manter sua forma durante o processo reacional. Entretanto, existem diferentes maneiras de considerar uma superfície que contenha doze átomos de ferro e oito de oxigênio.

Por isso, alguns critérios foram utilizados: deveria estar contido, no cluster, a presença dos dois sítios (octaédricos e tetraédricos), a manutenção da estequiometria ($\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ pode ser entendido como quatro unidades de Fe_3O_4 , que é a fórmula molecular da magnetita), a inclusão de elementos de simetria do cristal, na medida do possível, ou seja tentar trazer o maior número de elementos de simetria do cristal para o cluster e, por fim, um recorte que facilite a passagem de sítios tetraédrico para octaédricos (o que é esperado para acontecer durante a reação, por conta da estequiometria).

Duas cotas, cota superior I e cota frontal II, do composto não otimizado, recorte direto da estrutura cristalográfica, vem logo abaixo representado pela **Figura 31**.

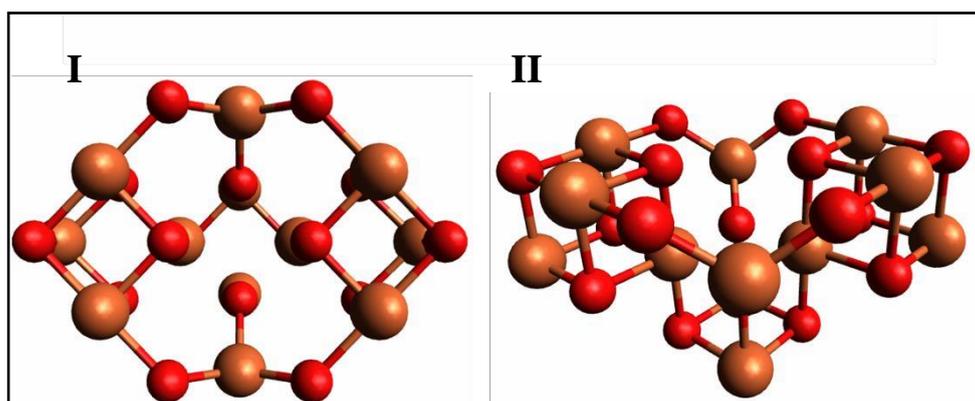


Figura 31 - Cotas superior e frontal (I e II respectivamente) do $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ não otimizado.

Esta estrutura foi otimizada no mesmo nível de cálculo, BPW91/LAV2P**, e praticamente não sofreu alteração em sua estrutura geométrica como indica a **Figura 32** através das mesmas duas cotas superior e frontal (I e II).

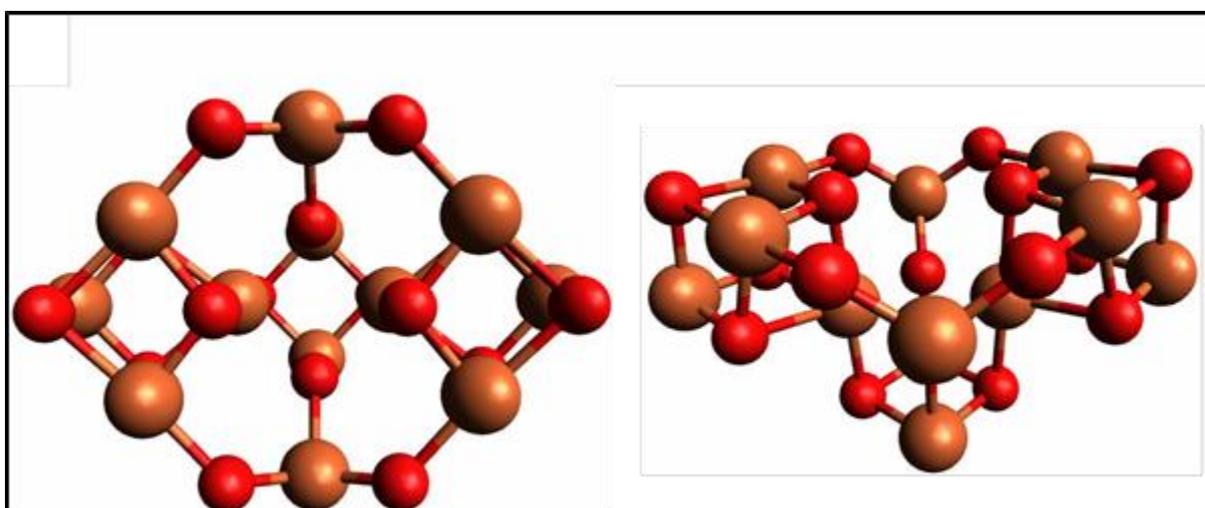


Figura 32 - Cotas superior e frontal (I e II respectivamente) do $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ otimizado em tripleto, nível BPW91/LAV2P**.

Os três estados de multiplicidade, singleto, tripleto e quinteto, foram avaliados para esta geometria. Assim como para qualquer outro cluster, o $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ também apresenta estado de menor energia tripleto entre as três multiplicidades abordadas. Neste caso o tripleto é mais estável que o quinteto cerca 95 kcal/mol e que o singleto aproximadamente 700 kcal/mol.

7. ETAPA DE REDUÇÃO DA REFORMA A VAPOR VIA CICLOS QUÍMICOS

O processo de reforma produz hidrogênio que, em tese, é um combustível verde, já que a combustão do gás gera vapor d'água. Este processo acontece em duas etapas e, nesse trabalho, iremos nos preocupar em descrever a redução da magnetita (Fe_3O_4) em Wustita (FeO) através do metano.

Portanto, a reação global de redução total da magnetita é:



Faz-se necessário aproximar uma molécula de metano ao cluster de magnetita escolhido, o $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$. A escolha do cluster deveu-se, principalmente, à estabilidade que este cluster, que adveio de um recorte de uma estrutura cristalográfica do mineral, gerou às etapas de reação. As etapas que se seguem devem ser testadas em diferentes estados de multiplicidade (singleto, tripleto e quinteto).

Desta forma, uma descrição detalhada das etapas de adsorção física foi realizada em nível BPW91 com a base LAV2P** (BPW91/LAV2P**). Posteriormente, a adsorção química com a reação de eliminação de hidrogênio na superfície do cluster também foi realizada em nível BPW91/LAV2P**.

7.1. Primeira Etapa: A Fisissorção

A princípio foram idealizadas seis maneiras diferentes de aproximar a molécula de metano da estrutura do cluster, considerando aproximação dos hidrogênios da molécula tetraédrica com o oxigênio e o ferro do cluster adotado.

Esta etapa foi descrita considerando que a aproximação ocorre sem reação química, apenas por interações físicas entre os dois compostos, metano e cluster de magnetita $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$: processo de fisissorção.

Para isso, utilizaram-se as estruturas otimizadas do cluster de $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ e do metano. Como mostra a **Figura 33** abaixo, o ideal para a reação, seria um ataque no oxigênio e no ferro indicados, admitindo simetria C_{2v} para o óxido de ferro, para que esse sítio de ferro, que é tetraédrico, se converta em sítio octaédrico reduzindo de Fe^{3+} até Fe^{2+} produzindo, então, a Wustita (FeO).

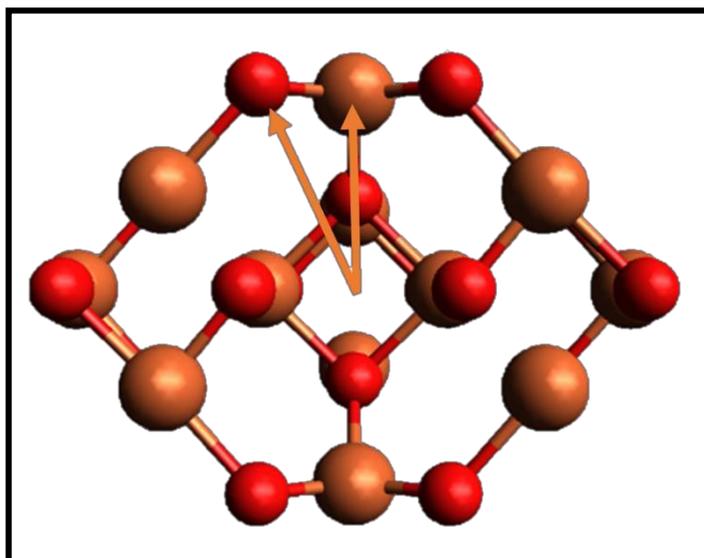


Figura 33 - Esquema indicando locais para adsorção do metano ao cluster.

Foram considerados, assim, ataques direcionando o hidrogênio ao oxigênio indicado, considerando os pares de elétrons isolados do oxigênio direcionados para parte exterior do cluster, por cima e por baixo.

Além do ataque ao oxigênio, a mesma ideia foi considerada com ferro. Ou seja, ataque por cima e por baixo no átomo de ferro para a parte exterior do cluster. Resumindo, considerou-se para os dois casos – hidrogênio direcionado ao oxigênio e hidrogênio direcionado ao ferro – uma aproximação do metano por cima e por baixo do cluster, ambos os casos na parte exterior do cluster. De maneira simplificada, o esquema da **Figura 34** a seguir ilustra os ataques superior e inferior do metano ao cluster.

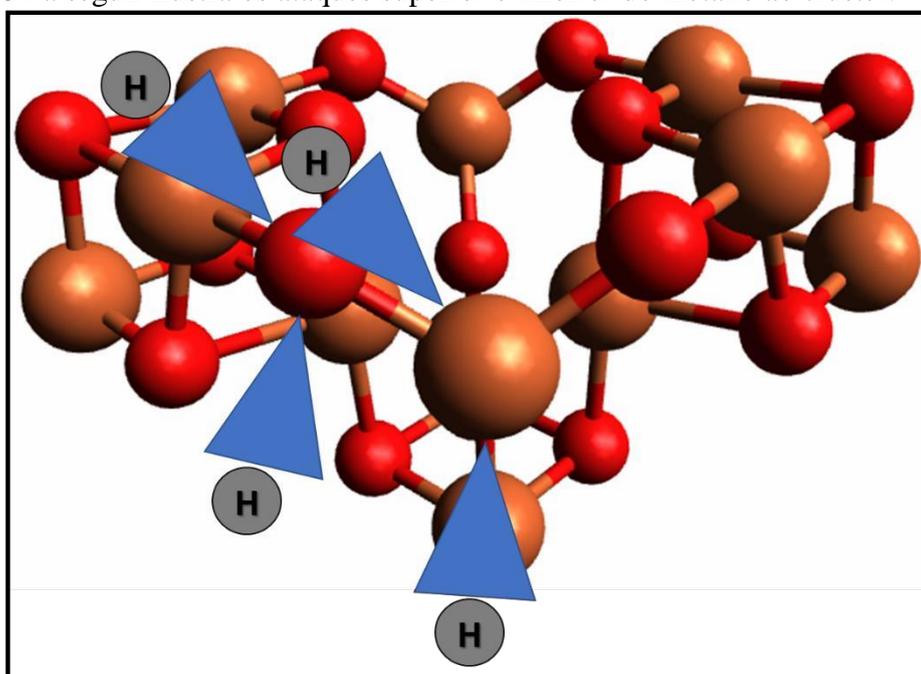


Figura 34 - Esquema com ataques superior e inferior do hidrogênio do metano ao cluster.

Ainda, o esquema que ilustra o ataque do metano posicionado na parte superior do cluster (de maneira centralizada) vem logo a seguir, ilustrado pela **Figura 35**.

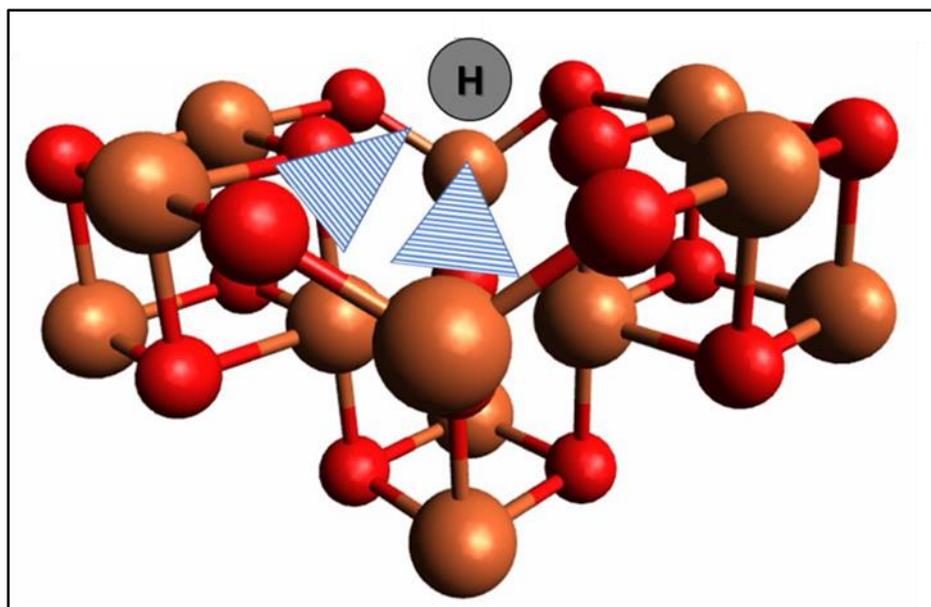


Figura 35 - Esquema com o ataque do metano pelo meio em cima do cluster.

No entanto, mínimos que consideram a interação ferro-hidrogênio não foram encontrados e o hidrogênio do metano acaba por se arranjar em uma interação do tipo oxigênio do cluster com hidrogênio do metano.

7.2. Estruturas em Singlete

As estruturas otimizadas em nível BPW91/LAV2P**, multiplicidade singlete, são apresentadas na **Figura 36**: I – metano por baixo dos “oxigênios octaédricos e tetraédricos” na parte externa ao cluster. II – metano por baixo do “oxigênio tetraédrico” na parte externa do cluster. III – metano por baixo do “oxigênio octaédrico” na parte externa do cluster. IV – metano por cima do “oxigênio tetraédrico” na parte externa do cluster

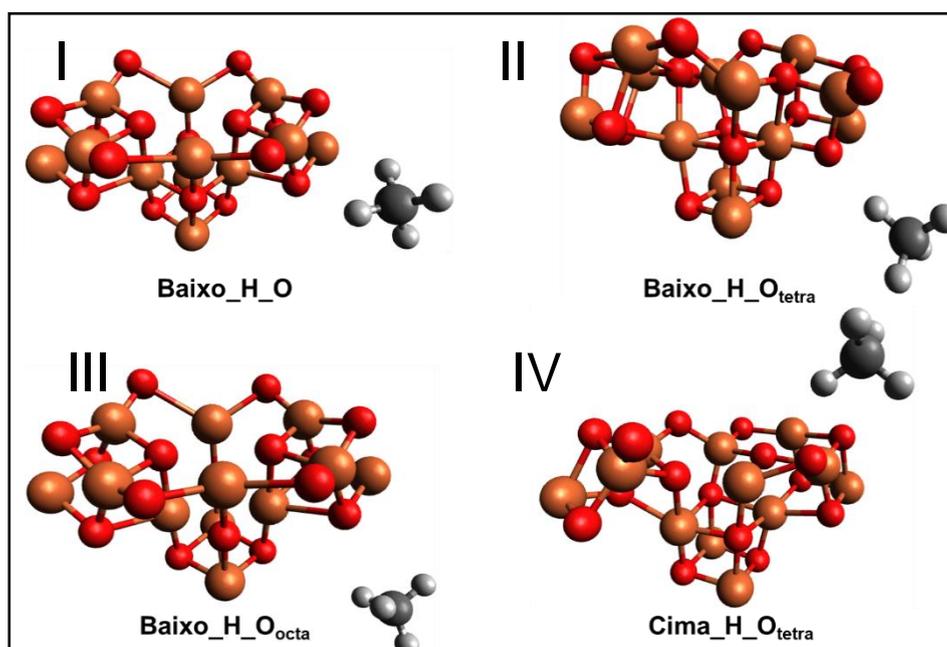


Figura 36 - Compostos de adsorção encontrados a partir das seis tentativas de otimização de geometria no

nível de teoria BPW91/LAV2P**, multiplicidade singleto.

O padrão de nomenclatura está sendo utilizado da seguinte forma: primeiro uma das três formas de aproximar o metano do cluster de $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ – por cima, por baixo e pelo meio, depois a letra maiúscula H indicando que o hidrogênio vai ser direcionado ao oxigênio, por isso a letra O, com o tipo de sítio de ferro que este oxigênio está posicionado, em subscrito.

O oxigênio ligado a um ferro octaédrico é o O_{octa} , por exemplo; já se está ligado a um ferro tetraédrico é O_{tetra} e, por último, se dois hidrogênios do metano estão posicionados entre um oxigênio tetraédrico e um oxigênio octaédrico não há subscrito algum.

A partir da análise destas estruturas percebe-se que a presença do metano, mesmo antes das quebras e formações de ligação química, deforma o cluster, por mais robusto que ele pareça na análise estrutural do cluster apresentada no capítulo anterior.

Além disso, as propostas de geometria $\text{Baixo_H_O}_{\text{tetra}}$ e $\text{Baixo_H_O}_{\text{octa}}$ são bastante parecidas, com os hidrogênios do metano bem distantes dos anéis da face superior do cluster próximos do oxigênio octaédrico.

As estruturas de fisissorção envolvendo a aproximação do metano pelo meio, na parte superior do cluster, e o ataque por cima com o hidrogênio, do metano, direcionado para o oxigênio octaédrico não foram encontradas para esta multiplicidade.

É absolutamente relevante ressaltar o processo de adsorção física, já que estruturas de adsorção diferentes podem levar a diferentes canais de reação. A **Figura 37**, a seguir, apresenta as energias relativas ao composto de fisissorção de maior estabilidade calculado em nível BPW91/LAV2P** para a multiplicidade singleto.

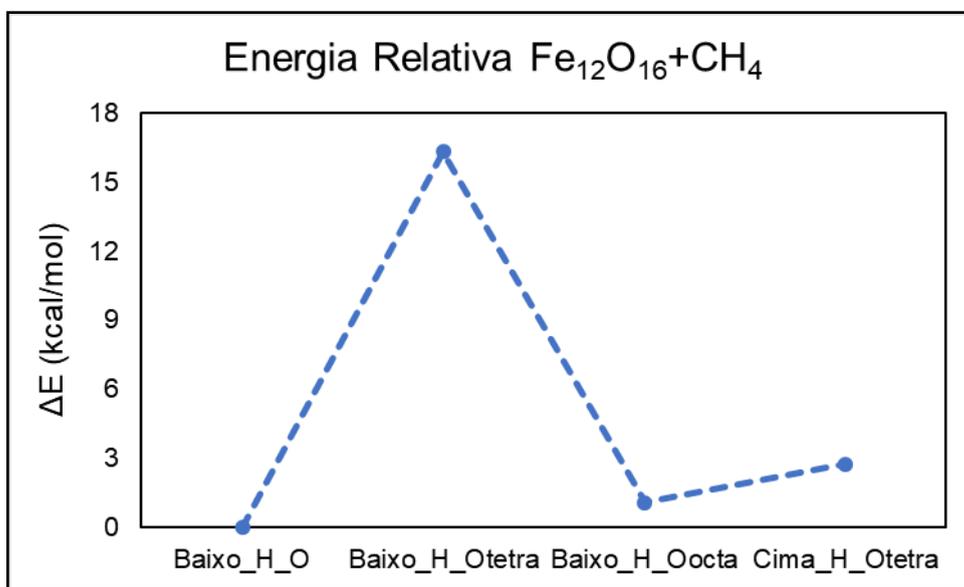


Figura 37 - Energias relativas das propostas de adsorção do metano ao cluster em singleto, nível BPW91/LAV2P**.

Apesar das estruturas que foram citadas acima como parecidas no quesito geometria, as estruturas II e III, elas diferem bastante em energia, principalmente dentro dessa série de propostas de geometria de fisissorção. Isso se deve ao fato da estrutura II ser um mínimo de energia local mais instável que o mínimo proposto pela geometria III,

já que ao otimizar Baixo_H_O_{tetra}, estrutura II, é encontrado o Baixo_H_O_{octa}, estrutura III.

O composto mais estável é o Baixo_H_O, composto I. No entanto, tanto o composto III quanto o composto IV possuem ínfima diferença: menos que 3 kcal/mol. A estrutura Baixo_H_O_{tetra} é mais instável desta série com um pouco menos de 18 kcal/mol de diferença de energia em relação ao composto mais estável.

7.3. Estruturas em Tripleto

As mesmas seis tentativas de adsorção física foram realizadas para tripleto e estão dispostas na **Figura 38**.

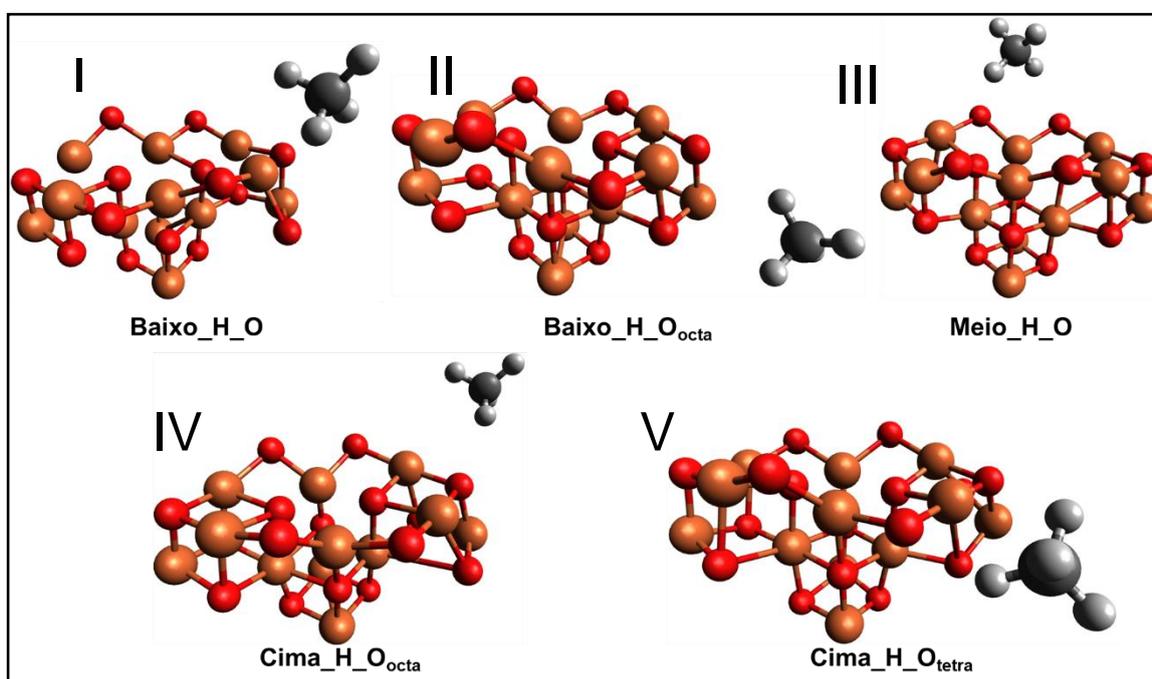


Figura 38 - Compostos de adsorção encontrados a partir das seis tentativas de otimização de geometria no nível de teoria BPW91/LAV2P**, multiplicidade tripleto.

Assim como em singleto, a presença do metano deforma o cluster. No entanto, para este estado de multiplicidade a influência parece mais branda, apesar de ser, ainda, bastante perceptível. A **Figura 39** indica quais parâmetros geométricos foram considerados para quantificação da mudança de geometria do cluster perante a aproximação do metano nas

Figura 40 e Figura 41 .

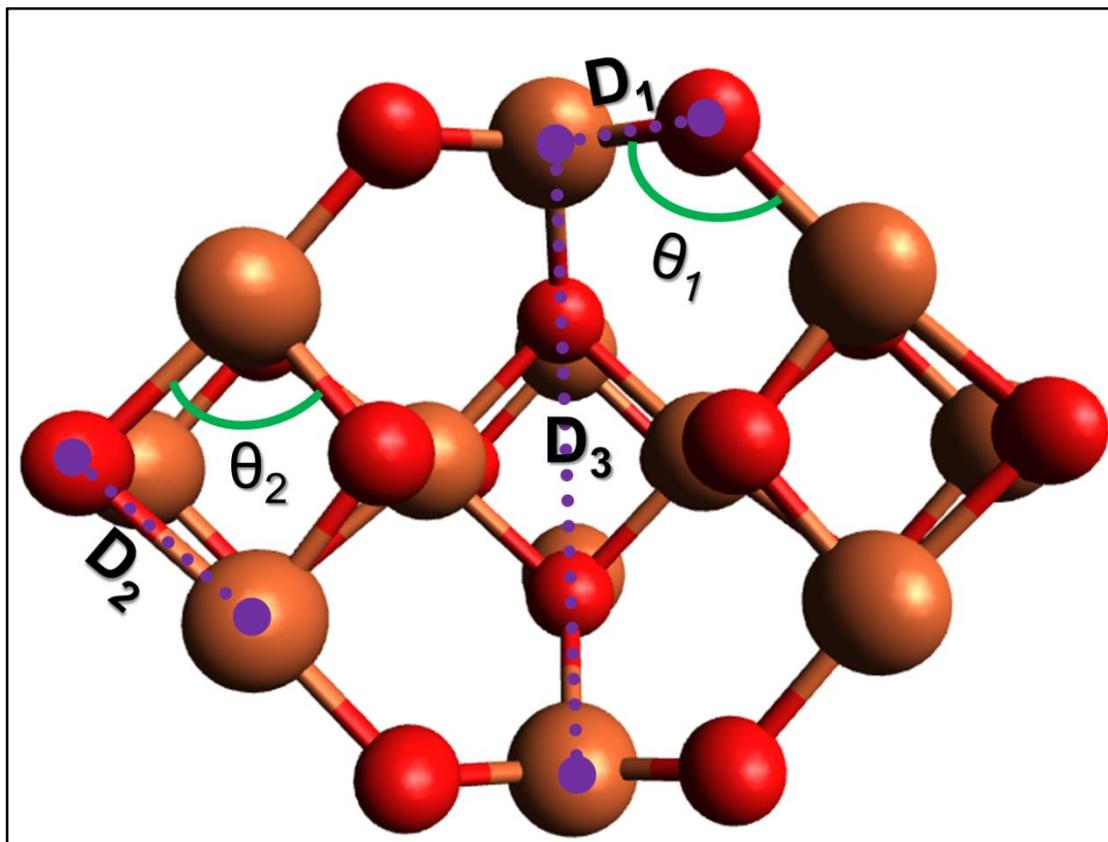


Figura 39 – Três parâmetros de distância de ligação e dois parâmetros de ângulo de ligação importantes para serem avaliados.

A Figura 39 destaca três distâncias de ligação importantes, já que D₁ indica a distância de ligação entre um átomo de Ferro em sítio tetraédrico e um oxigênio; D₂ indica a distância de ligação entre um átomo de Ferro em um sítio octaédrico e um oxigênio e D₃ indica a distância entre os únicos dois átomos de Ferro em sítio tetraédrico no recorte considerado para a reação química.

Os ângulos de ligação também foram escolhidos pelos mesmos critérios – avaliar a geometria de sítios octaédricos e tetraédricos evoluindo com o passar das etapas de reação. Assim, θ₁ demarca um ângulo tetraédrico e θ₂ demarca um ângulo octaédrico.

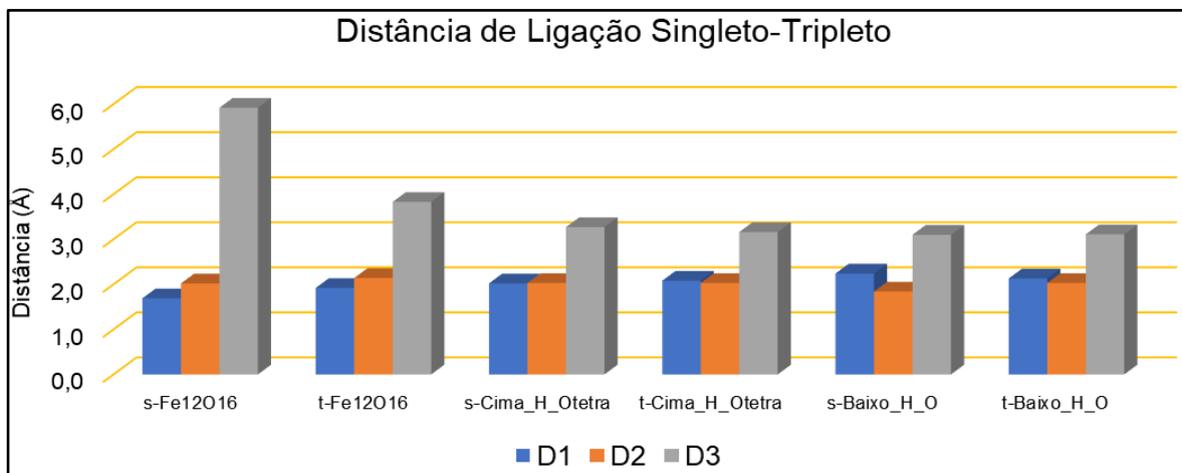


Figura 40 – Distância de ligação de três parâmetros importantes, D₁, D₂ e D₃ para os compostos mais estáveis em singleto e tripleto na etapa de fisssorção e o cluster isolado.

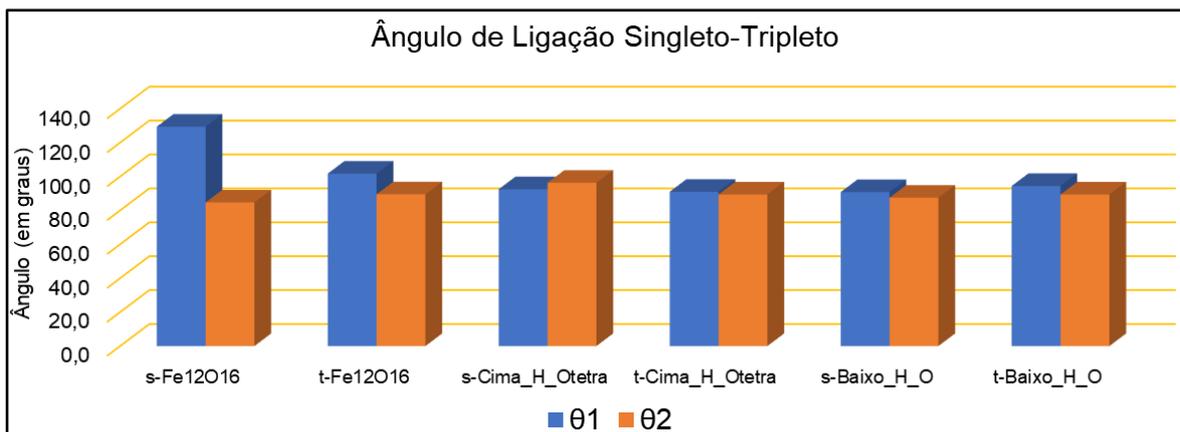


Figura 41 - Ângulo de ligação de dois parâmetros importantes, θ_1 e θ_2 para os compostos mais estáveis em singlete e tripleto na etapa de fisssorção e o cluster isolado.

A nomenclatura usada nos gráficos acima foi ligeiramente alterada. Além do nome da estrutura, os “prefixos” s e t marcam se a estrutura em questão é singlete ou tripleto. Além disso, o $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ indica o cluster livre de metano, recorte da estrutura cristalográfica utilizado desde o início deste projeto como base para modelar o sólido de magnetita.

Desta forma, percebe-se que, ao adicionar o metano existe uma brusca aproximação dos ferros em sítio tetraédrico, como já mencionado. A distância diminui de quase de 6\AA para menos que 3\AA .

Ainda, os ângulos de ligação avaliados possuem características de sítios diferentes, octaédricos e tetraédricos, quando o cluster está isolado. Porém, ao aproximar o metano, os ângulos, de forma geral, se aproximam dos 90° , geometria octaédrica – característica de Wüstita que apenas possui sítios octaédricos.

Nesta multiplicidade, tripleto, foi possível encontrar diferentes estruturas e nenhuma delas se parecem no aspecto geométrico. Isso significa que os mínimos encontrados na superfície de energia potencial são distintos entre si, sendo possível observar, através da **Figura 39**, o gráfico de energia relativa dessas estruturas, em nível BPW91/LAV2P** com multiplicidade tripleto.

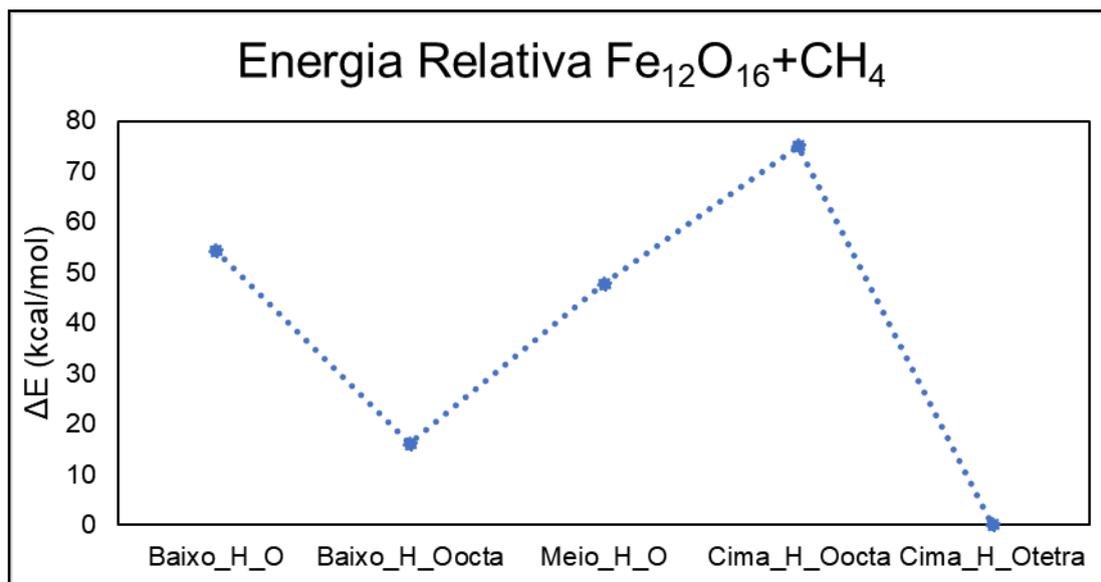


Figura 42 - Energias relativas das propostas de adsorção do metano ao cluster em tripleto, nível BPW91/LAV2P**.

Evidencia-se, na **Figura 42**, que as diferenças de energias entre as diferentes conformações de fisorção são consideravelmente maiores do que as diferenças encontradas em singlete. Enquanto que em singlete o máximo de diferença de energia entre uma proposta e outra foi de aproximadamente 18 kcal/mol, em tripleto essa diferença alcance a magnitude de 80 kcal/mol. Indica-se, assim, mínimos consideravelmente diferentes em energia e geometria, privilegiando o composto V, Cima_H_O_{tetra} como o de maior estabilidade.

Vale ressaltar que, neste nível de multiplicidade, o composto Baixo_H_O_{octa}, segundo mais estável, é pelo menos 15 kcal/mol mais instável enquanto que os compostos intermediários, Baixo_H_O e Meio_H_O, com energias similares e as estruturas de geometria mais parecidas dessa série, já que ambos apresentam dois hidrogênios direcionados a outros dois oxigênios, com a diferença que o primeiro (composto I) tem um ferro de geometria octaédrico no meio destes dois oxigênio e o segundo (composto III) tem um ferro de geometria tetraédrica entre os oxigênios.

7.4. Estruturas em Quinteto

Continuando o estudo, a mesma abordagem de seis propostas de geometria foi realizada para quinteto. As estruturas encontradas estão disponíveis na **Figura 43** logo abaixo.

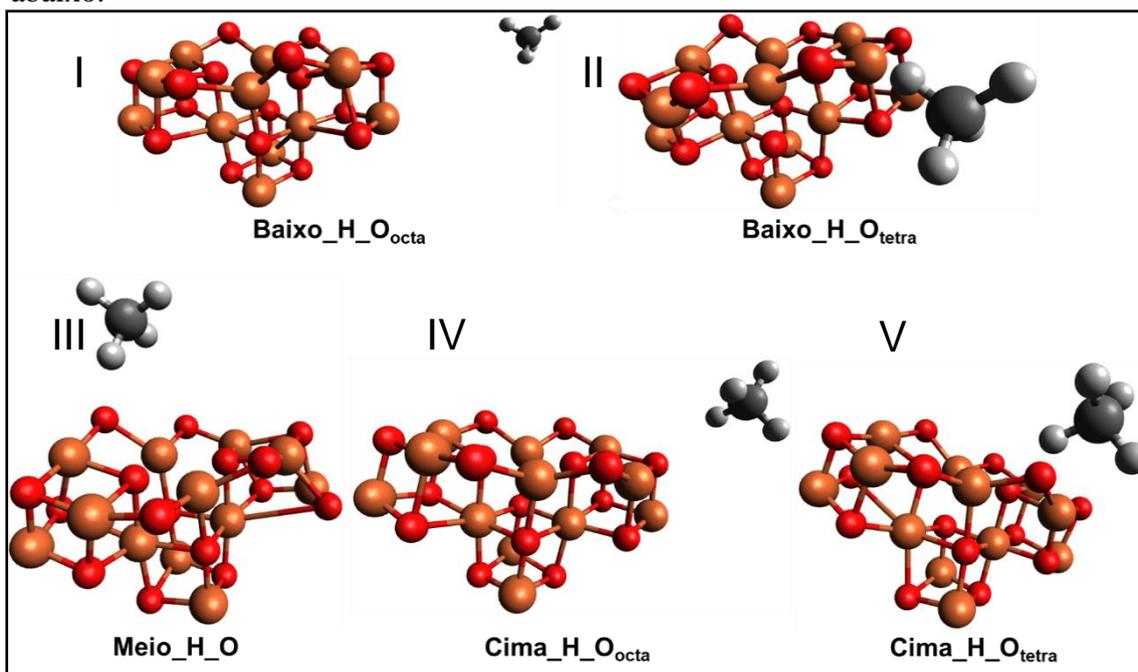


Figura 43 - Compostos de adsorção encontrados a partir das seis tentativas de otimização de geometria no nível de teoria BPW91/LAV2P**, multiplicidade quinteto.

Nesta abordagem; e também em comum com as demais multiplicidades abordadas, o cluster se deforma na presença do metano. Neste caso, a deformação é tão expressiva quanto em singlete e, de forma análoga ao que já foi abordado, é possível comparar as energias relativas a um mínimo dentro dessa série de compostos. Isso está proposto pela **Figura 44**.

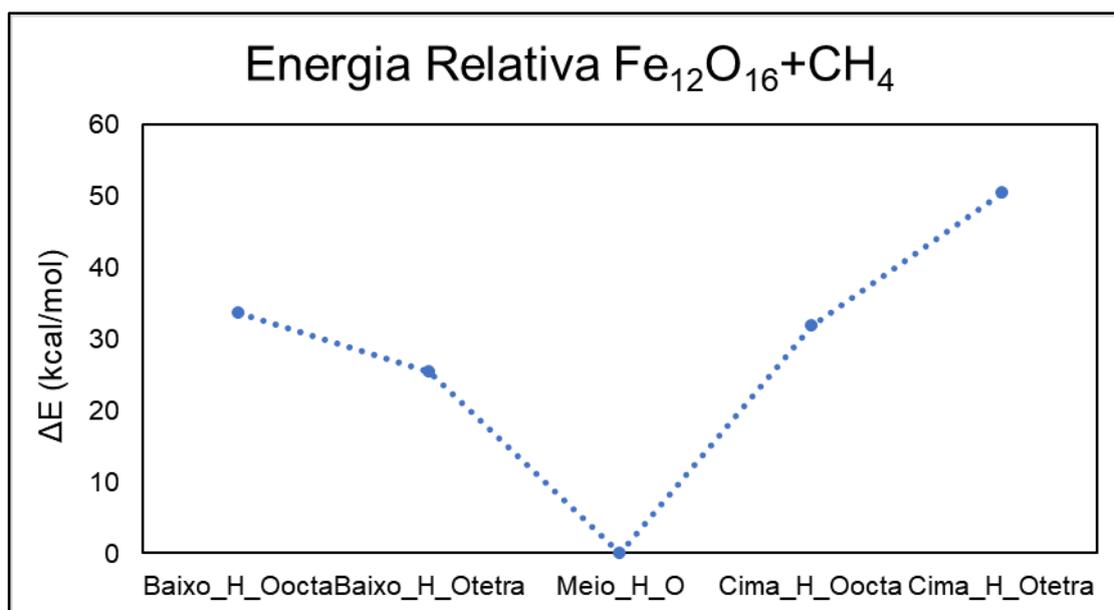


Figura 44 - Energias relativas das propostas de adsorção do metano ao cluster em quinteto, nível BPW91/LAV2P**.

Esta multiplicidade, quinteto, fornece o mínimo da série mais estável em comparação às demais multiplicidades. O composto Meio_H_O é o mais estável e, o segundo mais estável está praticamente 30 kcal/mol mais desestabilizado.

No entanto, o composto Cima_H_O_{tetra} é cerca de 50 kcal/mol menos estável que Meio_H_O. A diferença encontrada em tripleto, porém, é menos pronunciada que em singleto, onde a diferença entre composto menos estável e mais estável é de quase 80 kcal/mol. Os demais componentes deste conjunto de compostos apresentam uma energia relativa ao composto mais estável relativamente parecida, em torno de 35 kcal/mol.

7.5. Comparação Entre Singleto, Tripleto e Quinteto.

Fica nítido que a mudança de multiplicidade altera o perfil dos resultados encontrados. Por exemplo, não houve concomitância da mesma proposta de geometria atuar como mínimo relativo em mais de uma série (singleto, tripleto ou quinteto).

Ainda, o perfil de energia foi bruscamente alterado pela mudança de multiplicidade e isso fica claro na **Figura 45** onde todas as energias foram compiladas e estão relativas a um mínimo global restrito às propostas de fisissorção calculadas nas três multiplicidades abordadas.

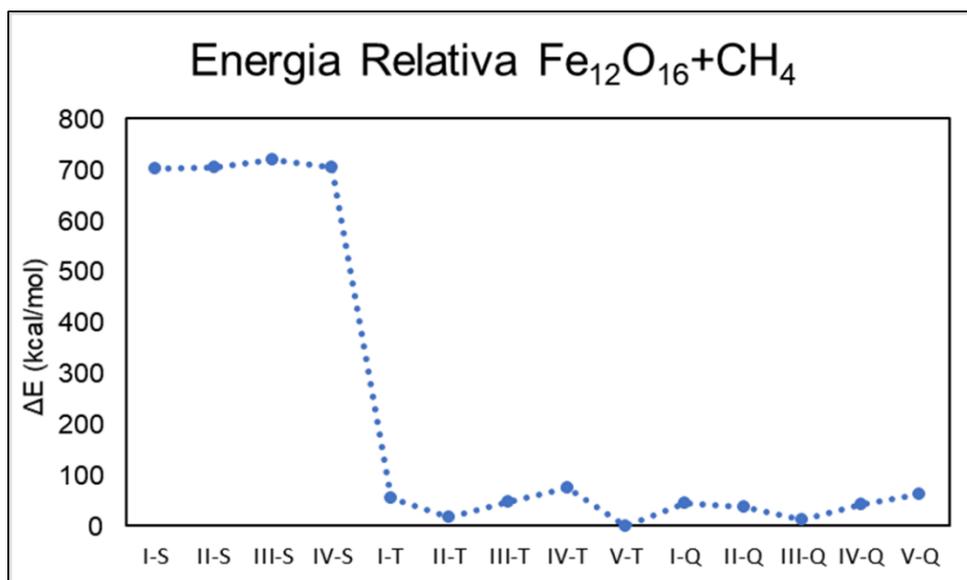


Figura 45 - Comparação entre as energias relativas ao composto mais estável em singlete, tripleto e quinteto, em nível BPW91/LAV2P**.

A notação usada no gráfico acima troca a nomenclatura padronizadas para os produtos de fissorção por uma terminologia em algarismos romanos seguida do hífen (-) e a inicial de cada multiplicidade: S – singlete, T – tripleto e Q – quinteto.

Nitidamente, singlete é muito menos estável que tripleto e quinteto, cerca de 1,1 hartree ou aproximadamente 700 kcal/mol. Tripleto e quinteto competem a todo momento pelo mais posto de mais estável. Porém, para os compostos de adsorção física o mais estável entre todas as estruturas geradas é o composto V, Cima_H_O_{tetra}, em multiplicidade de tripleto. A **Figura 46** abaixo traz um recorte com apenas os compostos em tripleto e quinteto.

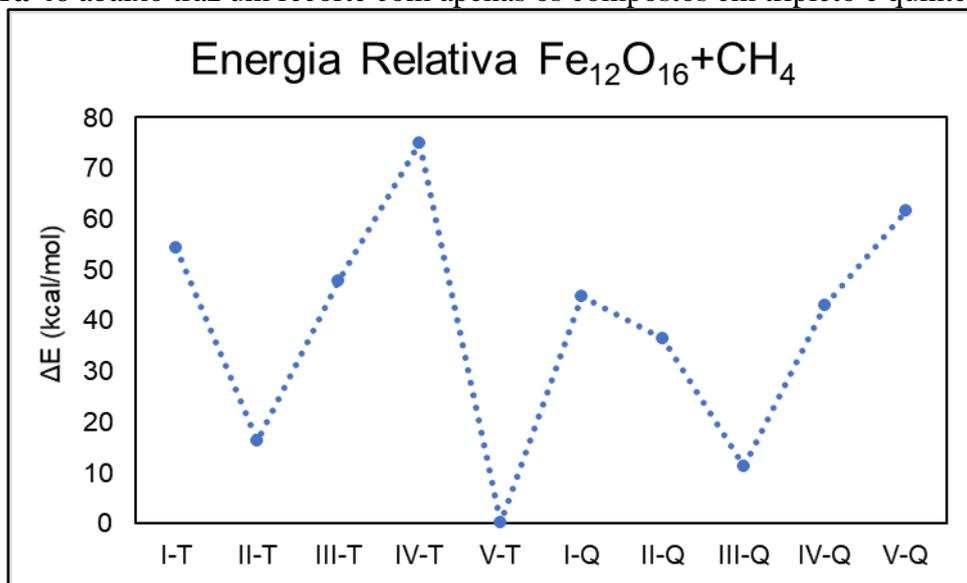


Figura 46 - Energias relativas das propostas de adsorção do metano ao cluster em tripleto e quinteto, nível BPW91/LAV2P**.

Avaliando o perfil energético dos compostos gerados em tripleto e quinteto fica claro a grande disputa pelo posto de maior estabilidade. Em tripleto, por exemplo, é possível ter tanto o composto mais estável como o composto menos estável, IV-T com uma diferença de quase 80 kcal/mol entre eles.

O segundo composto mais estável, III-Q, é um quinteto com um pouco mais

de 10 kcal/mol de diferença em comparação ao composto mais estável, mas vem precedido de um tripleto, II-T também com aproximadamente 15 kcal/mol de diferença de estabilidade. Os demais compostos possuem valores de energia bem parecidos, com uma média em 45 kcal/mol.

7.6. Segunda Etapa: A Quimissorção

Os compostos de adsorção por interação física foram descritos em três multiplicidades diferentes: singleto, tripleto e quinteto. A partir deles, então, foi possível idealizar as possíveis maneiras de abstração de hidrogênio pelo cluster, já que a reação total de redução da magnetita produz, além da Wustita, dióxido de carbono e água e, portanto, é fundamental que o metano, reagente, tenha os quatro átomos de hidrogênio abstraídos para que seja possível a formação de CO₂.

A fisissorção, desta maneira, foi o ponto de partida para a descrição de uma etapa de reação química importante: a abstração do primeiro hidrogênio do metano pelo cluster. Esta etapa foi descrita assumindo que a fisissorção precede a abstração de hidrogênio com formação ligação gerando os produtos quimissorvidos. Ou seja, o metano irá ceder um hidrogênio ao cluster e o radical metila resultante se ligará também ao óxido de ferro. Com isso:



Todos os cálculos foram realizados em nível DFT através do funcional BPW91e utilizando a base LAV2P**.

7.7. Estruturas em Singleto

A partir das quatro estruturas de fisissorção em singleto foram propostas quatro estruturas de quimissorção. Idealizou-se que a partir do estiramento da ligação hidrogênio-carbono do metano em sentido a um dos oxigênios do cluster, sendo ele octaédrico ou tetraédrico, simularia uma abstração de hidrogênio.

Foram localizados apenas dois produtos de abstração para esta multiplicidade, neste nível de cálculo, os quais estão dispostos na **Figura 47** logo abaixo.

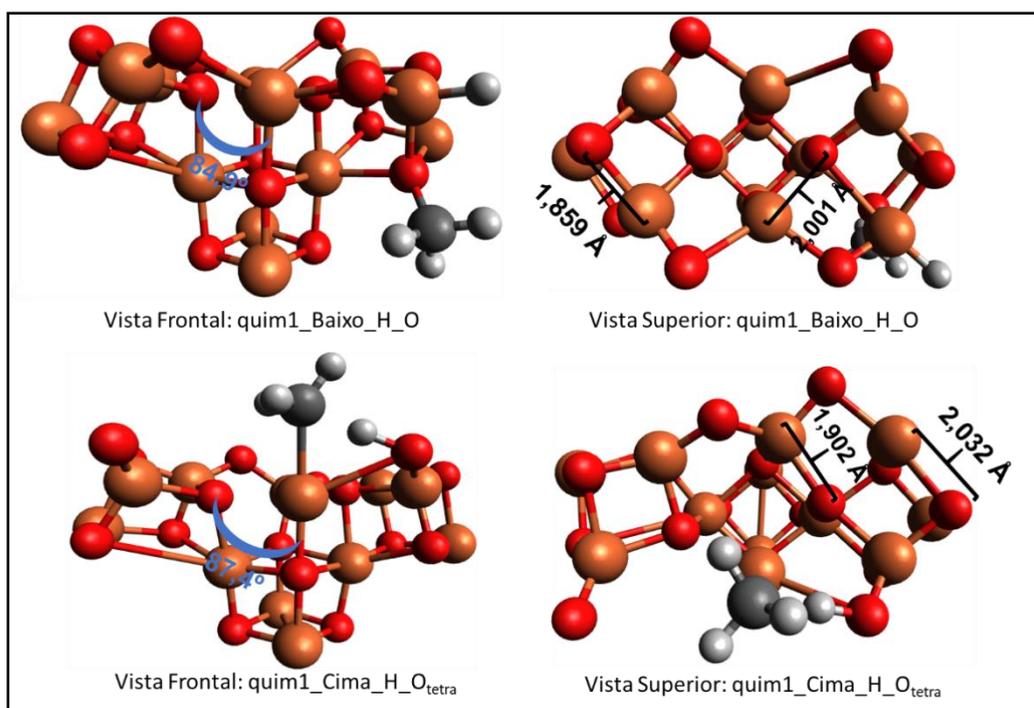


Figura 47 - Duas visões, frontal e superior, do mesmo sistema químico em nível BPW91/LAV2P**, singlete, com alguns parâmetros de geometria importantes.

A figura acima recebe legendas um pouco diferentes, porém totalmente depende da rotina anterior de nomenclatura. O termo “quim1” significa que, nesta etapa, está sendo avaliada a etapa de abstração do primeiro hidrogênio. O resto da nomenclatura é herdada do cálculo de otimização de geometria que foi feito para gerar tal proposta de fissorção. Cabe ressaltar que o termo “quim1”, que representa a primeira abstração é relevante já que a reação envolve a produção de dióxido de carbono, CO_2 , e portanto, em algum momento, será necessário remover todos os hidrogênios do metano, CH_4 .

Ao avaliar as estruturas acima, é perceptível que a abstração de apenas um hidrogênio da molécula de metano já propicia ao cluster, nos seus sítios de ferro tetraédrico uma mudança brusca de geometria configurando estas regiões com um caráter octaédrico.

Os parâmetros destacados na imagem demonstram que existem estruturas geométricas distintas para os átomos de Ferro. Neste sistema, há dois tipos destes átomos: os que possuem geometria octaédrica (fazem parte dos “cubos”) e os átomos que possuem geometria tetraédrica.

Para verificar isso selecionou-se parâmetros de ligação de Fe-O (Ferro ligado ao Oxigênio) de um sítio octaédrico de 1,85Å enquanto que a mesma ligação Fe-O do sítio originalmente tetraédrico foi localizada como 2,00 Å para o sistema quim1_Baixo_H_O. Essas distâncias são praticamente as mesmas para todas as ligações Fe-O nos sítios octaédricos e tetraédricos.

Ainda avaliando este mesmo sistema químico, quanto mais próximos esses valores estiverem, este cluster estará melhor caracterizado como possuindo um único tipo de sítio para o ferro. Esse dado, sozinho não indica a formação ou tendência de formação de um sítio octaédrico na tentativa de mudança de estrutura cristalina da Magnetita em Wüstita. No entanto, os ângulos de um tetraedro, aproximadamente 109° , ficam bem distantes dos valores apresentados: por volta de 90° que se assemelham a uma estrutura cúbica do tipo octaédrica.

Para o segundo composto, o quim1_Cima_H_O_{tetra}, praticamente o mesmo acontece, com distâncias de ligação Fe-O em sítios de ferro diferentes próximas, mas ângulos entre O-Fe-O próximos de 90° em sítios tetraédricos.

Ainda, a abstração do hidrogênio foi realizada pelo ferro na molécula

quim1_Baixo_H_O. Este comportamento, o hidrogênio ligado ao ferro, foi avaliado no processo de modelagem da fisissorção. Porém o ferro, nas estruturas de fisissorção, não foi estável o suficiente para conseguir interagir com o hidrogênio do metano, nas multiplicidades abordadas, sob os critérios de aproximação metano-cluster que foram seguidos.

Este comportamento é esperado, já que é de suma importância que a modelagem da reação seja capaz de considerar a mudança de sítios tetraédricos em octaédricos tendo em vista o caráter de estrutura cristalina da Wüstita (FeO) que só contempla sítios com ferro de geometria octaédrica.

7.7.1. Propostas de Estado de Transição em Singlete

Para estas estruturas em singlete durante a etapa de quimissorção, cálculos de busca por estado de transição foram realizados e as estruturas encontradas estão disponíveis logo abaixo na **Figura 48**. Estes cálculos propõem possíveis geometrias de transição entre a fisissorção e a quimissorção na multiplicidade singlete.

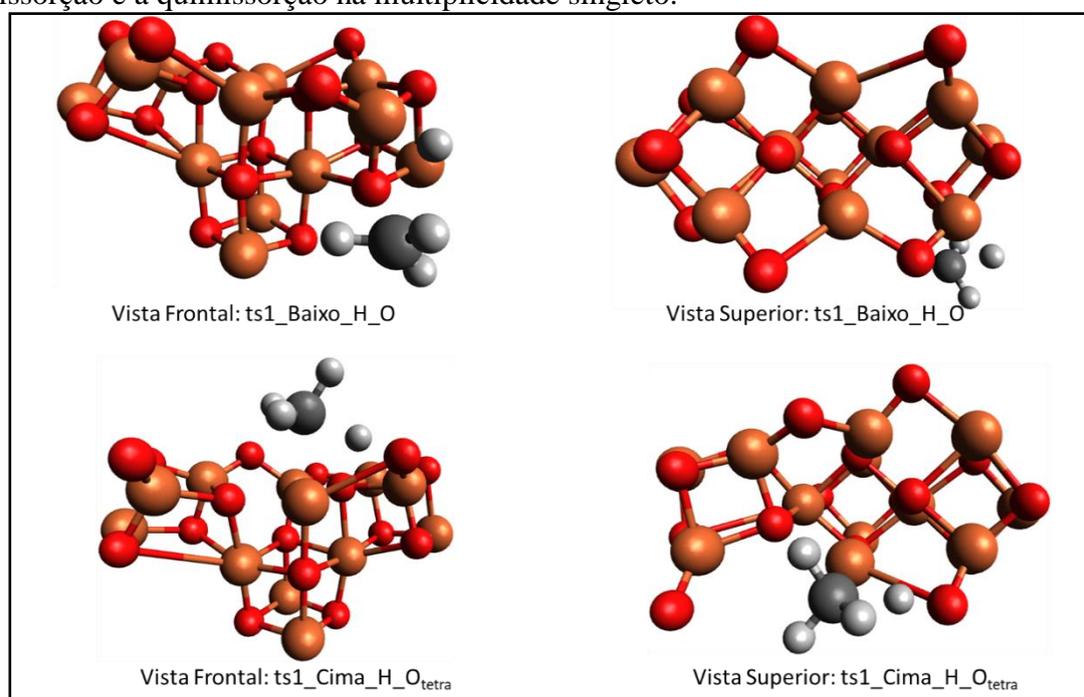


Figura 48 - Duas visões, frontal e superior, da proposta de estado de transição em nível BPW91/LAV2P**, singlete.

A nomenclatura usada é bem parecida com os produtos de quimissorção, com a diferença que o termo “ts1” significa que é o estado de transição entre a fisissorção e a abstração do primeiro hidrogênio do metano.

O perfil de energia envolvendo a fisissorção, o estado de transição e o produto de quimissorção está disposto na **Figura 49** abaixo. Esta figura compila as energias de todos os cálculos realizados (nível BPW91/LAV2P**) e, admitindo a energia do composto de fisissorção como sendo zero, cria-se um gráfico de energias relativas a este composto.

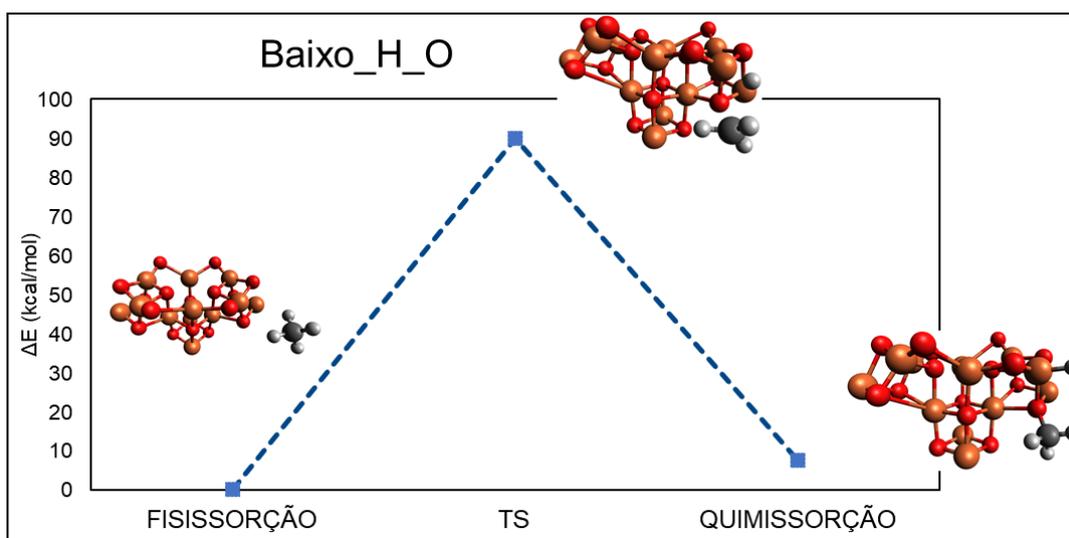


Figura 49 - Perfil de energia envolvido nas etapas de fisissorção e quimissorção do composto Baixo_H_O, nível BPW91/LAV2P**.

Esta figura deixa bem claro a presença de dois compostos com energia relativamente próximas, produto de fisissorção e quimissorção, e o estado de transição com uma barreira de energia de quase 90 kcal/mol.

O outro perfil de energia, agora para a molécula Cima_H_O_{tetra}, está disponível na **Figura 50** logo a seguir.

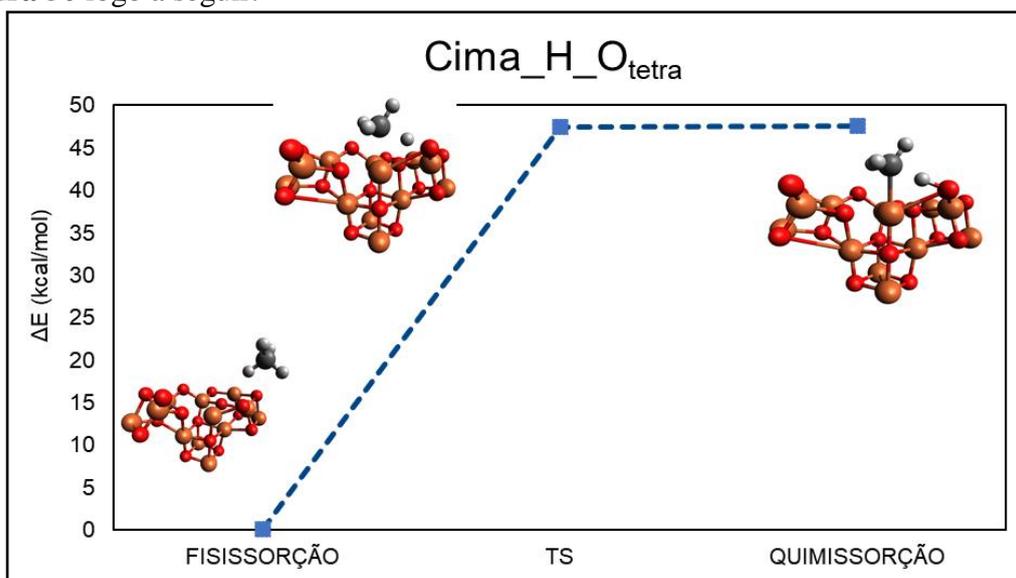


Figura 50 - Perfil de energia envolvido nas etapas de fisissorção e quimissorção do composto Cima_H_O_{tetra}, nível BPW91/LAV2P**.

Esta molécula apresenta o estado de transição muito parecido com o produto de quimissorção. Por isso, a diferença energética é desprezível. A barreira de energia é de 50 kcal/mol para esta classe de moléculas, Cima_H_O_{tetra}.

A fim de comparar os perfis energéticos, um gráfico com energias absolutas encontradas para os caminhos abordados em singleto está disposto nesse trabalho na **Figura 51**.

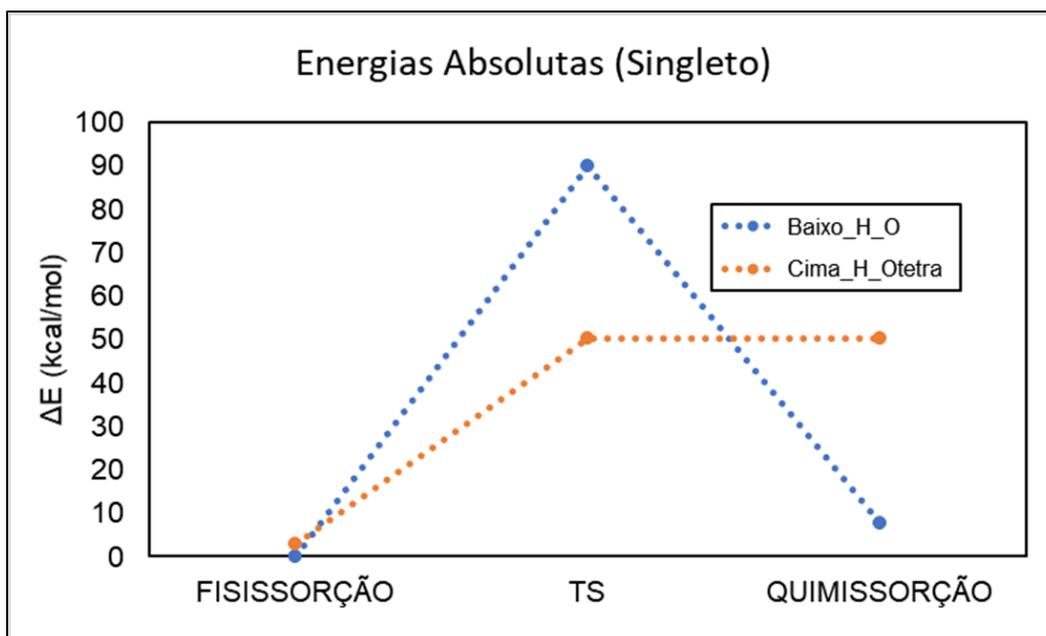


Figura 51 - Comparação de perfis de energia entre Baixo_H_O e Cima_H_Otetra, BPW91/LAV2P**.

Em singleto, para estes dois canais de reação avaliados, as energias dos compostos fisissorvidos são bem parecidas enquanto que, tanto o estado de transição quanto o produto de quimissorção com abstração do primeiro hidrogênio, possuem energias bem diferentes.

Ainda, a energia do estado de transição no canal Baixo_H_O é bem maior, o que faz a barreira energética para a reação ser maior também (já que a energia de ambos os reagentes é praticamente a mesma). Apesar disso, o produto de quimissorção neste canal é bem mais estável.

7.8. Estruturas em Tripleto

Assim como foi feito em singleto, em tripleto foram geradas cinco estruturas de fisissorção que, através delas, foram propostas, também, cinco estruturas de quimissorção. Porém, nesta multiplicidade e com esse nível de cálculo, foram encontradas apenas duas estruturas distintas. Elas estão disponíveis na **Figura 52** e, reiterando, o nível de cálculo para esta estrutura foi o mesmo, BPW91/LAV2P**.

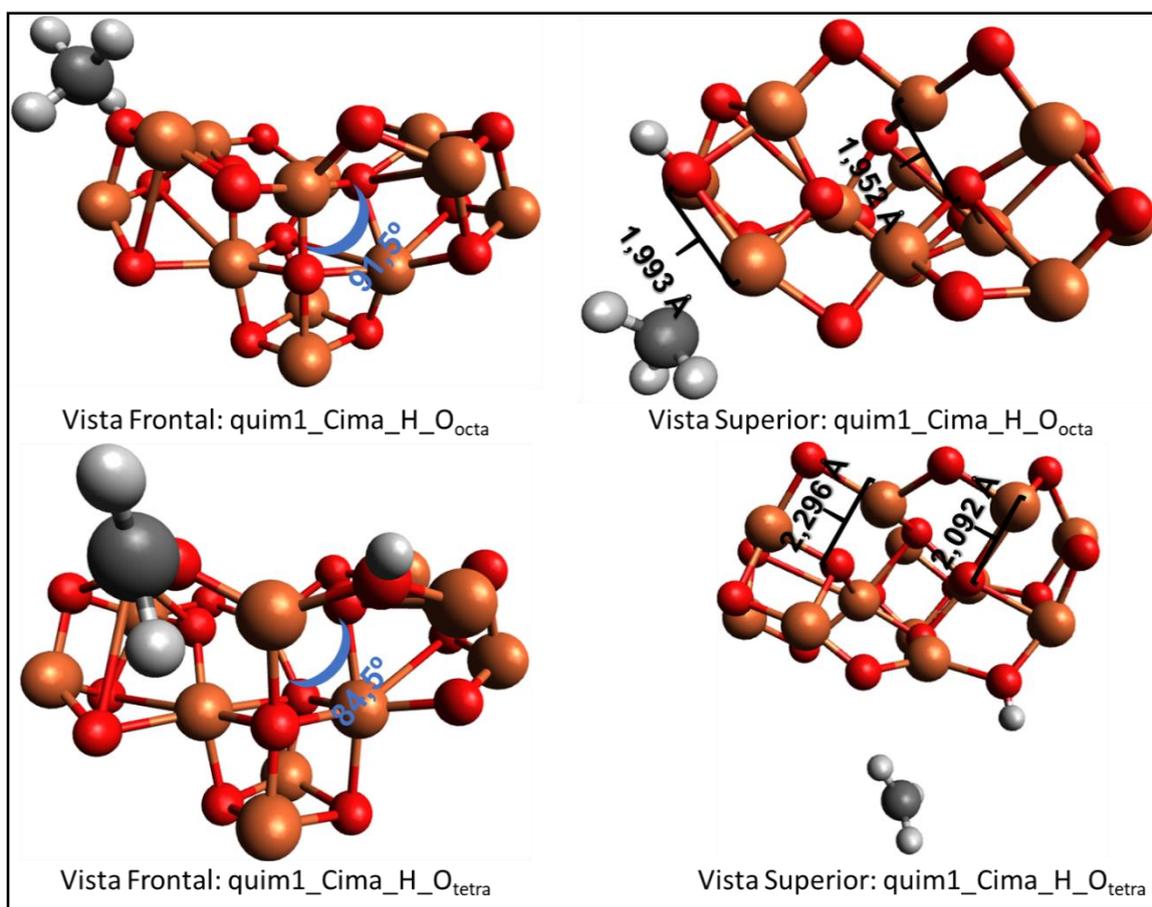


Figura 52 - Duas visões, frontal e superior, da mesma molécula em nível BPW91/LAV2P**, tripleto, com alguns parâmetros de geometria importantes.

Nesta multiplicidade, tripleto, os diversos parâmetros geométricos do cluster são afetados pela presença da formação do produto de abstração. Assim como em singlete, as distâncias de ligação entre sítios octaédricos e tetraédricos aproximam-se ainda mais nesta multiplicidade e os ângulos de ligação nos sítios tetraédricos se aproximam de valores condizentes com sítios octaédricos.

Dependendo do tipo de produto de abstração, a deformação do cluster é mais acentuada. O cluster, apesar de mudar consideravelmente de geometria, resiste à presença de outros compostos sem perder a característica de aglomerado. Ou seja, mantém sua estrutura de átomos coesa o suficiente para continuar simulando um sólido cristalino. Os ângulos O-Fe-O dos produtos de abstração ficam em torno de 90° e as distâncias de ligação variam de $1,9\text{Å}$ até $2,0\text{Å}$ para esta multiplicidade.

7.8.1. Propostas de Estado de Transição em Tripleto

Também foram localizados, para esta multiplicidade, no mesmo nível de cálculo (BPW91/LAV2P**), propostas para estados de transição que conectam as geometrias fisissorvidas com as geometrias quimissorvidas. Desta forma, elas estão localizadas na **Figura 53** abaixo.

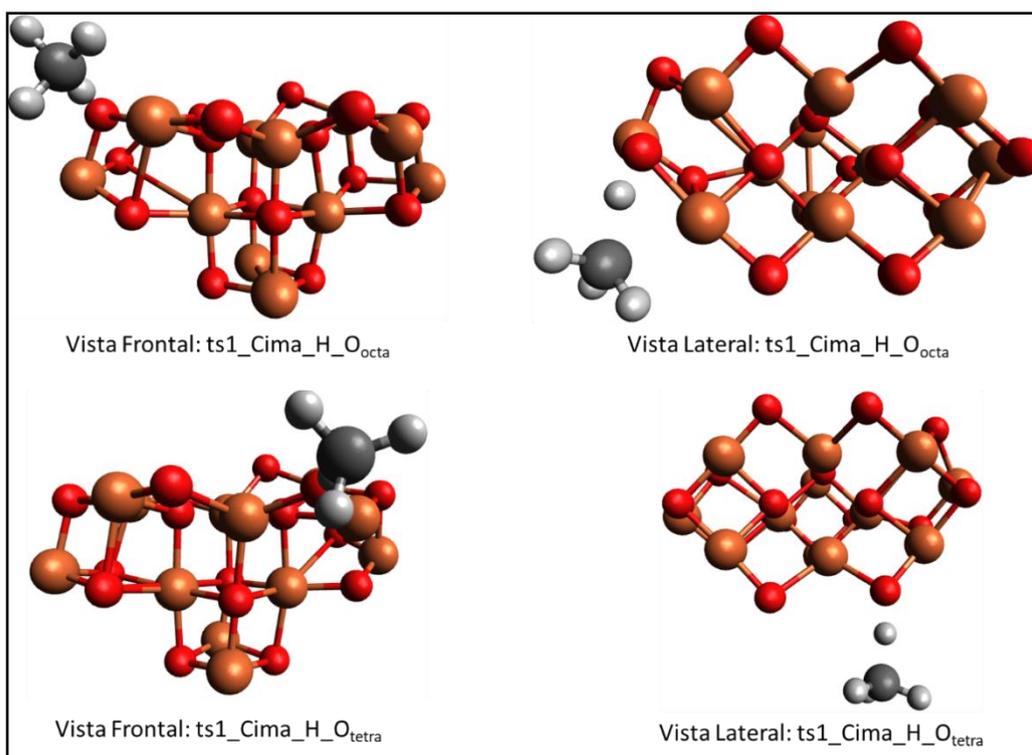


Figura 53 - Duas visões, frontal e superior, da proposta de estado de transição em nível BPW91/LAV2P**, tripleto.

Esse estado de transição, entre a fisissorção e a quimissorção, deforma menos o cluster que as geometrias apresentadas na secção de quimissorção em tripleto. As interações intermoleculares nos compostos são mais brandas, por isso a menor distorção. É perceptível, ainda, a deformação de um dos três cubos que formam o Fe₁₂O₁₆. Este comportamento não é restrito a tripleto, ocorrendo também em singleto.

O perfil de energias relativas com relação ao produto de maior estabilidade – de quimissorção, neste caso - envolvendo as estruturas de produto de fisissorção, estado de transição e produto de quimissorção abordadas para a classe de composto Cima_H_O_{octa} estão listados nas **Figura 54** logo abaixo.

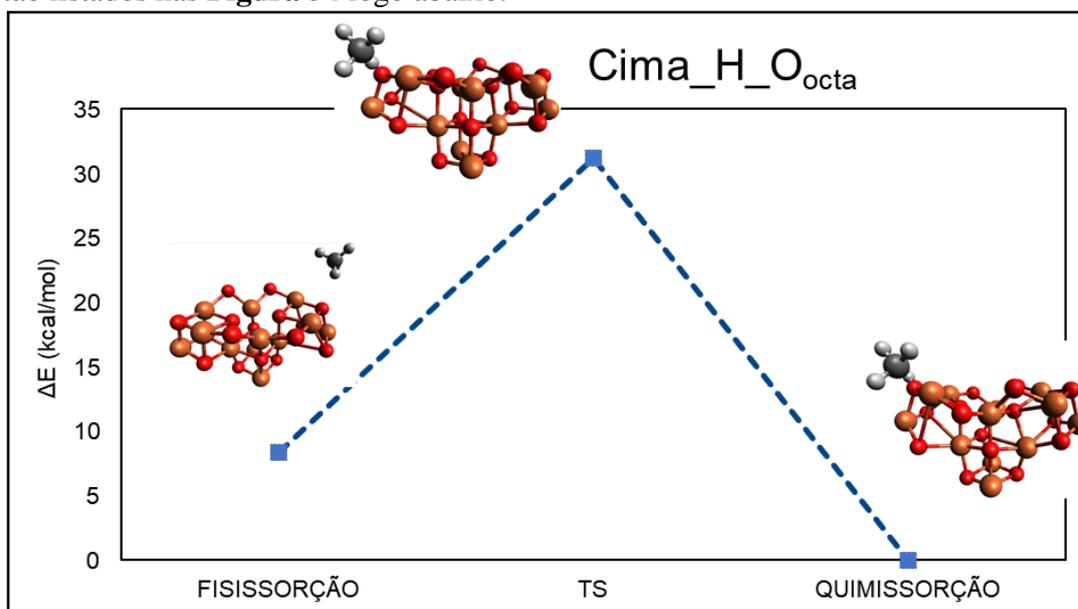


Figura 54 - Perfil de energia envolvido nas etapas de fisissorção e quimissorção do composto

Cima_H_Oocta, nível BPW91/LAV2P**, tripleto.

Neste caso, a barreira energética para esta reação está associada a aproximadamente 22 kcal/mol e o produto de quimissorção é mais estável que o produto de fisissorção, que atua como reagente nesta etapa do canal de reação, em cerca de 8 kcal/mol.

Ainda, a barreira de energia, neste caso, é mais branda que as barreiras apresentadas em singleto (90 kcal/mol em Baixo_H_O e 45 kcal/mol em Cima_H_O_{tetra}). O mesmo perfil de energias relativas, também em tripleto, agora para Cima_H_O_{tetra}, está apresentado na **Figura 55** abaixo. Porém, neste caso, a estrutura mais estável é o produto de fisissorção.

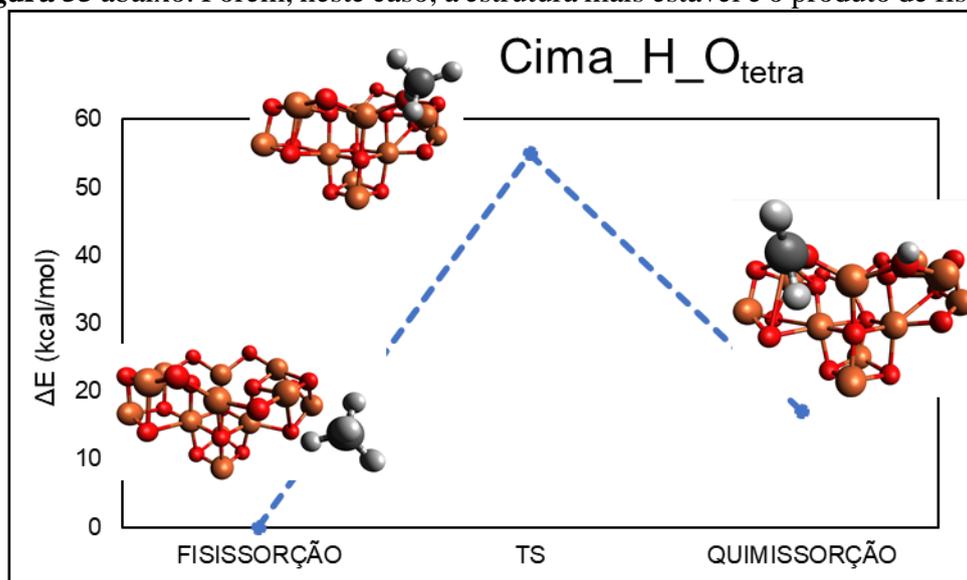


Figura 55 - Perfil de energia envolvido nas etapas de fisissorção e quimissorção do composto Cima_H_Oocta, nível BPW91/LAV2P**, tripleto.

Nesta classe de estruturas, a barreira energética é mais acentuada, aproximadamente 60 kcal/mol e o produto desta etapa de reação (produto quimissorvido) é menos estável em cerca de 20 kcal/mol.

Ainda, a fim de comparar os dois canais encontrados para abstração do hidrogênio em termos de energia, a **Figura 56** traz, em um mesmo gráfico, as energias absolutas dos compostos localizados na superfície de energia potencial para cada canal.

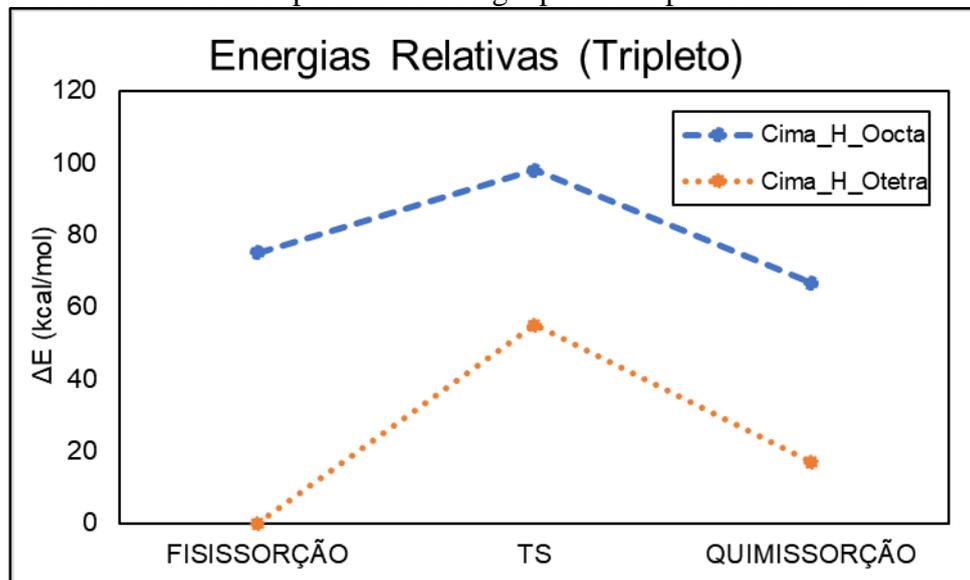


Figura 56 – Comparação de perfis de energia entre Cima_H_Oocta e Cima_H_Otetra, BPW91/LAV2P**, tripleto.

triplete.

Neste gráfico de energias relativas ao composto mais estável, o produto de fisissorção do canal Cima_H_O_{tetra}, fica claro que, nos pontos de relevância estudados nestes cana, para esta multiplicidade, os compostos da classe Cima_H_O_{tetra} são mais estáveis que os compostos da classe Cima_H_O_{octa}. Por isso, para esta multiplicidade, apesar de ambos terem a mesma aproximação superior do metano no cluster de magnetita, a migração do metano em direção a um oxigênio em sítio octaédrico se mostra menos estabilizado que em um oxigênio tetraédrico.

Considerando que a diferença entre as duas estruturas, no momento da fisissorção é dada pela abstração do hidrogênio através de oxigênios vizinhos com sítios de geometria diferentes – abstração realizada pelo oxigênio octaédrico ou abstração realizada pelo oxigênio tetraédrico - a estrutura com interação em C---H---O_{tetra} deve ser favorecida, já que esta é a mais estável e, por isso, este canal deve ser preferencial.

Este resultado corrobora com a ideia inicial de remoção dos oxigênios dos sítios tetraédricos para formação de CO₂ e aproximação dos ferros tetraédricos para mudança da estrutura cristalina do cluster.

7.9. Estruturas em Quinteto

A multiplicidade quinteto também foi abordada, no entanto houve uma resistência maior em encontrar mínimos de quimissorção. Nesta multiplicidade, ao invés do produto quimissorvido frequentemente era obtido o produto de fisissorção. Ou seja, nenhuma ligação química era rompida ou formada e o metano apenas estava interagindo fisicamente com o cluster.

Por isso, foi possível apenas encontrar uma estrutura de quimissorção, em nível BPW91/LAV2P**, para este estado eletrônico de multiplicidade, que está apresentado na **Figura 57**.

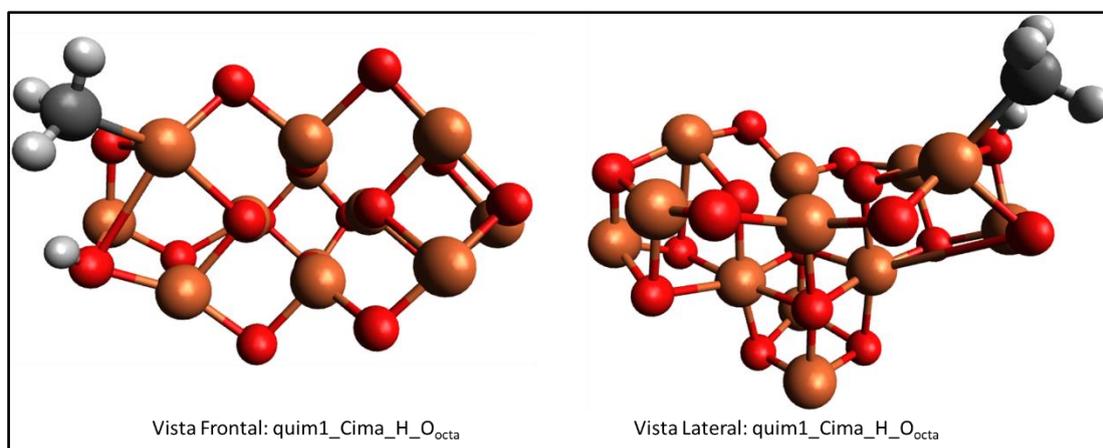


Figura 57 - Duas visões, frontal e superior, da mesma estrutura em nível BPW91/LAV2P**, quinteto.

Uma estrutura bem similar a esta já foi localizada em triplete. No entanto, a estrutura em triplete é cerca de 58 kcal/mol mais estável que esta estrutura localizada em quinteto.

Quanto à geometria, o mesmo padrão é perceptível neste composto. As ligações Fe-O, independente da origem do sítio (octaédrica e tetraédrica) se aproximam dos 2Å e os ângulos ficam em torno dos 90°.

Durante a reação, que envolve a transformação das estruturas cristalinas do

cluster, a aproximação dos átomos de Ferro com geometria tetraédrica pode ser um passo importante para a transformação desse sítio em octaédrico. Até o momento, principalmente comparado com o cluster isolado, o comportamento de aproximar esses átomos é frequente, como segue a figura abaixo que considera a distância D_3 da **Figura 39**.

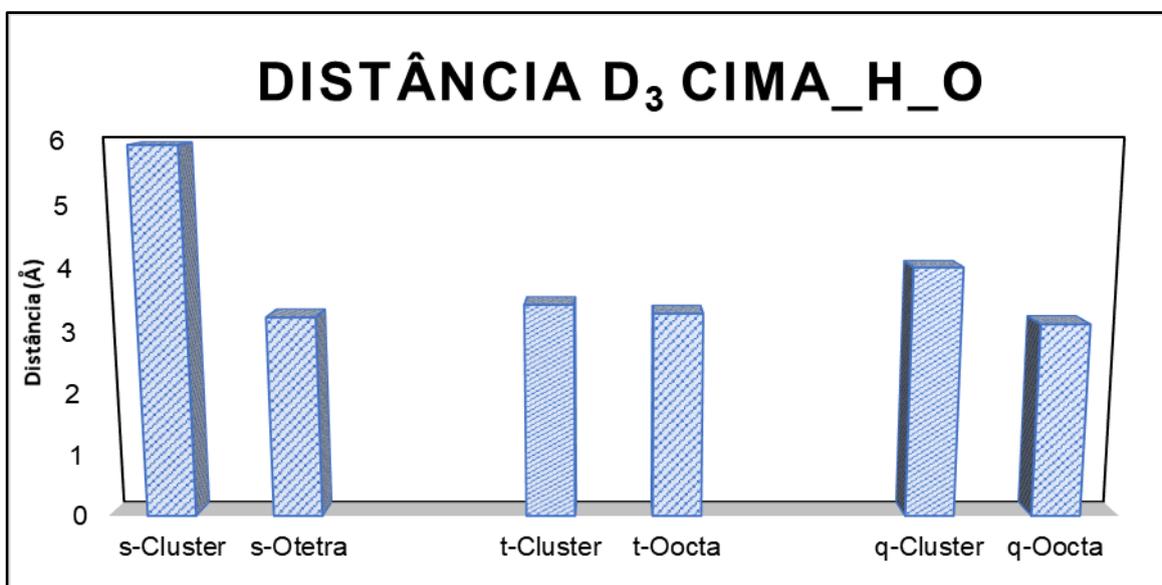


Figura 58 – Comparação da distância $Fe_{tetra}-Fe_{tetra}$ no cluster isolado e na estrutura de quimissorção dentro da classe Cima_H_O.

A nomenclatura utilizada no gráfico acima se refere a duas classes de estruturas diferentes. Primeiro, os clusters isolados, ou seja, sem presença de metano receberam a nomenclatura s-Cluster, t-Cluster e q-Cluster que indica s- singleto, t-tripletto e q-quinteto. Depois, a nomenclatura para o produto de quimissorção da classe Cima_H_O, onde em singleto a estrutura utilizada foi a Cima_H_O_{tetra} (s-Octa, no gráfico), Cima_H_O_{octa} em tripletto (t-Octa, no gráfico) e Cima_H_O_{octa} em quinteto (q-Octa, no gráfico).

Fica claro, no gráfico acima, que independente da estrutura utilizada e da multiplicidade, existe uma redução da distância entre os dois únicos átomos de Ferro em todas as estruturas estudadas (denominada de $Fe_{tetra}-Fe_{tetra}$).

A depender da multiplicidade, a aproximação é mais expressiva ou não. Em singleto, a diferença é de quase 3Å, ou 45% de redução de distância. Em tripletto, que possui a menor diferença $Fe_{tetra}-Fe_{tetra}$, na casa dos decimais, possui uma redução entre a distância dos átomos de ferro em quase 5%, em termos percentuais. Já em quinteto, essa redução de distância é de quase 1Å ou 22%.

7.9.1. Propostas de Estado de Transição em Quinteto

Também foram localizados, para esta multiplicidade, no mesmo nível de cálculo (BPW91/LAV2P**), propostas para estados de transição que conectam as geometrias fisissorvidas às geometrias quimissorvidas.

Na realidade, foi possível encontrar localizar duas propostas de estado de transição, mesmo só tendo sido possível localizar um produto de quimissorção, já que os estados de transição foram propostos a partir das estruturas de fisissorção.

Desta maneira, apenas um estado de transição deve se conectar à estrutura de quimissorção obtida. Estas estruturas estão expostas na **Figura 59** logo abaixo.

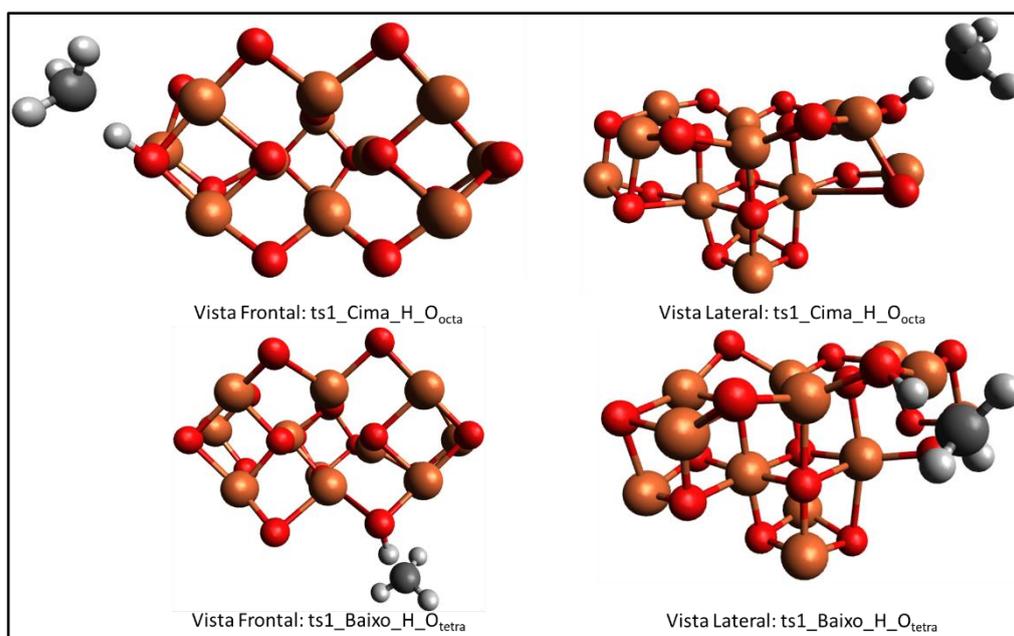


Figura 59 - Duas visões, frontal e superior, da proposta de estado de transição em nível BPW91/LAV2P**, quinteto.

A proposta de estado de transição que conecta uma estrutura encontrada na etapa de fisissorção (Cima_H_O_{octa}) à estrutura localizada na etapa de quimissorção (quim1_Cima_H_O_{octa}) em quinteto é a ts1_Cima_H_O_{octa}. Ainda não foi possível localizar um produto de quimissorção partindo da outra proposta de estado de transição, ts1_Baixo_H_O_{tetra}.

O perfil de energia envolvendo as estruturas de fisissorção, proposta de estado de transição e quimissorção que foram localizados em nível BPW91/LAV2P** estão disponíveis na **Figura 60** abaixo.

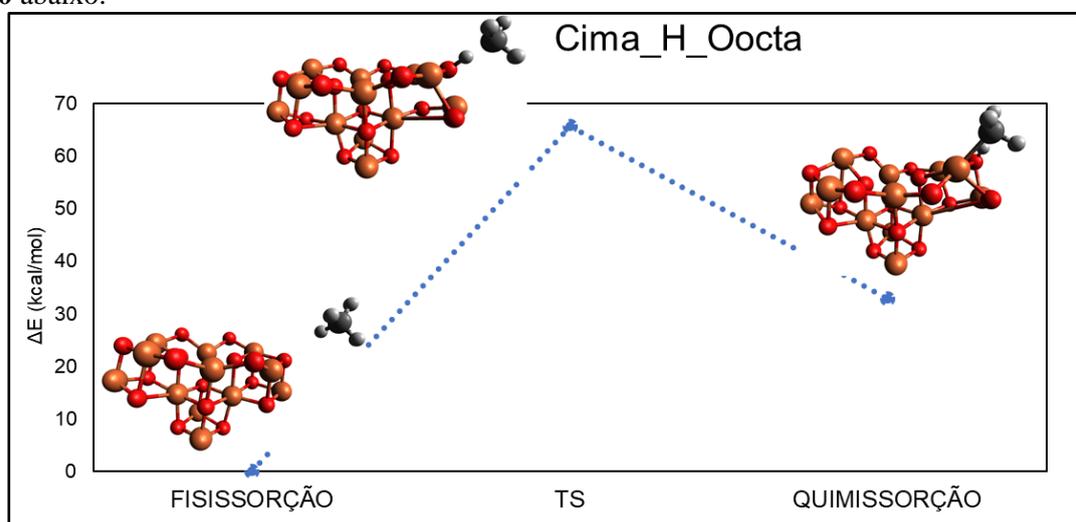


Figura 60 - Perfil de energia envolvido nas etapas de fisissorção e quimissorção do composto Cima_H_O_{octa}, nível BPW91/LAV2P**, quinteto.

A barreira de energia, para esta multiplicidade (quinteto) é de aproximadamente 70 kcal/mol. Em tripleto, onde também foi possível observar a presença deste canal de reação a barreira foi menos que a metade: pouco mais que 20 kcal/mol em tripleto.

Ainda a comparação de energia entre essas propostas de canal de reação (entre tripleto e quinteto) para a estrutura Cima_H_O_{octa} é avaliada na **Figura 61** logo abaixo que traz as energias absolutas dos compostos referentes ao canal

Cima_H_O_{octa} localizados nos estados de multiplicidade triplete e quinteto no nível BPW91/LAV2P**.

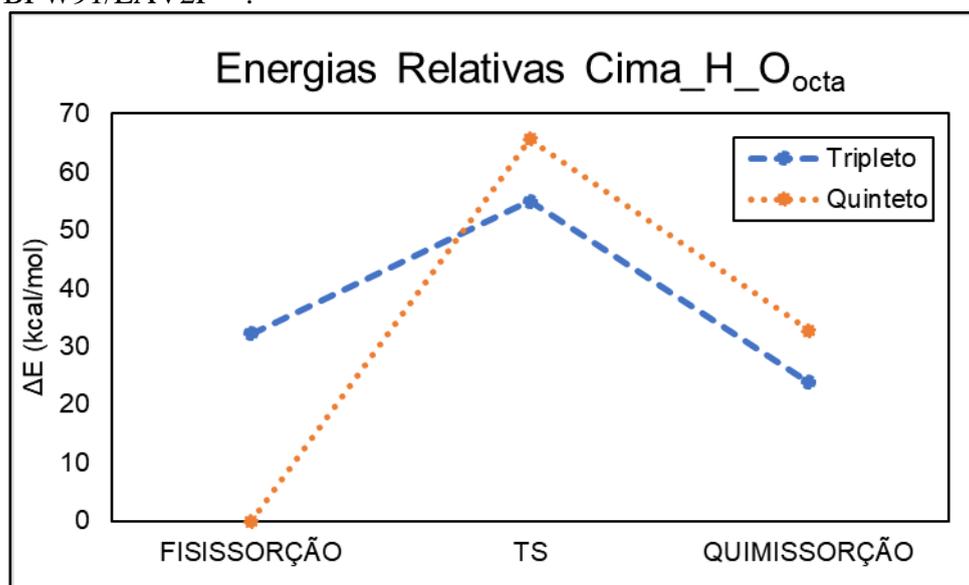


Figura 61 - Comparação de perfis de energia entre Cima_H_O_{octa}, BPW91/LAV2P**, entre triplete e quinteto.

Apesar do produto de fisissorção em quinteto ser mais estável que em triplete, justificando a alta barreira para este canal de reação que já foi mencionada (inclusive realizando a comparação com o canal em triplete), os demais componentes desta proposta de reação química não são.

O estado de transição (TS) é mais estável em triplete que em quinteto em cerca de 10 kcal/mol e o produto deste canal, o produto de quimissorção, é cerca de 9 kcal/mol mais estável em triplete que em singleto.

8. CONCLUSÕES

A análise da literatura mostrou que a descrição das reações de reforma a vapor via ciclos químicos se mostrou uma excelente proposta para produção de hidrogênio, que é um forte candidato a substituto dos combustíveis fósseis.

Esta técnica, que não é nova, foi reinventada com o advento da nanotecnologia. Pois, a partir desta ciência de partículas nano, foi possível aplicar os conceitos nos catalisadores e torna-los mais eficientes e, assim, viabilizar esta tecnologia como um emergente processo de produção de hidrogênio em escala industrial.

Portanto, se faz urgente a descrição teórica das etapas de reação envolvidas no processo, até então inéditas na literatura. A reação global envolvida no processo é a descrita a seguir



Para tornar este estudo possível, então, foi necessário escolher uma abordagem para o sólido de magnetita, Fe_3O_4 , envolvido como reagente na reação acima. Desta forma, a abordagem de cluster foi uma aposta fundamentada na literatura científica onde trabalhos com outros óxidos metálicos (o Fe_3O_4 faz parte desta classe de óxidos) já foram realizados.

Logo, foram geradas estruturas otimizadas para clusters de magnetita desde Fe_3O_4 até $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$. O maior cluster, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$, recebeu, a princípio, uma proposta de criação diferente dos demais clusters. Alguns clusters foram resgatados da literatura e, a partir da estrutura de Fe_3O_4 mais estável localizada, os clusters de Fe_6O_8 e Fe_9O_{12} foram gerados a partir desta unidade de Fe_3O_4 através de uma montagem “em blocos”.

O cluster de $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$, no entanto, foi modelado de forma diferente. A partir de um recorte cristalográfico da magnetita, então, é que foi gerado este cluster já que não foi possível uma montagem em blocos que pudesse reproduzir a estrutura cristalográfica disponível e essa abordagem gerava estruturas menos estáveis que a estrutura cristalográfica.

Para modelar a reação química, a estrutura de $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$ foi escolhida porque fornece grande estabilidade durante a reação química de redução total da magnetita até Wustita por meio de metano.

Todos os clusters abordados, do Fe_3O_4 até o $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$, foram avaliados em três multiplicidades diferentes: singleto, tripleto e quinteto. Esta foi uma tentativa de descrever outros estados de multiplicidade devido às propriedades magnéticas que a magnetita, mineral a ser modelado durante a reação química e nesta etapa de avaliação de cluster também, possui.

Desta maneira, cálculos em nível BPW91/LAV2P** foram realizados e as estruturas localizadas em tripleto, de forma geral, foram consideradas como sendo as de estado fundamental inclusive para o cluster escolhido para modelar a reação química.

Após a escolha do cluster, os primeiros passos da reação foram descritos passando por quatro complexos pré-barreiras em multiplicidade singleto e cinco complexos pré-barreira em nível tripleto e quinteto, cada um.

Esses complexos participaram da etapa de fisissorção, ou seja, interação do metano com a estrutura em cluster sem a formação ou quebra de ligações químicas. No entanto, a etapa de remoção de um hidrogênio também foi realizada tanto nas três multiplicidades abordadas.

Vale a ressalva de que a reação química começa com o metano, CH₄, e produz o dióxido de carbono, CO₂. Por isso, a remoção de hidrogênio do metano é imprescindível para a descrição coerente do processo reacional.

Desta maneira, dois produtos de quimissorção foram localizados em singleto e também em tripleto, porém apenas um produto de quimissorção foi encontrado ao abordar a multiplicidade quinteto.

Propostas de estados de transição foram sugeridas, também neste trabalho, como uma tentativa de conectar a etapa de fisissorção à quimissorção. Para singleto, um dos canais avaliado, o canal Baixo_H_O, teve uma barreira de ligação de aproximadamente 90 kcal/mol e o outro canal, Cima_H_O_{tetra}, apresentou uma barreira de aproximadamente 45 kcal/mol.

Em tripleto as barreiras encontradas foram de aproximadamente 20 kcal/mol, para o canal Cima_H_O_{octa} e 60 kcal/mol para o canal Cima_H_O_{tetra}. Em quinteto, no entanto, apenas um canal foi encontrado já que, para esta multiplicidade, só foi possível encontrar um produto de quimissorção. A barreira envolvida nesta proposta de reação, chamada de Cima_H_O_{octa}, foi por volta de 65 kcal/mol.

Percebe-se, desta maneira, uma certa dificuldade encontrar estruturas estáveis a medida que a reação química evolui, principalmente ao considerar estados de multiplicidades diferentes.

Avaliando os canais de reação, as etapas em quinteto mostram estruturas mais estáveis na maioria dos casos, apesar da competição com as estruturas em quinteto estar presente em alguns pontos das etapas de reação propostas neste trabalho. A multiplicidade singleto, no entanto, se mostra em todos os casos (desde a avaliação do cluster isolado até as etapas de reação) com a estabilidade comprometida e, por isso, bem longe de assumir o posto de estado fundamental.

Ainda, em todas as multiplicidades, mas principalmente em tripleto e quinteto, a aproximação do metano e a etapa de remoção de hidrogênio, onde de fato aconteceu reação química, promove alterações consideráveis na estrutura do cluster.

Esta mudança ocorre em concomitância com o esperado para a reação química, já que o cluster que, enquanto reagente, é uma magnetita com sítios de Ferro octaédrico e tetraédrico se desenvolve para sítios apenas octaédricos, como é o produto FeO (wüstita – possui apenas sítios octaédricos) com ângulos que variam pouco e ficam em torno dos 90° e com distâncias de ligação por volta dos 2Å.

Por isso, apesar de ainda estar no início da descrição da etapa global de produção do hidrogênio a partir de ciclos químicos, principalmente dentro da reação de redução da magnetita, é possível perceber que a multiplicidade tripleto é de grande contribuição haja visto que ela, na maior parte dos casos, se apresentou como estado fundamental dentro das três multiplicidades escolhidas para análise.

Além disso, o funcional BPW91 juntamente com a base LAV2P duplamente polarizada funcionaram como bons aliados para uma descrição tão fidedigna quanto possível guardando a alta complexidade envolvida neste projeto.

9. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ARAIA, H.; MACHIDA, M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion. **Applied Catalysis A: General**, Fukuoka, Japão, 20 Setembro 1995. 161-176.

ATKINS, P. et al. **Inorganic Chemistry**. 5^a. ed. Nova York, EUA: Oxford University Press, v. Unico, 2010.

ATKINS, P.; PAULA, J. D. **Physical Chemistry**. 8^a. ed. Oxford: Oxford Press, 2006.

AZUAGA. Danos ambientais causados por veículos leves no Brasil. Tese de mestrado em Engenharia - UFRJ, 2000.

BAJPAI, A. K.; GUPTA, R. Synthesis and characterization of magnetite (Fe₃O₄)—Polyvinyl alcohol- based nanocomposites and study of superparamagnetism. **Polymer Composites**, Jabalpur, India, 11 Novembro 2009. 245-255.

BAYHAM, S.; BREAUULT, R.; WEBER, J. Chemical Looping Combustion of Hematite Ore with Methane and Steam in a Fluidized Bed Reactor. **Energies**, Morgantown, EUA., 10 Agosto 2017.

BBC. BBC Geography. **BBC Newspaper UK**, 2014. Disponível em: <html>. Acesso em: 06 maio 2018.

BEZERRA, A. P.; TUESTA, N. C. **Uma Introdução às Equações Funcionais**. UFPB. João Pessoa, PB, p. 1-49. 2014.

BHAVSAR, S. et al. Chemical looping: To combustion and beyond. **Elsevier**, Pittsburg, 1 Junho 2014. 96-105.

BHOSALE, R. R. et al. Solar hydrogen production via thermochemical iron oxide–iron sulfate water splitting cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, Doha, Qatar, 19 Dezembro 2014. 1639-1650.

BLEEKER, M. F.; VERINGA, H. J.; KERSTEN, S. R. A. Deactivation of iron oxide used in the steam-iron process to produce hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, Enschede, Holanda, 04 janeiro 2009. 5-17.

BOCHEVAROV, A. D. et al. A high-performance quantum chemistry software program with strengths in life and materials sciences. **Int. J. Quantum Chem**, Nova York, EUA, 04 Julho 2013. 2110-2142.

CAED-UFGM. **Ligações químicas nos compostos de coordenação: teoria do campo cristalino (TCC)**. UFGM. Belo Horizonte, Minas Gerais, p. 1-15. 2013.

CAMPOS, R. C. D. **Reações Químicas**. PUC-RJ. Rio de Janeiro, p. 1-63. 2000.

CANO, R.; YUS, M.; RAMON, D. J. Impregnated palladium on magnetite as catalyst for multicomponent reductive amination reactions and other related reducing processes. **Tetrahedron**, Alicante, Espanha, 11 Agosto 2011. 8079-8085.

CAO, A.; LU, R.; VESER, G. Stabilizing metal nanoparticles for heterogeneous catalysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Pittsburg, EUA, 06 Setembro 2010. 13499-13510.

CERDAN, S. et al. Monoclonal antibody- coated magnetite particles as contrast agents in magnetic resonance imaging of tumors. **Magnetic Ressonance in Medicine**, 15 Novembro 1989. 151-163.

CETESB. **Qualidade do Ar no Estado de São Paulo**. Governo do Estado de São Paulo – Secretaria do Meio Ambiente, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo. 2004.

CHEN, C. et al. Hydrogen from Pyrolysis Oil by Chemical Looping of a Sol–Gel-Prepared Iron(III) Oxide on Magnesium Aluminate as Oxygen Carrier. **Energy Technology**, Nanjing, China, 2006. 2025-2031.

CHEN, T. S.; ALLDREDGE, G. P.; WETTE, F. W. D. Surface Thermodynamic Functions for NaCl. **The Journal of Chemical Physics**, Austin, EUA, 05 Dezembro 1971. 3121-3126.

CHOI, Y. G. et al. Steam reforming of glycerol for hydrogen production over supported nickel catalysts on alumina. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Gwangju, República da Coreia, 01 Janeiro 2013. 653-656.

CORMOS, C.-C. Hydrogen production from fossil fuels with carbon capture and storage based on chemical looping systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, Cluj-Napoca, Romênia, 27 Março 2011. 5960-5971.

CRAMER, C. **Essential of Computacional Chemistry: theories and models**. 2^a. ed. [S.l.]: Wiley, 2004.

CRISPIM, L. W. S.; FURONES, M. Y. B.; LOUREIRO, F. D. S. Caracterização de superfícies de energia potencial. **XI Simpósio de Mecânica Computacional**, Juiz de Fora, MG, 28 maio 2014. 1-13.

DE CARVALHO ALVES, S.; DE ASSI, A. J.; RIBEIRO DAMASCENO, J. J. **Reforma a vapor do metano para produção de hidrogênio: estudo termodinâmico e protótipo de modelo matemático de reator com membrana**. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, p. 197. 2005.

DENIZA, I. et al. Hydrogen production from marine biomass by hydrothermal gasification. **Energy Conversion and Management**, Izmir, Turquia, 10 Março 2015. 124-130.

DUBEY, V.; KAIN, V. Synthesis of magnetite by coprecipitation and sintering and its characterization. **Materials and Manufacturing Processes**, Mumbai, India, 20 Novembro 2017. 835-839.

E.S., L. et al. **Conservação de energia: eficiência energética de instalações e equipamentos**. Itajubá, MG: FUPA, v. Vol. Único, 2001. p. 30-89 p.

FAN, L.-S.; LI, F. Chemical Looping Technology and Its Fossil Energy Conversion Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Ohio, EUA., 30 Julho 2010. 10200-10211.

GALLUCCI, F. et al. Steam Reforming of Methane in a Membrane Reactor: An Industrial Case Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Genova, Itália, 04 Abril 2006. 2994 - 3000.

GO, K. S. et al. hydrogen production from two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, Gwahngango, República da Coréia , 30 Dezembro 2008. Vol. 34, Nº3, 1301-1309.

GOMES, D. S. D.; DERENZO, S. Estudo da viabilidade técnica do processo chemical looping combustion como alternativa de redução das emissões de carbono. **Revista IPT | Tecnologia e Inovação** , São Paulo, 2016.

HACKERA, V. et al. Hydrogen production by steam-iron process. **Journal of Power Sources**, Graz, Austria, 05 Abril 2000. 531-535.

HANWELL, M. D. et al. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, Agosto 13 2012. 4- 17.

HASSANI, A. et al. Enhanced removal of basic violet 10 by heterogeneous sono-Fenton process using magnetite nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, Erzurum, Turquia, 27 Novembro 2017. 390-402.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, Novo México, EUA, 02 Setembro 1985. 270-283.

HAYASHI, H.; HAKUTA, Y. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. **Materials: US Nacional Institute of Health**, Tsubaka, Japão, 17 Junho 2010. 3794–3817.

HILL, R. J.; CRAIG, J. R.; GIBBS, G. V. Systematics of the spinel structure type. **Physics and Chemistry of Minerals**, Virginia, EUA, 12 Janeiro 1979. 317-339.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **PHYSICAL REVIEW JOURNALS ARCHIVE**, Paris, França, 9 Novembro 1964.

HOLLADAY, J. D. et al. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, Richland, EUA, 21 Outubro 2008. 244-260.

HOUSECROFT, C. E. **The Heavier d-Block Metals Aspects of Inorganic and Coordination Chemistry**. Oxford, Inglaterra: Oxford University Press , v. Único, 1997.

HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY. Spinel Groups. **Mindat**, 2000. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-29156.html>>. Acesso em: 24 maio 2018.

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY GUWAHATI. Molecular Simulations in Chemical Engineering: Periodic Box and Minimum Image Convention. **NPTEL**, 2012. Disponível em: <<http://nptel.ac.in/courses/103103036/15>>. Acesso em: 26 Maio 2018.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook**. 1ª. ed. Paris: OECD/IEA, 2018.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. IEA Atlas of Energy. **Energy Atlas**, 2015. Disponível em: <<http://energyatlas.iea.org/#!/tellmap/-1002896040/1>>. Acesso em: 06 maio 2018.

IPCC GUIDELINES FOR NATIONAL GREENHOUSE GAS INVENTORIES. IPCC. **Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories**, 2015. Disponível em: <<https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/>>. Acesso em: 6 maio 2018.

JING-DING, L.; YING-QING, L.; TIAN-SHEN, D. Improvement on the combustion of a hydrogen fueled engine. **Elsevier**, Hangzhou, China, 17 Fevereiro 1986. Vol. 11, Nº 10, 661-668.

JR., G. A. H.; SATTERFIELD, C. N. Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a reduced fused-magnetite catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, 01 Maio 2002. 696-705.

KABASHIMA, H.; FUTAMURA, S. Hydrogen Production via Steam Reforming of Methane with Nonthermal Plasma. **Fuel Chemistry Division Preprints**, Tsukuba, Japão, 2002. 661-662.

KIERZKOWSKA, A. M. et al. Development of Iron Oxide Carriers for Chemical Looping Combustion Using Sol–Gel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Zurique, Suíça, 2010. 5383-5391.

KIRCHHOFF, M.; SPECHT, U.; VESER, G. Synthesis and Characterization of HighTemperature Stable Nanocomposite Catalysts. **NSTI-Nanotech**, Pittsburg, EUA, 2004. 268-271.

LEVINE, I. **Quantum Chemistry**. 7ª. ed. [S.l.]: Pearson, 2013.

LEWARS, E. G. **Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. [S.l.]: [s.n.], v. XVI, 2011.

LU HAN, Z. Z. G. M. B. Heterogeneous modeling of chemical-looping combustion. Part 1: Reactor model. **Chemical Engineering Science**, Storrs, EUA, 14 Setembro 2013. 233-249.

LYNGFELT, A.; LECKNER, B.; MATTISSON, T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. **Chemical Engineering Science**, Gotenberg, Suécia, 2 dezembro 2000. 3101-3113.

MATTEIS, L. D. et al. Ultrathin MgO Coating of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles by Combined Coprecipitation and Sol–Gel Synthesis. **Chemistry of Materials**, Zaragoza, Espanha, 4 Janeiro 2012. 451–456.

MEERODA, S. et al. Magnetite nanoparticles stabilized with polymeric bilayer of poly(ethylene glycol) methyl ether–poly(ϵ -caprolactone) copolymers. **Polymer**, Phitsanulok, Taiwan, 11 Julho 2008. 3950-3956.

NAÇÕES UNIDAS. Nações Unidas no Brasil. **Energia Limpa e Acessível**, 2015. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pos2015/ods7/>>. Acesso em: 12 maio 2018.

NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.**, 2012. 73-78.

PARKINSON, G. S. Iron Oxide Surfaces. **Surface Science Reports**, Viena, Áustria., 03 junho 2016. Vol. 71, p. 272-365.

PENÃ, J. A.; LORENTE, E.; HERGUIDO, J. "Steam-Iron" Process for Hydrogen

Production: Recent Advances. **18th World Hydrogen Energy Conference**, Springer-Verlag, Alemanha, 2010.

PENNSYLVANIA COLLEGE OF EARTH AND MINERAL SCIENCES. e-Education Institute. **Materials in Today's World**. Disponível em: <<https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2133>>. Acesso em: 23 Maio 2018.

RENEWABLE ENERGY WORLD. RenewableEnergyWorld. **Renewable Energy Network for news & information**, 2018. Disponível em: <<https://www.renewableenergyworld.com/index/tech.html>>. Acesso em: 06 maio 2018.

RYDÉN, M.; LYNGFELT, A. Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion. **International Journal of Hydrogen Energy**, Gotenburgo, Suécia, 26 Janeiro 2006. Vol. 31, 1271-1283.

RYDÉN, M.; RAMOS, P. H₂ production with CO₂ capture by sorption enhanced chemical-looping reforming using NiO as oxygen carrier and CaO como sorvente de CO₂. **Fuel Processing Technology**, Gotenburgo, Suécia, 13 Janeiro 2012. Vol. 96, p. 27-36.

SANDERS, T.; PAPAS, P.; VESERAB, G. Supported nanocomposite catalysts for high-temperature partial oxidation of methane. **Chemical Engineering Journal**, Pittsburg, EUA, 22 Abril 2008. 122-132.

SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W. Structure of Spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, 21 Dezembro 2004. 3279-3292.

SOLUNKE, R. D.; VESER, G. Hydrogen Production via Chemical Looping Steam Reforming in a Periodically Operated Fixed-Bed Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Pittsburg, EUA, 14 Junho 2010. 11037 - 11044.

SON, S. R.; GO, K. S.; KIM, S. D. Thermogravimetric Analysis of Copper Oxide for Chemical-Looping Hydrogen Generation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Daejeon, Republica Federativa da Coreia, 3 Julho 2009. 380-387.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry**: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. [S.l.]: Dover, 1962.

TEIXEIRA, E. C.; FELTES, S.; SANTANA, E. R. R. Estudo Das Emissões De Fontes Móveis Na Região. **Química Nova**, São Paulo, Vol. 31, 2008. 244.

TRZESNIAK, D. R. F. **Métodos teóricos em química molecular**. USP. São Paulo, p. 31-55. 2002.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Alternative Fuels Data Center. **Energy Efficiency & Renewable Energy**, 2017. Disponível em: <https://www.afdc.energy.gov/fuels/hydrogen_production.html>. Acesso em: 13 maio 2018.

VESSER, G.; LIANG, S. Nanocatalysts for the Water-Gas-Shift Reaction. **Nanomaterials and Energy**, Pittsburg, EUA, 04 Outubro 2011. 117-135.

WALZ, F. The Verwey transition - a topical review. **Journal of Physics: Condensed Matter**, Stuttgart, Alemanha, 15 Março 2002. 1115-1125.

WOODCOCK, C. R.; MASON, J. S. **Bulk solids handling**: an introduction to the practice and technology. 1^a. ed. Nova York, EUA: Blackie & Son Ltd, v. Único, 1987.

WORLD COAL ASSOCIATION. World Coal. **World Coal**, 2017. Disponível em: <<https://www.worldcoal.org/coal/coal-mining>>. Acesso em: 06 maio 2018.

WUA, W.; LIUB, Y.-C.; YANGA, H.-T. Design and evaluation of a heat-integrated hydrogen production system by reforming methane and carbon dioxide. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Dulion, Taiwan, 11 maio 2013. 929-935.

ZBORIL, R.; MASHLAN, M.; PETRIDIS, D. Iron(III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications. **Chemistry of Materials**, Olomuc, República Checa, 28 Fevereiro 2002. 969–982.