

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E EXTENSÃO -  
PROPIEX  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAS – PPGCEM**

**LETÍCIA CARDOSO PEDROSO**

**CATALISADORES A BASE DE FERRO OBTIDOS A PARTIR DE REJEITOS  
PIRITOSOS, COM POTENCIAL UTILIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE GÁS DE  
SÍNTESE ATRAVÉS DA REFORMA A SECO DE GÁS METANO**

**CRICIÚMA**

**2023**

**LETÍCIA CARDOSO PEDROSO**

**CATALISADORES A BASE DE FERRO OBTIDOS A PARTIR DE REJEITOS  
PIRITOSOS, COM POTENCIAL UTILIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE GÁS DE  
SÍNTESE ATRAVÉS DA REFORMA A SECO DE GÁS METANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson

**CRICIÚMA**

**2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

P372c Pedroso, Leticia Cardoso.

Catalisadores a base de ferro obtidos a partir de rejeitos piritosos, com potencial utilização para obtenção de gás de síntese através da reforma a seco de gás metano / Leticia Cardoso Pedroso. - 2023.

82 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2023.

Orientação: : Michael Peterson.

1. Reforma a seco de metano. 2. Pirita. 3. Catalisadores. 4. Gás de síntese. 5. Energia - Fontes alternativas. I. Título.

CDD 23. ed. 621.4023

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Letícia Cardoso Pedroso

Catalisadores à base de ferro obtidos a partir de rejeitos piritosos, com potencial utilização para obtenção de gás de síntese através da reforma a seco de gás metano.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.


Criciúma, SC, 31 de agosto de 2023.

**Banca Examinadora:**

Documento assinado digitalmente  
 **ADRIANO MICHAEL BERNARDIN**  
Data: 20/09/2023 10:50:37-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


**Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Documento assinado digitalmente  
 **ALEXANDRE GONCALVES DAL BO**  
Data: 20/09/2023 14:54:47-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Documento assinado digitalmente  
 **JOSE LUIZ WESTRUP**  
Data: 20/09/2023 12:55:20-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Dr. José Luiz Westrup**

Companhia Catarinense de Águas e Saneamento - CASAN

Aos meus pais Pedro e Fátima, que com suas palavras de força, de fé e de carinho, abraçam todos meus sonhos como se fossem os seus.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, com Sua infinita misericórdia por ter me proporcionado saúde, coragem e determinação, requisitos de valorosos para sobrevivência do ser humano e sua busca contínua do conhecimento.

Aos meus pais, por serem verdadeiras bússolas em meus caminhos, com apoio incondicional e de forma participativa, sempre encorajando, auxiliando e desejando êxito em todas as provações.

Ao meu sobrinho e afilhado, o pequeno Bernardo, pelo carinho, riso inocente e pelos momentos de descontração que me proporciona.

Ao meu orientador, Professor Doutor Michael Peterson, que não mediu esforços para que fosse atingível este estudo. Por seu trato fino e paciente diante dos obstáculos e desafios, seu empenho na colaboração técnica, análise e discussão de resultados, foi primordial para engrandecimento dessa pesquisa.

Aos meus colegas de trabalho, time de Planejamento, pelo incentivo constante, e por “segurarem as pontas” para que fosse permitida minhas ausências sem que houvesse perdas, eles reconheceram em todos os momentos a importância desse título para mim.

Aos professores do Programa de Pós Graduação e Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), por todo conhecimento transmitido nessa jornada, para que fosse permissível a construção do pensamento.

Aos colegas estudantes do Programa de Pós Graduação e Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) pelas discussões e construção dos conceitos, exemplificações, contribuição direta na melhoria acadêmica e profissional, em especial ao grupo de pesquisa do Laboratório de Reatores e Processos Industriais (LabRePI).

Aos membros do Laboratório de Valorização de Resíduos (LabValora) pertencente a Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) pelo apoio na execução dos ensaios, utilização dos recursos e equipamentos, nessa oportunidade cito Fábio Elyseu e a Mariani Nazário.

Aos recursos e serviços disponibilizados pelo laboratório da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela oportunidade de pós-graduação e ao auxílio financeiro.

À banca, pelas suas valiosas contribuições, Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó, Dr. Adriano Michael Bernardin e Dr. José Luiz Westrup, eu os reconheço com suas proeminentes pesquisas para a comunidade científica.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para essa formação, aos meus familiares, amigos e colegas.

A todos citados acima, minha eterna gratidão.

“Porque eu bem sei os pensamentos que tenho a vosso respeito, diz o Senhor; pensamentos de paz, e não de mal, para vos dar o fim que esperais. Então me invocareis, e ireis, e orareis a mim, e eu vos ouvirei.

E buscar-me-eis, e me achareis, quando me buscardes com todo o vosso coração.”

## RESUMO

Grande parte da demanda energética contemporânea, é fornecida por combustíveis fósseis. O processo de combustão leva à emissão de gases de efeito estufa e ao aquecimento global. Para suprir a elevada demanda, a escassez das reservas de combustíveis fósseis, e a proteção do meio ambiente, devem ser exploradas fontes alternativas de energias limpas, bem como melhores tecnologias e métodos para utilização. Na reforma a seco, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é utilizado para a produção de gás de síntese ( $\text{H}_2+\text{CO}$ ). O interesse nesta técnica é impulsionado pela possibilidade de capturar e reutilizar o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) dos gases de exaustão de usinas elétricas e industriais. A reação de reforma a seco do metano é endotérmica e requer altas temperaturas de operação, geralmente na faixa de 650 a 1000 °C em presença de catalisadores adequados. A dispersão e o tamanho de partículas são fundamentais para o desenvolvimento de catalisadores com melhor atividade e estabilidade, ou seja, o grau em que um metal ativo é distribuído uniformemente sobre a área de superfície da fase de suporte. O Brasil possui uma das maiores reservas de carvão da América Latina, seu beneficiamento consiste de um modo geral em separação densitária e lavagem, o que gera um passivo ambiental expressivo. Esses resíduos contêm minerais sulfetados que propiciam a formação de drenagens ácidas (DAM), pois estes são ricos em sulfetos de ferro ( $\text{FeS}_2$ ) e oxidam-se em presença do ar e da água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). A transformação da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) em atmosfera oxidante pode ocorrer em dois modos, dependendo das condições de reação. Atribui-se ao processo mais simples de decomposição da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) como oxidação direta, a qual se transforma em hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), essa ocorre a temperaturas entre 370°C e 480°C. A metodologia experimental teve como propósito o desenvolvimento de catalisadores a partir de rejeitos piritosos, objetivando uma oxidação direta da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), através de um planejamento experimental, a qual teve como fatores a temperatura e a vazão de ar sintético, para verificação da área de superfície e da presença de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). As propriedades físicas e químicas do rejeito “in natura” e dos catalisadores preparados foram determinadas utilizando as técnicas disponíveis de difratometria de raios-X (DRX), termogravimetria (TG), análise elementar de Carbono e Enxofre, fluorescência de raios X (FRX), área de superfície BET, e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os catalisadores apresentaram a fase hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em nas condições de temperatura de 475°C e de vazão de ar

sintético de 40, 50 e 60mlmin<sup>-1</sup>. Os catalisadores apresentaram suas áreas de superfície específica ( $S_{BET}$ ) maiores em relação ao material *in natura*, tendo maior influência estatística a vazão de ar sintético nos resultados obtidos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram a porosidade do material ocasionada pelo processo oxidativo da pirita ( $FeS_2$ ).

**Palavras-chave:** Reforma a seco; Pirita; Catalisadores; Área de superfície específica; Difratomia de raios x

## ABSTRACT

Much of contemporary energy demand is provided by fossil fuels. The combustion process leads to the emission of greenhouse gases and global warming. To meet the high demand, the scarcity of fossil fuel reserves, and the protection of the environment, alternative sources of clean energy must be explored, as well as better technologies and methods for use. In dry reforming, carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) is used to produce synthesis gas ( $\text{H}_2+\text{CO}$ ). Interest in this technique is driven by the possibility of capturing and reusing carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) from the exhaust gases of power and industrial plants. The methane dry reforming reaction is endothermic and requires high operating temperatures, generally in the range of 650 to 1000 °C in the presence of suitable catalysts. Particle dispersion and size are critical to developing catalysts with improved activity and stability, i.e., the degree to which an active metal is evenly distributed over the surface area of the support phase. Brazil has one of the largest coal reserves in Latin America, its processing generally consists of density separation and washing, which generates a significant environmental liability. These residues contain sulfide minerals that favor the formation of acid mine drainage (ADM), as they are rich in iron sulfides ( $\text{FeS}_2$ ) and oxidize in the presence of air and water ( $\text{H}_2\text{O}$ ). The transformation of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) in an oxidizing atmosphere can occur in two ways, depending on the reaction conditions. It is attributed to the simplest decomposition process of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) as direct oxidation, which turns into hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), this occurs at temperatures between 370°C and 480°C. The experimental methodology aimed to develop catalysts from pyrite waste, aiming at a direct oxidation of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), through an experimental design, which had as factors the temperature and the flow of synthetic air, to verify the area surface area and hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) concentration. The physical and chemical properties of the “in natura” waste and of the prepared catalysts were determined using the available techniques of X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), elemental analysis of Carbon and Sulfur, X-ray fluorescence (FRX), BET surface area, and scanning electron microscopy (SEM). The catalysts presented the hematite phase ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in conditions of temperature of 475°C and synthetic air flow of 40, 50 and 60mlmin<sup>-1</sup>. The catalysts had higher specific surface areas (SBET) than the in natura material, with the synthetic air flow having a greater statistical influence on the results obtained. Scanning electron microscopy images show the porosity of the material caused by the oxidative process of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ).

**Keywords:** Dry reform; Pyrite; Catalysts; Specific surface area; x-ray diffraction

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Rotas para produção do gás de síntese. ....	23
Figura 2 - Estrutura para reação de reforma a seco do gás metano. ....	25
Figura 3 - Representação esquemática do mecanismo de reação para a reforma de gás metano com catalisador. ....	28
Figura 4 - Representação da ação de um catalisador. ....	29
Figura 5 - Comparativo de conversão durante TG de amostras Fe-Ni em diferentes substituições a 800°C. ....	32
Figura 6 - Padrões de análise DRX para catalisadores, preparados por impregnação e coprecipitação. ....	33
Figura 7 - Variações de conversões de Metano (CH <sub>4</sub> ) e Hidrogênio (H <sub>2</sub> ), em catalisador por coprecipitação. ....	33
Figura 8 - Variações de conversões de Metano (CH <sub>4</sub> ) e Hidrogênio (H <sub>2</sub> ), em catalisador por impregnação. ....	34
Figura 9 - EDS de padrões a) Óxidos não reagidos e b) Óxidos reagidos. ....	35
Figura 10 - Produção de carvão por estado (toneladas). ....	37
Figura 11 - Intensa geração de drenagem ácida de mina (DAM), causada pela oxidação de sulfetos. ....	37
Figura 12 - Imagens de MEV superficial e transversal de amostras brutas de concentrado de pirita (FeS <sub>2</sub> ). ....	39
Figura 13 - Modelos para transformação da pirita em atmosfera oxidante. ....	40
Figura 14 - Imagens superficiais de MEV a temperatura de 850°C, concentração de oxigênio (O <sub>2</sub> ) em 1,0%, e tempo de residência de 5,0 s. ....	41
Figura 15 - Imagens transversais de MEV a temperatura de 850°C, concentração de oxigênio (O <sub>2</sub> ) em 1,0%, e tempo de residência de 5,0 s. ....	42
Figura 16 - Curvas TG, DTG e DSC para decomposição de rochas sedimentares sob atmosfera oxidante. ....	44
Figura 17 - Espectros FTIR do gás liberado a 330 e 425 °C. ....	45
Figura 18 - Fluxograma com as principais etapas do procedimento experimental. ....	47
Figura 19 - Difractometria de Raios X (DRX) da amostra <i>in natura</i> . ....	52
Figura 20 - Análise Térmica TG/DTG da amostra <i>in natura</i> . ....	55
Figura 21 - MEV do material <i>in natura</i> , em 250x (a), 1000x (b), 2500x (c) e 1000x (d). ....	57

Figura 22 -Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 375°C e Vazão de 40mlmin <sup>-1</sup> .....	60
Figura 23 - Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 375°C e Vazão de 50mlmin <sup>-1</sup> .....	61
Figura 24 - Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 375°C e Vazão de 60mlmin <sup>-1</sup> .....	62
Figura 25 - Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 425°C e Vazão de 40mlmin <sup>-1</sup> .....	63
Figura 26 - Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 425°C e Vazão de 50mlmin <sup>-1</sup> .....	64
Figura 27 - Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 425°C e Vazão de 60mlmin <sup>-1</sup> .....	64
Figura 28 - Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 475°C e Vazão de 40mlmin <sup>-1</sup> .....	65
Figura 29 - Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 475°C e Vazão de 50mlmin <sup>-1</sup> .....	66
Figura 30 - Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 475°C e Vazão de 60mlmin <sup>-1</sup> .....	67
Figura 31 - MEV do Exp. 4 (425°C-40mlmin <sup>-1</sup> ), em 250x (a), 1000x (b), 2500x (c) e 1000x (d). .....	69
Figura 32 - MEV do Exp. 9 (475°C-60mlmin <sup>-1</sup> ), em 250x (a), 1000x (b), 2500x (c) e 1000x (d). .....	70
Figura 33 - Diagrama de Pareto para área de superfície específica. ....	73
Figura 34 - Contorno da superfície de resposta para área de superfície específica. ....	74
Figura 35 - Superfície de resposta para área de superfície específica. ....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química mássica (%) dos catalisadores denominados por Tierga e Ilmenita.....	35
Tabela 2 - Composição protológica de rejeito de carvão mineral.....	38
Tabela 3 - Planejamento experimental para desenvolvimento do catalisador.....	50
Tabela 4 - Análise de Fluorescência de Raios X (FRX) da amostra in natura. ....	53
Tabela 5 - Análise Elementar ASTM D 4239 da amostra in natura. ....	54
Tabela 6 - Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ) dos Catalisadores. ....	58
Tabela 7- Matriz de planejamento experimental $3^2$ , em fatores e níveis, com variáveis resposta.....	71
Tabela 8 – Coeficientes de determinação ( $R_2$ ) para os modelos estudados ( $\alpha=0,05$ ) .....	72
Tabela 9 - Análise de variância para a área de superfície $S_{BET}(m^2/g)$ .....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer-Emmett-Taller
DAM	Drenagem Ácida de Mina
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
IDT	Instituto de Engenharia e Tecnologia
iParque	Parque Científico e Tecnológico
LabValora	Laboratório de Valoração de Resíduos
LACAMI	Laboratório de Caracterização Microestrutural
LAEC	Laboratório de Análise de Combustíveis
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
OP	Oxidação Parcial
OPEP	Organização de Países Exportadores de Petróleo
RAM	Reforma Autotérmica do Metano
RSM	Reforma a Seco do Metano
RVM	Reforma a Vapor do Metano
SATC	Associação Beneficiária da Indústria Carbonífera Catarinense
SIECESC	Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina
TG	Termogravimetria
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense

## LISTA DE EQUAÇÕES

$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ ( $\Delta H_{298\text{K}} = + 247 \text{ kJmol}^{-1}$ ) (1).....	25
$\text{CH}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$ ( $\Delta H_{298\text{K}} = + 75 \text{ kJmol}^{-1}$ ) (2).....	25
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{g})$ ( $\Delta H_{298\text{K}} = + 171 \text{ kJmol}^{-1}$ ) (3) .....	25
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ ( $\Delta H_{298\text{K}} = +41 \text{ kJmol}^{-1}$ ) (4) .....	25
$2\text{FeS}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{FeS}(\text{s}) + \text{S}_2(\text{g})$ (5).....	43
$4\text{FeS}_2(\text{s}) + 11\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 8\text{SO}_2(\text{g})$ (6).....	43
$2\text{FeS}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{FeS}(\text{s}) + \text{S}_2(\text{g})$ (7).....	56
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (8).....	56
$\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$ (9).....	56
$4\text{FeS}(\text{s}) + 7\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{SO}_2(\text{g})$ (10).....	56

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>22</b>
3.1	CONTEXTO ATUAL DO GÁS METANO.....	22
<b>3.1.1</b>	<b>A reforma a seco do metano</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Mecanismo de reação</b> .....	<b>27</b>
3.2	CATALISADORES .....	28
<b>3.2.1</b>	<b>A influência do suporte na atividade catalítica</b> .....	<b>31</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Catalisadores a base de Ferro</b> .....	<b>31</b>
3.3	REJEITO PIRITOSO .....	36
<b>3.3.1</b>	<b>A conversão em óxidos a base de Ferro</b> .....	<b>39</b>
3.3.1.1	A oxidação direta da Pirita .....	43
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>47</b>
4.1	MATERIAIS .....	47
<b>4.1.1</b>	<b>Amostra de Rejeito de Carvão</b> .....	<b>48</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Materiais e Equipamentos</b> .....	<b>48</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Reagentes</b> .....	<b>48</b>
4.2	MÉTODOS .....	48
<b>4.2.1</b>	<b>Preparação dos materiais</b> .....	<b>48</b>
4.2.1.1	Desagregação e Moagem .....	49
4.2.1.2	Obtenção do catalisador .....	49
<b>4.2.2</b>	<b>Caracterização dos materiais</b> .....	<b>50</b>
4.2.2.1	Difratometria de raios X .....	50
4.2.2.2	Análise elementar por fluorescência de raios X .....	50
4.2.2.3	Termogravimetria .....	51
4.2.2.4	Análise de área superficial e volume de poros pelo método B.E.T .....	51
4.2.2.5	Análise elementar de Carbono e Enxofre.....	51
4.2.2.6	Microscopia eletrônica de varredura .....	51
<b>5</b>	<b>APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS</b> .....	<b>52</b>
5.1	CARACTERIZAÇÕES IN NATURA .....	52

5.1.1	Difratometria de raios X.....	52
5.1.2	Análise elementar por fluorescência de raios X.....	53
5.1.3	Termogravimetria.....	55
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	57
5.2	CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR .....	58
5.2.1	Área de superfície específica ( $S_{BET}$ ) .....	58
5.2.2	Difratometria de raios X.....	60
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	68
5.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	71
5.3.1	Área superficial específica ( $S_{BET}$ ) .....	71
6	CONCLUSÃO .....	76
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	77
8	REFERÊNCIAS .....	78

## 1 INTRODUÇÃO

Em todo o mundo, bilhões de pessoas foram afetadas pela pior crise de saúde desde a Gripe Espanhola, em 1918, com pandemia do novo coronavírus (Covid-19). Medidas de isolamento e distanciamento social visando à redução da circulação de pessoas foram amplamente adotadas em grande parte do mundo e, tais ações impactaram severamente a mobilidade de pessoas, com consequências sobre consumo, serviços e atividade industrial, reduzindo as expectativas para o crescimento econômico mundial e trazendo impactos para a demanda global de combustíveis e biocombustíveis, em especial, de gasolina, óleo diesel e querosene de aviação (EPE, 2020).

Em particular, o setor de transportes é responsável por grande parcela do consumo de derivados de petróleo e biocombustíveis. Uma redução da atividade de transporte rodoviário em regiões que adotaram medidas de restrição à circulação da ordem de 50% a 75%. Adicionalmente, ao mesmo tempo em que a demanda foi reduzida, a indústria do petróleo observou alterações na dinâmica da oferta mundial. O acordo para limitar a produção de petróleo entre os países-membros da Organização de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) e outros grandes produtores, em especial, a Rússia, não foi renovado no início de março de 2020. Na sequência, a Arábia Saudita anunciou o aumento da sua produção de petróleo em abril para mais de 12 milhões b/d, retomando a política de disputa de mercado. Dessa forma, a indústria mundial do petróleo enfrentou dois choques concomitantes, sendo um de oferta e outro de demanda (EPE, 2020).

Por outro lado, o marco final do século 18, desde a Revolução Industrial até a segunda metade do século 20, houve uma expansão da produção industrial, o que gerou um grande aumento de emissões de gases de efeito estufa na atmosfera. Atrelado a esse marco histórico as mudanças climáticas, decorrentes de atividades antropogênicas, contribuíram progressivamente, pois estão associadas ao aumento da emissão de gases de efeito estufa por queima de combustíveis fósseis, desmatamento, e decomposição de lixo.

Os gases atmosféricos são os responsáveis por causar aquecimento global e mudanças climáticas, citam-se eles em maiores quantidades como: o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). Com menor prevalência, mas

com potencial deletério têm-se os hidrofluorcarbonos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs) e hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) (UNEP, 2021).

O metano (CH<sub>4</sub>), um dos gases do efeito estufa, é responsável por aproximadamente 25% do aquecimento global no cenário contemporâneo. Suas emissões são provenientes da mineração de carvão, gás natural e petróleo, como também resultam de práticas agrícolas e de tratamento de águas residuais, e da decomposição de resíduos orgânicos em aterros urbanos. A agricultura é a maior fonte de emissões globais de metano (CH<sub>4</sub>), responsável por cerca de 40%, seguido pelos combustíveis fósseis, a segunda maior fonte, responsável por aproximadamente 36% dessas emissões (UNEP, 2021).

Sob outra perspectiva, a atividade econômica do estado de Santa Catarina é representada fortemente pela mineração de carvão, chegando a produzir 5.614.266 toneladas/ano em 2020, e sua destinação chega a aproximadamente 90% para a geração de energia (Associação Brasileira de Carvão Mineral, 2020). No seu beneficiamento atribui-se que 65% são tratados como rejeitos de carvão (Peterson, 2008).

A fração piritosa presente nesse resíduo, tipo Classe II A (resíduos não perigosos e não inertes) de acordo com a NBR 10004:2004, trouxe impactos ambientais severos e que são vivenciados até os dias atuais (Oliveira, 2020).

As ocorrências destes, deve-se a drenagem ácida de mina (DAM), a qual os sulfetos minerais, principalmente pirita (FeS<sub>2</sub>), são expostos ao intemperismo, nesse caso sulfetos de ferro (FeS<sub>2</sub>) oxidam em presença do ar e da água, levando ao processo de acidificação de drenagens que pode ocorrer em minas já exploradas ou em operação (Peterson, 2008).

Os impactos de demanda e oferta, ocasionados pela pandemia relacionada a COVID-19, e a problemática ambiental envolvida com as emissões atmosféricas de gás metano (CH<sub>4</sub>), quando tangenciadas ao contexto de drenagem ácida de mina (DAM) vivenciada na região Sul do Brasil, devido as atividades extrativistas de carvão, nos leva a investigação de potenciais propriedades catalíticas a serem adquiridas pelas frações piritosas, as quais são atribuídas aos óxidos de ferro. Esses por sua vez, para serem aplicadas na reação de reforma de gás metano (CH<sub>4</sub>), a qual é precursora do gás de síntese (H<sub>2</sub> + CO). Tais propriedades poderão representar uma suposta alternativa de valorização dos resíduos decorrentes das atividades extrativistas do carvão, como também minimização de impactos ambientais.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Fundamentada através da intensa busca pelo desenvolvimento de novas fontes que promovam a obtenção de combustíveis alternativos, esta pesquisa tem como finalidade preparar e avaliar catalisadores metal-óxido, a partir de resíduos piritosos, e selecionar potenciais catalisadores para a reação de reforma do metano ( $\text{CH}_4$ ) com dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), para obtenção do gás de síntese ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Preparar catalisadores ativos, seletivos e estáveis para a reação de reforma do metano ( $\text{CH}_4$ ) com dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ );

Caracterizar físico-quimicamente os materiais em fase *in natura* e após experimentação, utilizando as técnicas disponíveis, tais como: difratometria de raios x (DRX), termogravimetria (TG), análise elementar de carbono e enxofre, fluorescência de raios X (FRX), área de superfície específica ( $S_{\text{BET}}$ ), microscopia eletrônica de varredura.

Definir os potenciais catalisadores para a reação de reforma a seco do metano (RSM), de acordo com a área de superfície específica ( $S_{\text{BET}}$ ) e formação de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 CONTEXTO ATUAL DO GÁS METANO

Grande parte da demanda energética contemporânea, é fornecida por combustíveis fósseis. O processo de combustão leva à emissão de gases de efeito estufa e ao aquecimento global (Tezel, Figen e Baykara, 2019).

O metano ( $\text{CH}_4$ ) é amplamente gerado a partir de fontes naturais como pântanos, lagos, e incêndios florestais. Como também de fontes antropogênicas, ou seja, aterros, mineração de carvão e processamento de petróleo e gás (Ranjekar e Yadav, 2021).

Na última década as concentrações de metano ( $\text{CH}_4$ ) aumentam a uma taxa média de  $7,6 \pm 2,7$  ppb ao ano, assim em 2019 as emissões desse gás atingiram  $1866,3 \pm 3,3$  ppb. Essa tendência de crescimento vista desde 2009 é significativamente impulsionada pelas emissões dos setores de combustíveis fósseis e agricultura. A mineração de carvão, nesse cenário, contribuiu com cerca de 35,0% dessas emissões (Masson-Delmotte et al., 2021).

A necessidade total de energia deve aumentar 32,0% de 2013 a 2040, devido ao crescimento constante da população mundial e da economia industrializada. Ainda que as fontes dominantes de fornecimento de energia envolvam combustão de combustíveis fósseis, essas estão esgotando de forma célere, e com efeitos adversos sobre o meio ambiente, liberando grandes quantidades de gases de efeito estufa, entre eles o metano ( $\text{CH}_4$ ) (Tezel, Figen e Baykara, 2019).

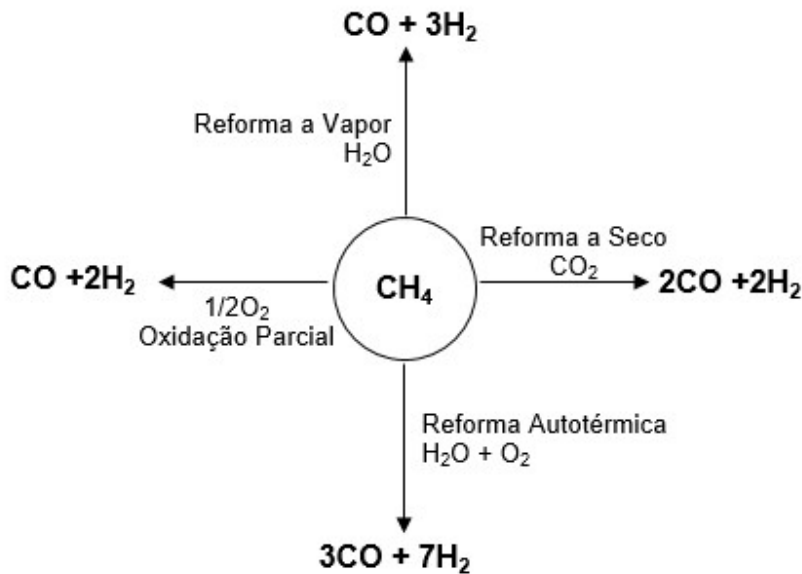
Para suprir a elevada demanda, a escassez das reservas de combustíveis fósseis, e a proteção do meio ambiente, devem ser exploradas fontes alternativas de energias limpas, bem como melhores tecnologias e métodos para utilização (Ranjekar e Yadav, 2021).

Nesse cenário, a produção de um gerador de energia ambientalmente benéfico, como o hidrogênio, pode desempenhar um papel substancial na aquisição de energia sustentável (Fakeeha et al., 2018).

O hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) é um dos combustíveis limpos alternativos mais promissores uma vez que a combustão do mesmo produz somente água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Os combustíveis fósseis e a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) são as principais fontes para a produção comercial de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), atualmente (Tezel, Figen e Baykara, 2019).

As diferentes rotas que convertem o metano ( $\text{CH}_4$ ) em hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) incluem a reforma a vapor do metano (RVM), reforma a seco do metano (RSM), reforma autotérmica do metano (RAM) e oxidação parcial (OP). Todas essas reações variam em termos do agente oxidante utilizado, relação de produto  $\text{H}_2/\text{CO}$ , catalisadores, e cinética de reação, conforme pode ser visto na Figura 1 (Ranjekar e Yadav, 2021).

Figura 1 - Rotas para produção do gás de síntese.



Fonte: Do Autor, 2022.

As principais técnicas para produção de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) a partir de combustíveis fósseis incluem reforma a vapor, seca e autotérmica e a oxidação parcial. A reforma a vapor é o principal meio de produção em larga escala de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ). Neste processo, o metano ( $\text{CH}_4$ ) e vapor reagem sobre um catalisador, produzindo assim gás de síntese rico em hidrogênio ( $\text{H}_2$ ). Como o processo é fortemente endotérmico, altas temperaturas são necessárias para atingir um nível de conversão substancial, entre 700 a 900 °C (Carapellucci e Giordano, 2020).

Na reforma a seco, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é usado como oxidante no lugar do vapor. O interesse nesta técnica é impulsionado principalmente pela possibilidade de capturar e reutilizar o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) dos gases de exaustão de usinas elétricas e industriais, com exigência de energia muito alta para a reação endotérmica e uma temperatura de operação geralmente acima de 700 °C (He et al., 2022b).

A reforma autotérmica é um processo híbrido, combinando oxidação parcial com reforma a vapor convencional. Como o processo não requer uma fonte externa de calor, a reforma autotérmica tem o potencial de aumentar a eficiência de conversão térmica da produção de hidrogênio e reduzir seus custos operacionais. Em contrapartida a maior desvantagem da oxidação parcial é a baixa relação de conversão  $H_2/CO$  (Carapellucci e Giordano, 2020).

Dependendo da exigência de pureza da aplicação, a produção do gás de síntese geralmente é seguida por uma nova etapa de purificação (He et al., 2022b).

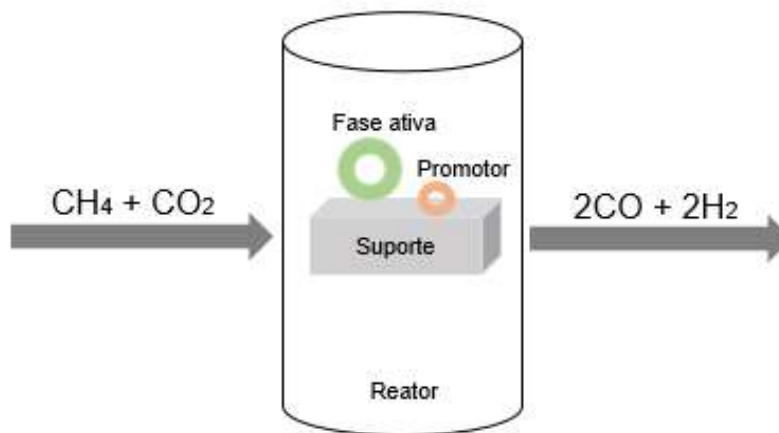
### 3.1.1 A reforma a seco do metano

O processo de reforma a seco do metano (RSM) envolve reação catalítica do dióxido de carbono ( $CO_2$ ) com o metano ( $CH_4$ ) para a produção de gás de síntese, essa reação não só consome o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e o metano ( $CH_4$ ) para diminuir os gases do efeito estufa, como também produz hidrogênio ( $H_2$ ) e monóxido de carbono ( $CO$ ). A conhecida reação Fischer-Tropsch consiste em uma série de reações desses gases em presença de catalisadores metálicos produzindo uma variedade de hidrocarbonetos ( $C_nH_{2n+2}$ ) (Ranjekar e Yadav, 2021).

Os hidrocarbonetos formados através dessa reação podem ser posteriormente utilizados para a produção de energia como combustíveis, e produtos químicos de valor agregado, como éter dimetil, formaldeído, e olefinas (Rego de Vasconcelos et al., 2018).

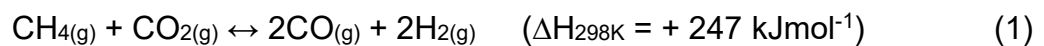
A reforma a seco de gás metano pode ser atribuída como um processo catalítico, o qual envolve mais de uma fase, sendo o catalisador sólido e os reagentes e produtos, nesse caso gasosos. O processo de conversão ocorre na interface entre sólido - gás ou muito próxima a ela, de acordo a Figura 2 (Scott, 2009).

Figura 2 - Estrutura para reação de reforma a seco do gás metano.

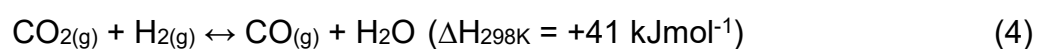
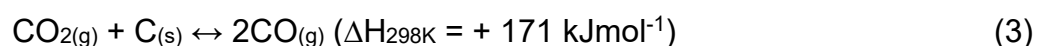
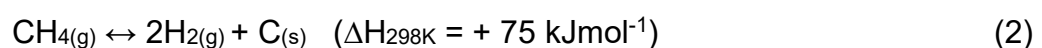


Fonte: Adaptado Ranjekar e Yadav (2021).

A reação de reforma a seco do metano é extremamente endotérmica e requer altas temperaturas de operação, geralmente na faixa de 650 a 1000 °C para alcançar a taxa de conversão desejada, em presença de catalisadores adequados. A energia livre de Gibbs da reação diminui com a temperatura (Sasson Bitters et al., 2022). A reação do processo de RSM é descrita, conforme a Equação 1:



Na reforma a seco de gás metano a reação encontra problemas de deposição de coque, como também a sinterização térmica, dependendo da temperatura em que a mesma ocorre, o que contribui de forma relevante para rápida desativação do catalisador. Essa instabilidade resulta da decomposição do metano ( $\text{CH}_4$ ) Equação 2 como também da desproporção de CO ou então reação de Boudouard Equação 3, e também a reação gás-água Equação 4 (Sasson Bitters et al., 2022).



A maior desvantagem da RSM vem de sua natureza altamente endotérmica, exigindo consumo excessivo de energia para alcançar uma conversão

razoável de matérias primas. Além disso, a ocorrência paralela das reações laterais, Equação 2, Equação 3 e Equação 4 leva à desativação do catalisador ou à deterioração da qualidade do produto com baixa relação  $H_2/CO$  (Vo et al., 2022).

De acordo com a termodinâmica de cada reação, elas irão ser predominantes em determinadas faixas de temperatura. Em até  $700^\circ\text{C}$ , à medida que a reação de reforma vai ocorrendo, a reação de Boudouard diminui a fração de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) convertido e aumenta o carbono formado. Com a temperatura acima de  $650^\circ\text{C}$ , e sua gradual elevação a reação global e a reação de decomposição tornam-se predominantes. Assim, a termodinâmica das reações indica que a maior formação de carbono está diretamente relacionada a menor temperatura do sistema (Figueredo, 2017).

O processo RSM é, portanto, executado entre  $700$  e  $800^\circ\text{C}$  para equilibrar a relação entre a sinterização do catalisador e o impacto da formação de coque. Pois, na razão  $CH_4:CO_2$  de 1:1, a temperatura de reação precisaria exceder  $1130^\circ\text{C}$ , para bloquear a formação de coque, termodinamicamente. No entanto, a uma temperatura elevada, a sinterização do catalisador seria rápida e excessiva. Por outro lado, a operação abaixo de  $600^\circ\text{C}$  resultará em uma das reações laterais, a de Boudouard, tendo sua ocorrência mais propícia (Sorcar et al., 2022).

Para a reação RSM ocorrer, a mesma utiliza metais nobres tais como Rutênio (Ru), Platina (Pt), Paládio (Pd), e Ródio (Rh), como provedores catalíticos. Atribui-se a esses metais maior desempenho e resistência em relação à deposição de coque no catalisador, mas ainda assim seu uso é inviabilizado devido ao elevado custo e disponibilidade. Entretanto, metais de transição, a citar Níquel (Ni), Magnésio (Mg), Cobalto (Co), Ferro (Fe) têm sido potencialmente investigados e aceitos economicamente em comparação com metais nobres, o que os tornam promissores para a utilização como fase ativa no processo de conversão (Miri et al., 2022).

Muitas são as pesquisas em que os autores diferem em suas constatações sobre os fatores que afetam a eficiência do processo de reforma a seco, mas em grande parte acredita-se que a natureza do metal ativo, como também do suporte, a interação metal-suporte, as condições de reação, a faixa de temperatura, resultam em diferentes desempenhos e cinéticas para cada um dos catalisadores (Shi et al., 2021).

### 3.1.2 Mecanismo de reação

Para que reações em fase gasosa, as quais sejam catalisadas por superfícies sólidas possam ocorrer no mínimo um e frequentemente todos os reagentes devem estar aderidos a superfície do catalisador. A esse processo de adesão, nomeia-se por adsorção (Scott, 2009).

A adsorção química, também chamada de quimissorção que se caracteriza por um forte grau de interação entre as moléculas do adsorvato, gás, e do adsorvente, superfície do sólido, envolve rearranjo de elétrons pertencentes ao gás e ao sólido em interação, com a consequente formação de um complexo ativado (Vazzoler, 2019).

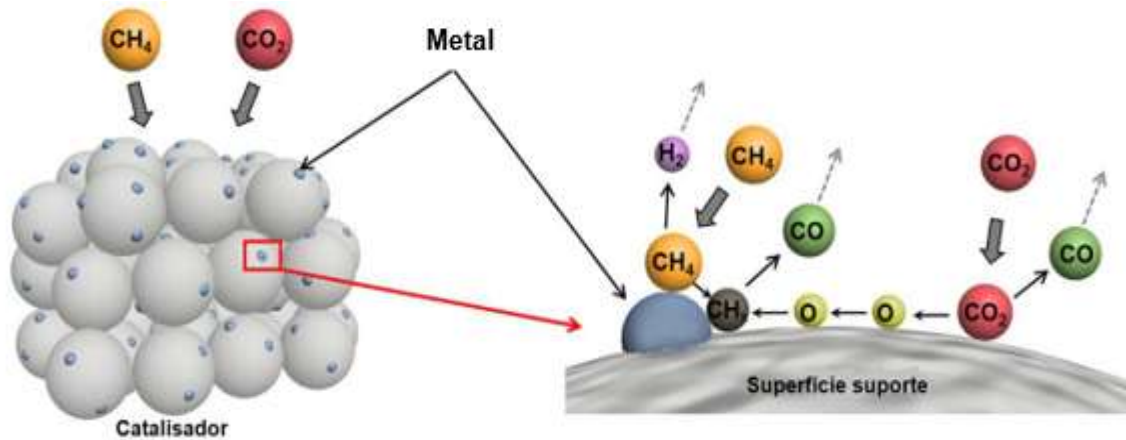
Como uma molécula tetraédrica regular, o metano ( $\text{CH}_4$ ) tem uma estrutura não polar estável e exibe a maior força de ligação C-H entre todos os alcanos, o que o leva a baixa polarizabilidade e atividade (He et al., 2022b).

A ativação das ligações C-H, especialmente, a primeira etapa de dissociação da ligação C-H da molécula de metano aparece em vários mecanismos catalíticos como a etapa determinante da velocidade para todas as etapas subsequentes que se seguem na produção de C-C, C=O (He et al., 2022a).

Metano ( $\text{CH}_4$ ) e o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) são excepcionalmente estáveis com energia de dissociação de  $435 \text{ kJ mol}^{-1}$  para  $\text{CH}_3\text{-H}$  e  $526 \text{ kJ mol}^{-1}$  para de  $\text{CO-O}$ . Nesse sentido, requer alta temperatura para obter conversão para gás de síntese (Ranjekar & Yadav, 2021).

Na primeira etapa do mecanismo da reação é a dissociação do metano em hidrogênio e carbono, que acontece nos sítios metálicos. De forma paralela, a Equação 3 acontece consumindo o carbono gerado e formando monóxido de carbono (CO). Entretanto, muitas vezes, a Equação 3, que necessita de maior energia para acontecer, ocorre de forma mais lenta que a Equação 2. Sendo assim, o carbono (C) formado se deposita sobre as partículas de metal na forma de coque, causando a desativação dos catalisadores. Durante a reforma, a Equação 4 também acontece, causando maior consumo de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e geração de monóxido de carbono (CO) o que pode resultar em razões  $\text{H}_2/\text{CO}$  menores do que 1 (Ranjekar & Yadav, 2021).

Figura 3 - Representação esquemática do mecanismo de reação para a reforma de gás metano com catalisador.



Fonte: Adaptado Ranjekar e Yadav (2021).

Na presença do catalisador, o metano ( $\text{CH}_4$ ) pode ser dissociado de forma heterogênea devido à existência de um campo elétrico local. A capacidade do catalisador de transferir elétrons é provavelmente o fator crítico para a ativação do metano ( $\text{CH}_4$ ) e a formação do radical metila. Portanto, a conversão catalítica do metano é um método produtivo para diminuir a barreira da energia de ativação. Assim, a participação de catalisadores, é de grande importância para o desenvolvimento de vias cada vez mais econômicas e eficientes para viabilidade da utilização de metano ( $\text{CH}_4$ ) (He et al., 2022a).

A adsorção dissociativa do metano ( $\text{CH}_4$ ), embora a energia de dissociação das ligações  $\text{CH}_x\text{-H}$  dependa das propriedades da superfície, geralmente têm-se determinado que a dissociação do metano ( $\text{CH}_4$ ) no catalisador é o passo determinante da velocidade de reação. Todas as espécies de  $\text{CH}_x$  parcialmente dissociadas se adsorvem preferencialmente em um sítio que completa sua tetravalência, com  $\text{CH}_3$  adsorvendo no topo do átomo de metal, enquanto  $\text{CH}_2$  adsorve entre dois átomos de metal (Oliveira, 2018).

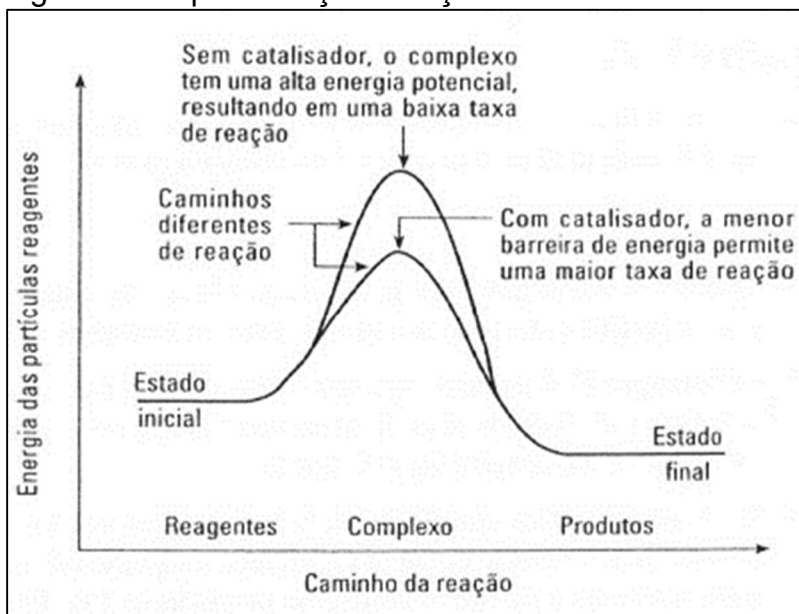
### 3.2 CATALISADORES

Os catalisadores vêm sendo usados pelo homem ao longo de 2000 anos, mas somente em 1835 Berzelius sugere que pequenas quantidades de uma fonte de origem externa poderiam afetar fortemente o curso das reações químicas; a esse potencial atribuiu-se como força catalítica. Em 1894 Ostwald ampliou esse conceito e

definiu catalisadores como sendo substâncias que afetam a velocidade de uma reação, os quais permanecem inalterados após o processo, ou seja, não são consumidos (Scott, 2009).

Os catalisadores sintéticos são em sua maioria sólidos os quais tem como propósito provocar a ruptura de uma ligação em alta temperatura ou a síntese de materiais. Dessa forma afirma-se que o catalisador reduz a barreira de energia potencial sobre a qual os reagentes devem transpor para a formação dos produtos (Levenspiel, 2000). Essa redução pode ser vista conforme Figura 4:

Figura 4 - Representação da ação de um catalisador.



Fonte: Levenspiel (2000).

Uma vez que a reação catalítica ocorre na interface sólido-gás, é fundamental que o catalisador tenha uma grande área interfacial para que seja atingido significativa velocidade de reação, como são caracterizados os materiais porosos. Nesse aspecto, um catalisador de sílica alumina, usual em craqueamento, tem um volume de poro de  $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$  e um raio médio de poro de  $4 \text{ nm}$ , correspondente a uma área superficial de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  (Scott, 2009).

A dispersão e o tamanho de partículas são fundamentais para o desenvolvimento de catalisadores com melhor atividade e estabilidade, ou seja, o grau em que um metal ativo é distribuído uniformemente sobre a área de superfície da fase de suporte (Afzal et al., 2020).

Um catalisador consiste em partículas de um material ativo, disperso em uma substância com menor atividade, a qual é definida como suporte. Nessa combinação, atribui-se como um material ativo um metal puro ou uma liga metálica. Para esse tipo de catalisador em que estão presentes duas fases este é nomeado de catalisador suportado (Scott, 2009).

Estritamente, uma maior dispersão de metais ativos é em sua totalidade associada ao aumento da interação metal-suporte, o que pode ser um fator determinante para a minimizar aglomerações de metal ativo, devido à dificuldade de o processo de sinterização ocorrer. Tal fato contribui de modo benéfico, uma vez que melhora a atividade catalítica, pois não há desativação do catalisador, a qual é causada pelo aumento das partículas metálicas e consequente perda de área superficial (Afzal et al., 2020).

Na classe de metais não nobres, Níquel (Ni) e Cobalto (Co) são, de forma econômica, mais eficazes em contraste com outros. Sua atividade é muito semelhante aos metais nobres, mas sofrem de rápida desativação. Uma vez que a alta temperatura usada na RSM, o suporte precisa ser extremamente estável (Ranjekar e Yadav, 2021).

Um dos métodos mais simples e eficazes para melhorar a atividade catalítica de modo a formar baixo teor de coque é com a adição de elementos promotores. Nesse contexto os grupos alcalino e alcalinos terrosos têm uma enorme vantagem em termos de disponibilidade e custo, além de que a adição desse grupos aumentam a basicidade dos catalisadores, o que é benéfico para a adsorção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na superfície do catalisador (Vo et al., 2022).

As investigações acerca de materiais catalíticos com melhores desempenho termicamente estáveis para a reforma a seco do gás metano, ainda é um objetivo bastante desafiador para a ciência. Ainda que os benefícios econômicos e ambientais desse processo sejam bastante atraentes, as principais razões que inviabilizam sua operação são os altos requisitos energéticos da reação e a rápida desativação dos catalisadores devido à deposição de coque e sinterização tanto do suporte quanto da fase ativa em altas temperaturas de reação (Rego de Vasconcelos et al., 2018).

### 3.2.1 A influência do suporte na atividade catalítica

A capacidade de transporte de oxigênio é uma característica dos óxidos metálicos e é definida como a quantidade de oxigênio que um transportador pode fornecer para que o combustível seja oxidado, recuperando, em seguida, essa mesma quantidade. Assim, se um suporte ou promotor for incorporado ao transportador de oxigênio, há uma variação na capacidade de transporte de oxigênio do material, uma vez que o óxido metálico agora interage com o suporte e a massa total de transportador não corresponde mais à massa total de óxido metálico (Karaismailoğlu, Figen e Baykara, 2020).

As propriedades físico-químicas do suporte também são cruciais, pois determinam o comportamento característico do catalisador durante a reação. As propriedades como acidez, redutibilidade e capacidade de armazenamento de oxigênio têm efeitos na sinterização e formação de coque (Ranjekar e Yadav, 2021).

Suportes como o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) podem fornecer alta área de superfície específica para a dispersão de metais ativos, e suas propriedades físico químicas afetam o desempenho do catalisador (Shi et al., 2021).

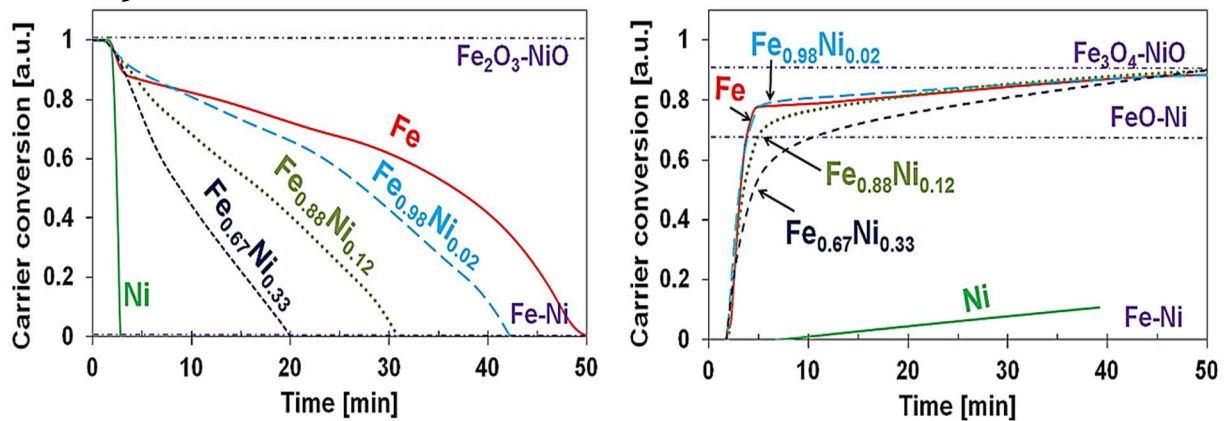
### 3.2.2 Catalisadores a base de Ferro

Óxidos à base de níquel têm sido comumente usados para reações de reforma a seco do metano. Os catalisadores baseados em níquel (Ni) são conhecidos por ter uma alta conversão de metano ( $\text{CH}_4$ ) e estabilidade mais duradoura sob condições desfavoráveis. Mas, estuda-se que o níquel (Ni) tem baixa seletividade para a conversão em gás de síntese, o que o torna economicamente inviável (Luo et al., 2018).

Como uma alternativa, o ferro (Fe) vem sendo investigado devido à alta disponibilidade e menor custo e em relação ao níquel (Ni) e ao cobalto (Co), que é aproximadamente 250 vezes menor; porém sofre de menor reatividade. Para superar essas desvantagens, investigou-se o efeito combinado de ferro (Fe) e do níquel (Ni) suportados em óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ). Nesse estudo, foi possível verificar que a atividade de cada metal foi aprimorada sinergicamente durante a reação, pois a alta

reatividade de níquel (Ni) para ativação de metano ( $\text{CH}_4$ ) agregada a boa seletividade de óxidos de ferro para a redução de  $\text{CO}_2$  para  $\text{CO}$ , conferiram um maior rendimento da reação. Na presença de ferro (Fe), foi relatado que a ativação do metano ( $\text{CH}_4$ ) ocorreu mesmo em condições de substituições menores de níquel (Ni), de acordo com Figura 5 (More, Bhavsar e Vesar, 2016).

Figura 5 - Comparativo de conversão durante TG de amostras Fe-Ni em diferentes substituições a  $800^\circ\text{C}$ .

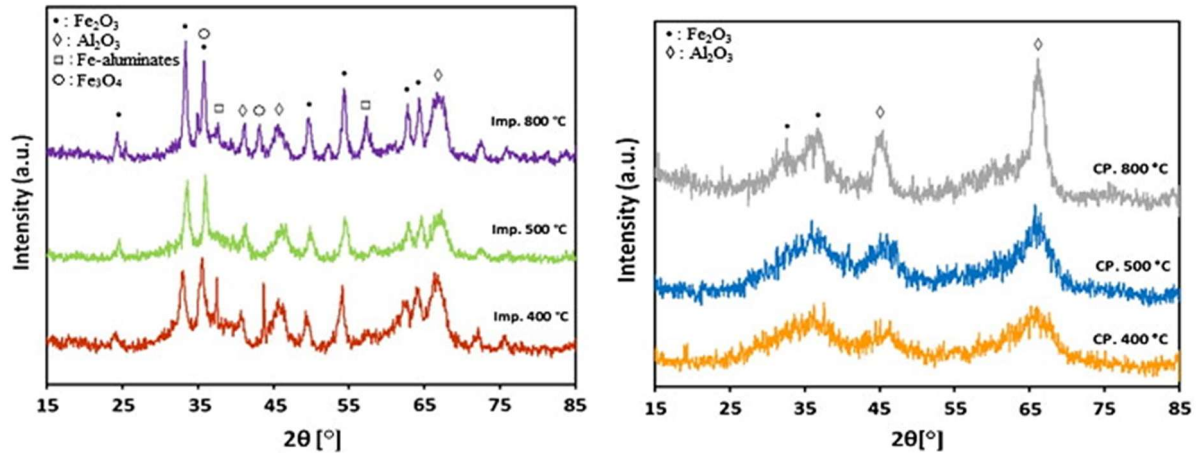


Fonte: More, Bhavsar e Vesar (2016).

A utilização de ferro (Fe) dispersa em ambos em óxidos  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram relatados para reação de reforma a seco do metano e exibiram performances promissoras (Jabbour et al., 2019).

Investigou-se também o desempenho da decomposição catalítica do metano ( $\text{CH}_4$ ) sobre o catalisador de ferro (Fe) em 20% em massa suportado em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), onde foram avaliados a influência do método de incorporação metálica, coprecipitação e impregnação, e a temperatura de calcinação,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ . Nessa abordagem, os resultados apontaram que precursores de óxido de ferro onde ferro (Fe) está presente em mais de 2 estados de oxidação, conforme Figura 6, podem favorecer a formação de espécies cataliticamente ativas (Fakeeha et al., 2018).

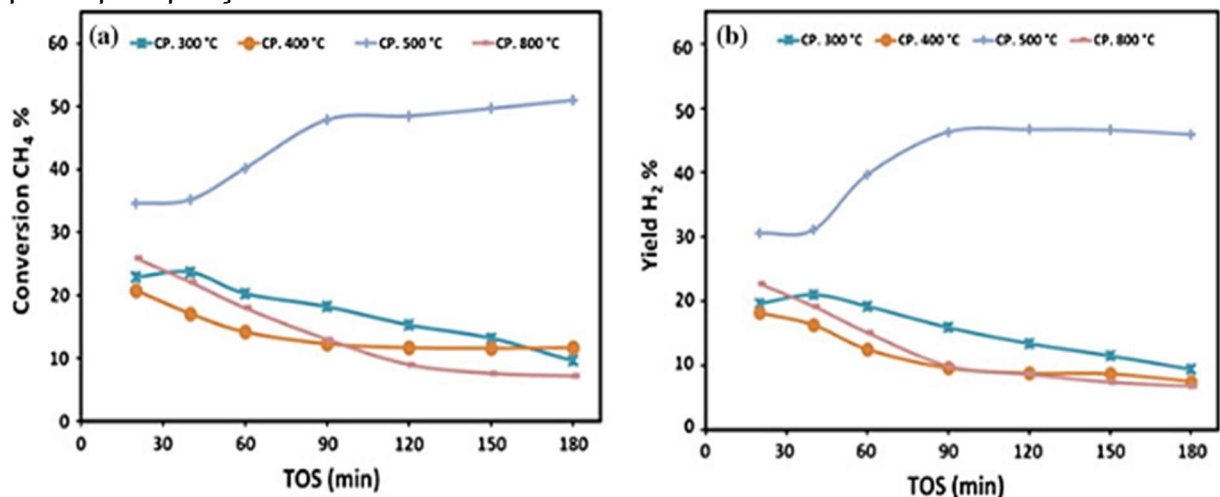
Figura 6 - Padrões de análise DRX para catalisadores, preparados por impregnação e coprecipitação.



Fonte: Fakeeha et al. (2018).

Uma vez que os rendimentos de hidrogênio ( $H_2$ ) estão diretamente relacionados com a conversão de metano ( $CH_4$ ). A maior conversão de metano e rendimento de hidrogênio obtidos foram de 50% e 45%, respectivamente, utilizando o método de coprecipitação, de acordo com a Figura 7 (Fakeeha et al., 2018).

Figura 7 - Variações de conversões de Metano ( $CH_4$ ) e Hidrogênio ( $H_2$ ), em catalisador por coprecipitação.



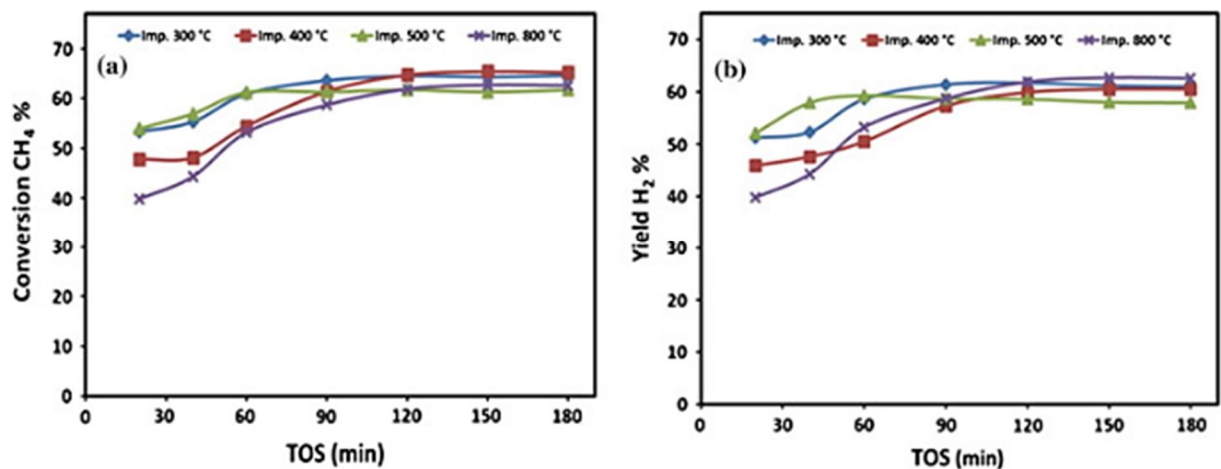
Fonte: FAKEEHA et al. (2018).

Uma conversão máxima de metano ( $CH_4$ ) de 65% e rendimento de hidrogênio ( $H_2$ ) de 62% foram obtidos através do catalisador, o qual usou como método a impregnação e calcinação a 500 °C, sob tais condições foi possível tornar o sistema eficiente, de acordo com Figura 6 e Figura 7 (Fakeeha et al., 2018).

Por outro lado, no caso de catalisadores preparados por impregnação, é bastante interessante notar que a temperatura da calcinação não teve efeito significativo sobre

o desempenho catalítico desses catalisadores. No entanto, inicialmente esses mostraram alguma diferença na atividade do metano ( $\text{CH}_4$ ) e rendimento de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), mas com o decorrer do tempo essa diferença torna-se menor. De um modo geral, todos os catalisadores impregnados exibem cerca de 65% de conversão de metano ( $\text{CH}_4$ ) após 90 minutos. As mesmas tendências também foram observadas para o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e 60% de rendimento foi registrado nesse mesmo tempo, conforme Figura 8 (Fakeeha et al., 2018).

Figura 8 - Variações de conversões de Metano ( $\text{CH}_4$ ) e Hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), em catalisador por impregnação.



Fonte: FAKEEHA et al. (2018).

Tipicamente, para catalisadores à base de ferro (Fe), a calcinação desse leva a uma variedade de óxidos de ferro. Estes podem incluir, dependendo da temperatura de calcinação, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita, ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x}$ ), wustite ( $\text{FeO}$ ), e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Fakeeha et al., 2018).

Os minérios de ferro (Fe) são estudados na decomposição catalítica do metano ( $\text{CH}_4$ ) para a produção de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e nanomateriais de carbono livres de  $\text{CO}_x$ . O efeito da temperatura de reação, velocidade do gás e redução de atmosfera foram avaliados. A redução com metano ( $\text{CH}_4$ ) causou a fragmentação da fase ativa do ferro (Fe) e inibiu a formação de carboneto de ferro, melhorando sua atividade e estabilidade. O minério de ferro nomeado por Tierga é composto principalmente por hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e o minério de Ilmenita contém espécies de ferro (Fe) e titânio (Ti), conforme Tabela 1 (Alves Silva et al., 2021).

Tabela 1 - Composição química mássica (%) dos catalisadores denominados por Tierga e Ilmenita.

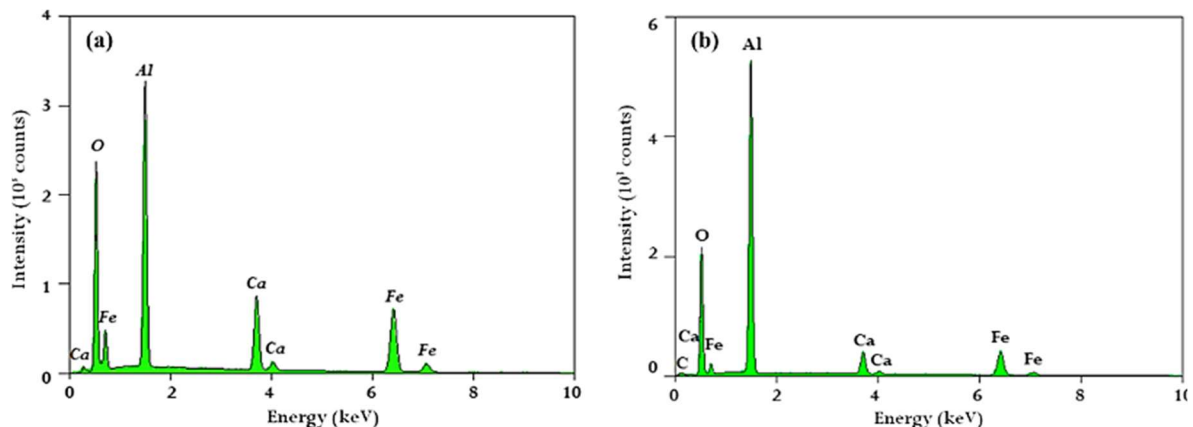
Catalisador	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	Outras fases menores
Tierga	75,3	-	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (11,2), SiO <sub>2</sub> (9,0), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,3), K <sub>2</sub> O (1,0), Na <sub>2</sub> O (0,1), TiO <sub>2</sub> (1,0)
Ilmenita	11,2	54,7	TiO <sub>2</sub> (28,6)

Fonte: Adaptado Alves Silva et al. (2021).

A conversão de metano (CH<sub>4</sub>) e a concentração de hidrogênio (H<sub>2</sub>) alcançaram 56% e 70%, respectivamente do material Tierga, após 3 horas de reação. Esse catalisador, demonstrou desempenho superior com maior atividade e estabilidade em relação a ilmenita. A ativação do metano (CH<sub>4</sub>) contribuiu para a fragmentação da fase ativa  $\alpha$ -Fe, o que levou a cristais menores impedindo aglomeração e sinterização. Tais características também promoveram a formação de  $\gamma$ -Fe em vez de Fe<sub>3</sub>C (Alves Silva et al., 2021).

O efeito da inserção de agentes promotores aos catalisadores para a reação de reforma de metano, também é investigado uma vez que as pesquisas apontam uma significativa redução na formação de coque. Os catalisadores a base de ferro (Fe), são promovidos com a utilização de cálcio (Ca), pois a composição do mesmo na estrutura desses óxidos afeta a disponibilidade do oxigênio e reduz a formação de coque. Assim, catalisadores compostos com 5% em massa de óxido de cálcio revelaram uma conversão de 83% em gás hidrogênio (H<sub>2</sub>), a uma temperatura de 700°C (Hafizi et al., 2015). Os resultados da EDS exibem a presença de 1,6% de coque na estrutura catalítica, conforme Figura 9.

Figura 9 - EDS de padrões a) Óxidos não reagidos e b) Óxidos reagidos.



Fonte: Hafizi, Rahimpour e Hassanajili (2015).

Os óxidos de ferro além de apresentar alta disponibilidade, não ser tóxico e ser menos oneroso, possuem algumas desvantagens tais como reduzidas capacidades de redução e oxidação e baixa capacidade de transporte de oxigênio, além de uma considerável baixa reatividade na presença de metano ( $\text{CH}_4$ ), assim a concentração de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é um fator crucial e estudos reportam que menores capacidades de armazenamento de oxigênio foram obtidas quando o teor desse óxido ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) for maior do que 60% em massa; porém concentrações menores do que 10% não são suficientes para reações de reforma (Karaismailoğlu, Figen e Baykara, 2020).

Amostras de minério de ferro com 91,7-96,2% hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 1,3-2,3% alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 1,2-4,5% sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e 1,3-3,9% óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) foram usadas como catalisadores para decomposição de metano ( $\text{CH}_4$ ) e os testes de desempenho foram realizados em um reator de leito fluidizado a  $850^\circ\text{C}$ . Os resultados revelaram que todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica semelhante, mas o catalisador com maior teor ferro (Fe) teve um melhor desempenho catalítico (Zhou et al., 2018).

### 3.3 REJEITO PIRITOSO

O Brasil possui uma das maiores reservas de carvão da América Latina. A produção de carvão está concentrada na região sul, onde 74% das minas ativas estão localizadas no Estado de Santa Catarina, 22% no Estado do Rio Grande do Sul e as demais estão localizadas no Estado do Paraná (Buzzi et al., 2013).

O carvão mineral é a maior fonte de energia não renovável no País, e assim no último ano as reservas localizadas no Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, chegaram a produzir 3.391.575 toneladas, 5.614.266 toneladas, e 152.547 toneladas, respectivamente, conforme Figura 10 (SIECESC, 2020).

Figura 10 - Produção de carvão por estado (toneladas).



Fonte: Adaptado SIECESC (2020).

O seu beneficiamento consiste de um modo geral em separação densitária e lavagem, o que gera um passivo ambiental expressivo, principalmente pela exposição dos sulfetos contidos no carvão a agentes oxidantes. Esses resíduos contêm minerais sulfetados que propiciam a formação de drenagens ácidas (DAM), disponibilizando metais bioacumulativos, tornando as águas impróprias para uso doméstico e agropecuário, como pode ser observado na Figura 11. Estes rejeitos ricos em sulfetos de ferro ( $\text{FeS}_2$ ) oxidam-se em presença do ar e da água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), desencadeando o processo de acidificação de drenagens que pode ocorrer em minas abandonadas ou em operação (Peterson, 2008).

Figura 11 - Intensa geração de drenagem ácida de mina (DAM), causada pela oxidação de sulfetos.



Fonte: SGB ([s.d.]).

As maiores atividades extrativistas de carvão do Brasil estão no estado de Santa Catarina, conforme Figura 10, que mineram as camadas de argila Barro Branco e Bonito. Estima-se que exista um passivo ambiental de aproximadamente 200 milhões de toneladas de resíduos de carvão nesta região. Além do impacto físico desse grande volume de resíduos sólidos, esse material é responsável pela geração diária de centenas ou milhares de metros cúbicos de acidez na água, afetando aproximadamente dois terços da bacia hidrográfica da região de Criciúma (Buzzi et al., 2013).

O Sindicato da Indústria de Carvão do Estado de Santa Catarina, pondera que a produção média de carvão é de 6 Mt/ano, dos quais 3,5 Mt/ano são rejeitos e são descartados em aterros sanitários (Marcello et al., 2008).

Tabela 2 - Composição protológica de rejeito de carvão mineral.

Maceral/Mineral	Composição mássica(%)
Telinita	0,6
Collotelinita	4,8
Vitrodetrinita	3,0
Vitrinita total	8,4
Fusinita	1,0
Semifusinita	0,6
Inertinita total	1,6
Sporinita	0,8
Cutinita	0,2
Liptinita total	1,0
Silicato	62,0
Sulfeto	8,4
Quartzo	16,2
Minerais totais	87,2
Coque natural	1,8

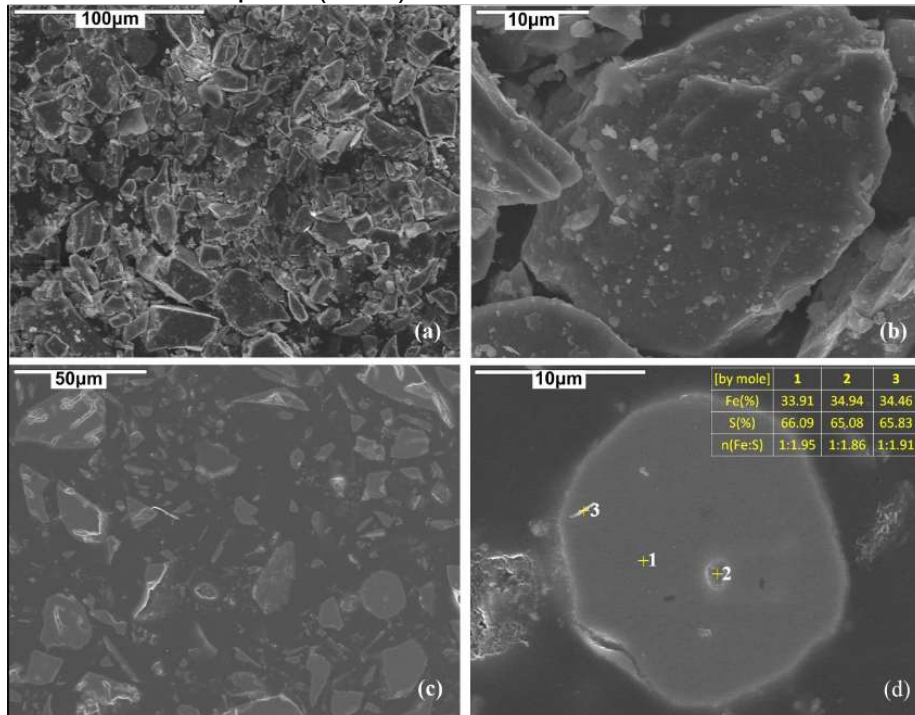
Fonte: Cutruneo et al. (2014).

A pirita (do grego, pyr = fogo) é o componente mais comum e importante dos minerais de sulfetados, sendo encontrado em várias formações geológicas: rochas sedimentares, metamórficas e vulcânicas. É considerada como elemento primário no processo de geração da drenagem ácida de mina (DAM), tendo como formação química a ligação entre o pelo cátion ( $Fe^{2+}$ ) e o ânion ( $S^{2-}$ ) a uma razão 1:2,  $FeS_2$ . Este sulfeto é facilmente alterado para óxido de ferro, por isso rochas que contém pirita são instáveis e se desintegram facilmente. A geração de óxidos de ferro é derivada de uma reação exotérmica, podendo levar à combustão espontânea se a pirita estiver exposta ao meio com oxigênio (Chandra & Gerson, 2010).

A Figura 12 (a) e (b) mostram a morfologia superficial das partículas do concentrado de pirita ( $FeS_2$ ), as mesmas são angulares com pouca porosidade

superficial observável; essa característica é semelhante à morfologia do corte transversal observada na Figura 12 (c) e (d). As distribuições dos elementos de três pontos na seção transversal na Figura 12 (d) indicam que a razão molar de Fe/S varia de 1,86 a 1,95 e que a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) é a fase principal da partícula (Wang et al., 2020).

Figura 12 - Imagens de MEV superficial e transversal de amostras brutas de concentrado de pirita ( $\text{FeS}_2$ ).



Fonte: Wang et al. (2020).

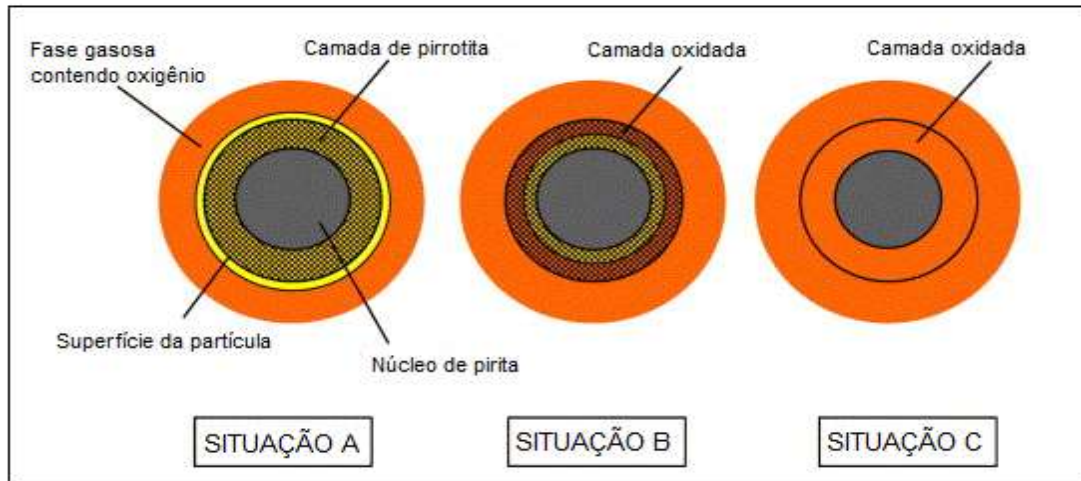
### 3.3.1 A conversão em óxidos a base de Ferro

O processo de oxidação da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) é complexo, e ocorre em atmosfera oxidante ou inerte sendo influenciado por diversas condições de reação, podendo citá-las como: composição química, tamanho de partículas, superfície específica, concentração de oxigênio, condições de fluxo e temperatura. E nesse processo, a conversão ocorrerá em uma série produtos, tais como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), sulfato de ferro (férico ou ferroso) ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) (Weiler, 2016).

Pesquisas têm sido realizadas para esclarecer os mecanismos e a cinética da transformação da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) sob diferentes condições. A seguir, o modelo

proposto sobre transformação da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) em temperaturas elevadas e em atmosferas contendo oxigênio ( $\text{O}_2$ ), ilustrado na Figura 13 (Hu et al., 2006).

Figura 13 - Modelos para transformação da pirita em atmosfera oxidante.



Fonte: Adaptado Hu et al. (2006).

Na Figura 13 situação A, o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) não tem contato com a partícula, assim a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) sofre decomposição térmica, como em uma atmosfera inerte. Esta situação pode ocorrer quando a oxidação do gás enxofre ( $\text{S}_2$ ) é capaz de consumir todo o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) durante sua difusão para a superfície das partículas. Este é normalmente o caso quando a temperatura de reação é alta e/ou a concentração de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) é baixa. A pirrotita ( $\text{FeS}$ ) não será oxidada até que a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) esteja totalmente decomposta (Hu et al., 2006).

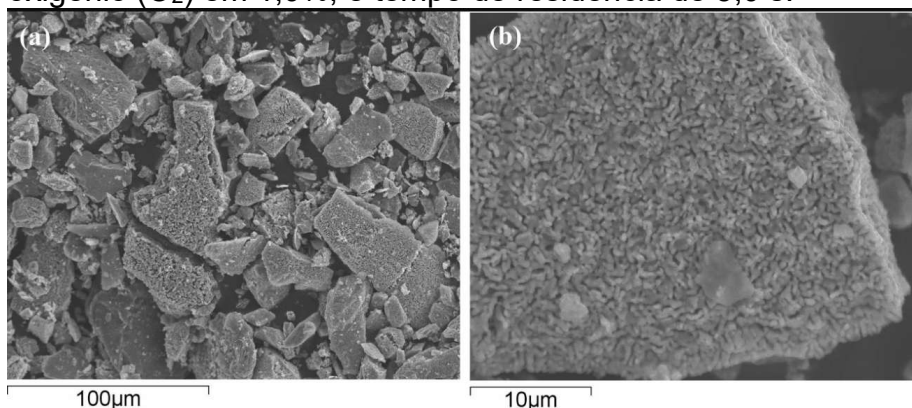
Na situação B, o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) tem contato com a partícula, mas não está em contato com o núcleo da pirita ( $\text{FeS}_2$ ). A pirita ( $\text{FeS}_2$ ) sofre decomposição térmica como em uma atmosfera inerte, mas parte da pirrotita ( $\text{FeS}$ ) formada é oxidada juntamente com a oxidação em fase gasosa do enxofre a dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ). Esta situação pode ocorrer quando a temperatura de reação é moderada e a concentração de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) é relativamente alta (Hu et al., 2006).

Na situação C, o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) está em contato direto com o núcleo da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), essa por sua vez é oxidada diretamente. Essa pode ocorrer quando a temperatura da reação é baixa e a concentração de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) é alta. A camada de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que se forma em temperaturas mais baixas provavelmente se deve a esse processo. A oxidação direta pode, na prática, ocorrer nas situações A e B durante o período de aquecimento, esse quando lento pode causar oxidação

significativa da pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Durante a oxidação direta, pequenas quantidades de sulfatos de ferro podem ser formadas. Isso resultará em uma camada de produto mais densa, uma vez que os volumes molares de sulfatos de ferro são muito maiores do que os de óxidos de ferro. Esta camada densa irá restringir a difusão interna do oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e a difusão externa do gás enxofre, e então influenciar o processo de transformação geral (Hu et al., 2006).

Além da transformação química, a morfologia física das partículas também muda durante o processo de oxidação. Sob atmosferas livres de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) ou com baixo teor de oxigênio ( $\text{O}_2$ ), a textura típica de uma partícula de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) geralmente consiste em um núcleo compacto não reagido cercado por pirrotita ( $\text{FeS}$ ) porosa. À medida que a reação de oxidação prossegue, uma camada compacta de óxido de ferro, geralmente hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), se forma e se torna mais espessa sob baixa temperatura, geralmente inferior a  $950^\circ\text{C}$ , o que aumenta a resistência à difusão do oxigênio ( $\text{O}_2$ ) na partícula interna e de alguma forma afeta os produtos e o tempo de reação. Dessa forma, quando a partícula do concentrado de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) foi submetida a temperatura, a morfologia da partícula mudou significativamente (Wang et al., 2020).

Figura 14 - Imagens superficiais de MEV a temperatura de  $850^\circ\text{C}$ , concentração de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) em 1,0%, e tempo de residência de 5,0 s.

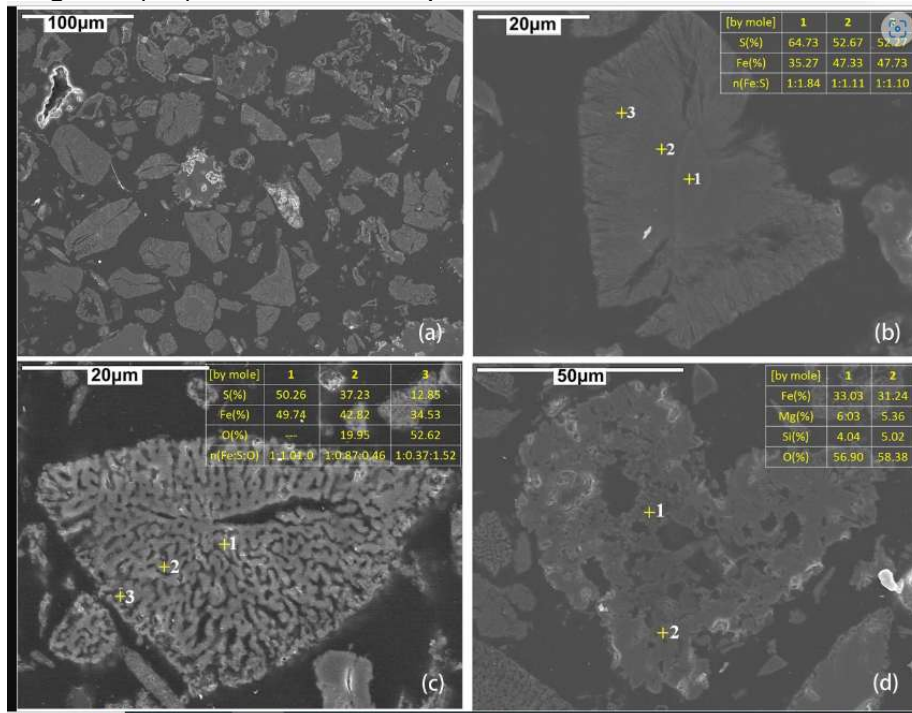


Fonte: Wang et al. (2020).

Com a concentração de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) em 1,0%, como observado na Figura 14 (a), a maioria das partículas mantém o perfil externo angular das partículas de origem, mas exibem aparências porosas. A superfície porosa típica mostrada na 16 (b), mostram que os poros não são cavidades isoladas ou poros na superfície, mas apresenta-se sob a forma de microcanais. É mais provável que essa estrutura seja

causada pela liberação de gás contendo enxofre da partícula em vez de erosão de oxigênio ( $O_2$ ) (Wang et al., 2020).

Figura 15 - Imagens transversais de MEV a temperatura de  $850^\circ C$ , concentração de oxigênio ( $O_2$ ) em 1,0%, e tempo de residência de 5,0 s.



Fonte: Wang et al. (2020).

A morfologia geral é observada na Figura 15 (a); a maioria das partículas tem uma seção transversal porosa correspondente à superfície porosa mostrada na Figura 14. Na Figura 15 (b) a partícula sofre decomposição térmica, e pouca oxidação é detectada, já que possui um núcleo de pirita ( $FeS_2$ ) não reagido (razão molar de Fe/S de 1,84) circundado por uma camada porosa de pirrotita ( $FeS$ ) (razão molar de Fe/S de aproximadamente 1,1) com uma interface nítida entre eles. A diminuição da razão molar de Fe/S do núcleo para a borda indica que a decomposição da pirita ( $FeS_2$ ) ocorre da superfície para o núcleo, a qual deve ser causada pela transferência de calor da superfície da partícula para o núcleo. A Figura 15 (c) mostra uma típica partícula de pirita ( $FeS_2$ ) parcialmente oxidada. Após a oxidação, a morfologia interna muda para uma estrutura contendo fissuras maiores, o que difere da Figura 15 (b). A morfologia diferente dos produtos de oxidação, no caso, pirrotita ( $FeS$ ) na Figura 15 (b) e o fundido Fe-S-O na Figura 15 (c) seriam responsáveis pela diferença morfológica significativa. A extensão da oxidação aumenta do núcleo para a borda da partícula, suportada pelo valor da razão molar de

Fe:S:O nos três pontos. No núcleo da partícula, a pirrotita (FeS) (ponto 1) é a fase principal. Em contraste, na borda da partícula, a hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou Fe-S-O altamente oxidado (pontos 2 e 3) tornou-se a fase principal (Wang et al., 2020).

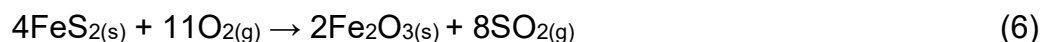
### 3.3.1.1 A oxidação direta da Pirita

Em uma grande representatividade das pesquisas, os autores evidenciam que a transformação da pirita (FeS<sub>2</sub>) em atmosfera oxidante pode ocorrer em dois modos, dependendo das condições de reação. Atribui-se ao processo mais simples de decomposição da pirita como oxidação direta, a qual se transforma em hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), essa ocorre a temperaturas entre 370°C e 480°C. Já o segundo processo ocorre em duas etapas, as quais envolvem a decomposição térmica da pirita (FeS<sub>2</sub>) em pirrotita (FeS) em atmosferas inertes, tal como nitrogênio (N<sub>2</sub>), e posteriormente a oxidação da pirrotita (FeS) formada (Dunn, De e O'Connor, 1989).

A razão é que sob alta temperatura, superiores a 500°C e em atmosfera inerte ou com baixo teor de oxigênio (O<sub>2</sub>), a pirita se decompõe à pirrotita (FeS) com liberação de gás enxofre (S<sub>2</sub>); a estrutura porosa de pirrotita (FeS) acelera a difusão do gás e, conseqüentemente, aumenta a taxa de decomposição, de acordo com a Equação 5 (Zhang et al., 2019).



Comparativamente, em baixa temperatura, inferiores a 500°C e sob atmosfera com alta concentração de oxigênio (O<sub>2</sub>), a pirita (FeS<sub>2</sub>) é oxidada para hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) diretamente com liberação de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), conforme a Equação 6. A hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gerada possui uma estrutura densa e cobre a superfície da partícula pirita, reduzindo assim a taxa de difusão de oxigênio (O<sub>2</sub>) e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) (Zhang et al., 2019).



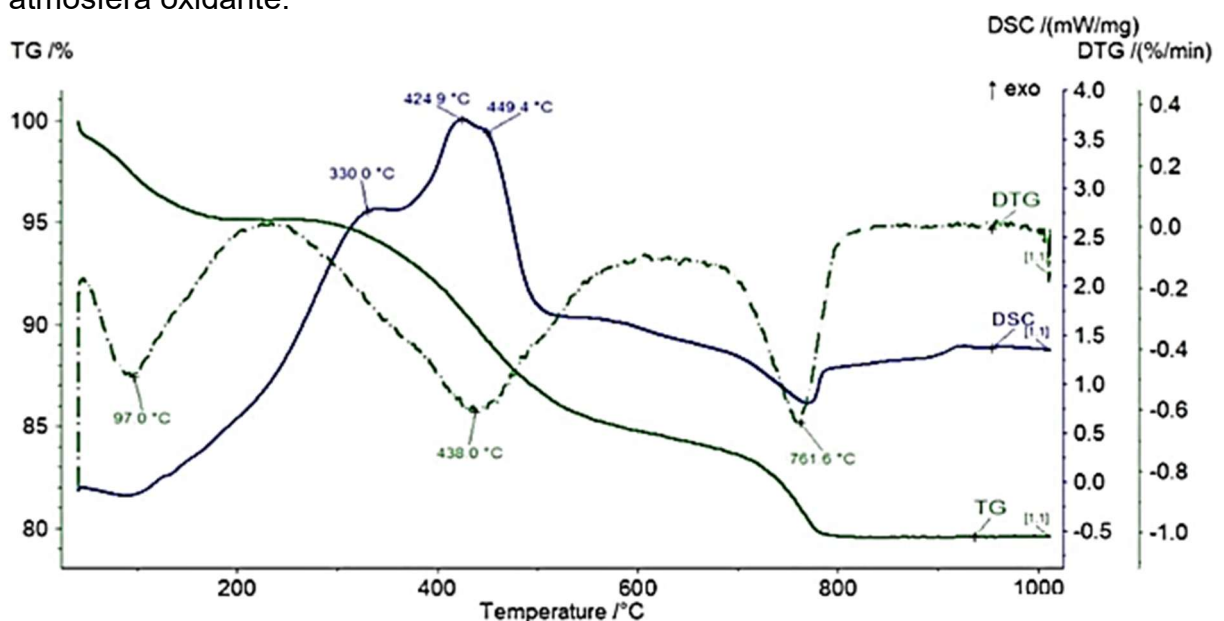
Baixas temperaturas de reação e elevadas concentrações de oxigênio (O<sub>2</sub>), podem favorecer o contato do agente oxidante diretamente com o núcleo da pirita (FeS<sub>2</sub>), resultando em sua oxidação. Assim, para as reações com excesso de oxigênio

(O<sub>2</sub>), essa reação ocorre rapidamente sem a formação de compostos intermediários (Hu et al., 2006).

Os estudos realizados por Dunn et al. (1989) investigam a oxidação da pirita (FeS<sub>2</sub>) quando submetida a diferentes condições de reação, utilizando duas faixas granulométricas, uma delas inferior a 45 µm e outra entre 90-125 µm. O efeito do gás de arraste também foi avaliado, através da utilização de dois gases de arraste, oxigênio (O<sub>2</sub>) e ar. Os resultados obtidos indicam que para menores tamanhos de partícula e ar como gás de arraste, a pirita sofreu oxidação direta. Nestas condições, a oxidação da pirita (FeS<sub>2</sub>) acontece em torno de 500°C. Já, para partículas maiores e atmosfera contendo oxigênio (O<sub>2</sub>), a formação de sulfatos é favorecida. Para partículas maiores e ar como gás de arraste, ocorre a oxidação direta da pirita (FeS<sub>2</sub>) em temperaturas inferiores à 515°C.

Em rochas de origem sedimentar, os sulfetos de ferro são frequentemente os componentes complementares, e seu conteúdo é de cerca de 1%. A existência de sulfetos, presentes em quantidade pequenas, é reconhecida em termograma obtido em atmosfera oxidante pelo pico exotérmico bastante característico, sendo muito agudo, entre 400 e 450 °C. Comparando os resultados da análise térmica sob atmosfera inerte e oxidante, obtém-se uma boa evidência da ocorrência de sulfetos na amostra, de acordo com a Figura 16 (Labus, 2021).

Figura 16 - Curvas TG, DTG e DSC para decomposição de rochas sedimentares sob atmosfera oxidante.

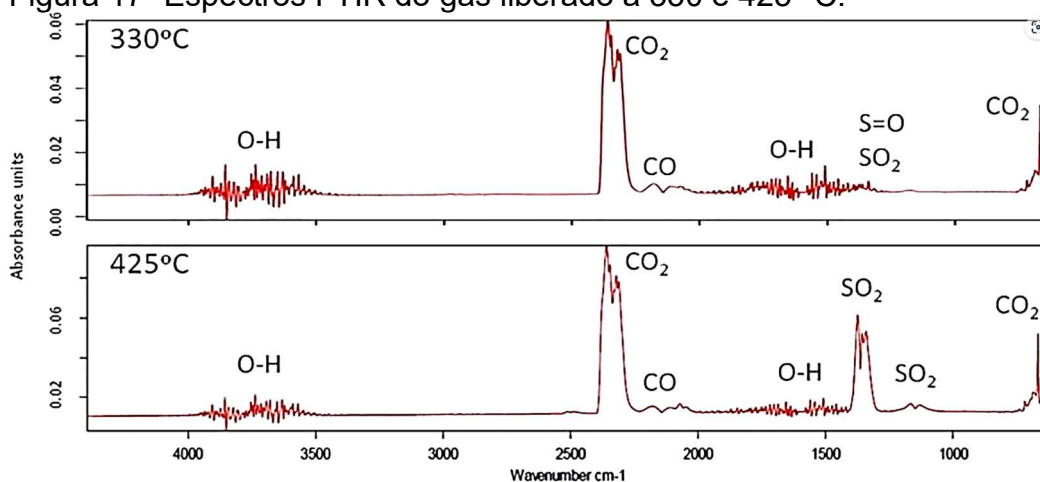


Fonte: Labus, (2021).

A decomposição térmica, sob atmosfera de ar sintético da amostra de rocha é dividida em três estágios. O primeiro termina na temperatura de cerca de 220 °C, com visibilidade na curva DTG em 97 °C, e está ligado à desidratação dos minerais de argila. A próximo, com máxima em DTG em 438 °C, reflete a combustão da matéria orgânica é sobreposta aqui no efeito de decomposição da pirita. O detalhe que indica a possível ocorrência de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) na amostra é o pico acentuado na curva endoterma, com máximo de 425 °C. O último estágio, visível por endoterma entre 700 e 820 °C, corresponde à decomposição da calcita, causando perda de massa de 5% (Labus, 2021).

Os espectros do gás liberado durante a combustão das rochas, em dois estágios na temperatura de 331 e 425 °C.

Figura 17 -Espectros FTIR do gás liberado a 330 e 425 °C.



Fonte: Labus, (2021).

As bandas na região 4000–3500  $\text{cm}^{-1}$  e 1900–1300  $\text{cm}^{-1}$  são as bandas de absorção de  $\text{H}_2\text{O}$ , que está presente na amostra de rocha. A absorção mais intensa nos espectros de combustão está entre 2400 e 2240 e 780-560  $\text{cm}^{-1}$ , e são característicos para  $\text{CO}_2$ . A liberação de CO também é perceptível, mas a intensidade é baixa – estão entre 2240 e 2060  $\text{cm}^{-1}$ . Faixas entre 2500 e 2480 e 1160–1130  $\text{cm}^{-1}$  representar  $\text{SO}_2$ , enquanto entre 1420 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  são provenientes da vibração de estiramento de S=O. As maiores absorções representam picos entre 1380 e 1340  $\text{cm}^{-1}$  no espectro obtido a 425 °C, qual é a evidência de oxidação da pirita. O produto final sólido da última reação é a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que é confirmada pela cor vermelha da amostra oxidada no cadinho (Labus, 2021).

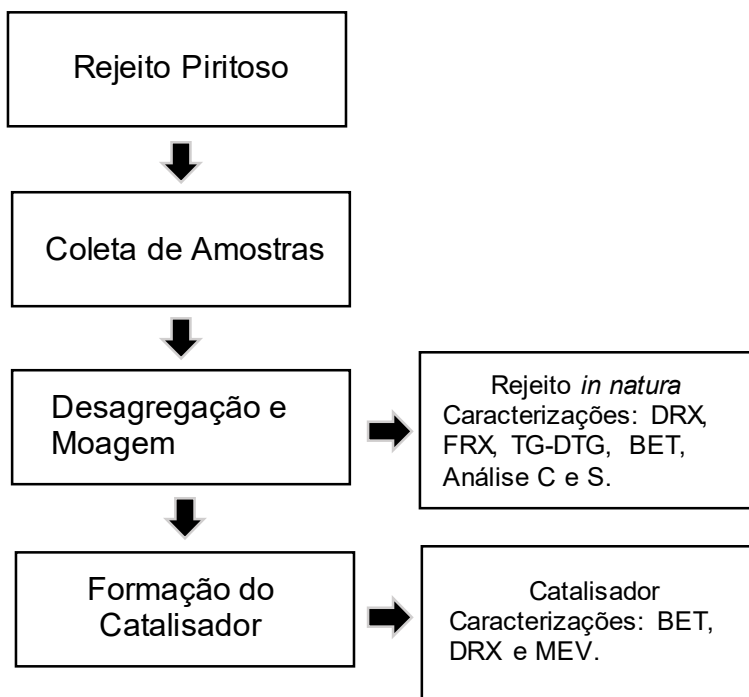
Em temperaturas mais baixas, inferiores a 550°C, e maiores concentrações de oxigênio, a pirita será diretamente oxidada. O processo de oxidação direta segue o modelo de núcleo não reagido e pode ser controlado por reação química ou pela difusão interna de oxigênio devido ao efeito bloqueador de poros pela formação de sulfato férrico/ferroso (Hu et al., 2006).

Ao que tudo indica, a decomposição térmica da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) ocorrerá quando a quantidade de oxigênio que se difunde até a interface do núcleo não reagido da pirita for menor que o necessário para a oxidação do enxofre gerado pela decomposição da pirita. Assim, o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) será consumido antes que atinja o núcleo não reagido. Para os casos em que a quantidade de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) é superior ao necessário para a oxidação do enxofre liberado pela decomposição térmica da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) poderá atingir a interface do núcleo não reagido, resultando na oxidação direta da mesma.

## 4 METODOLOGIA

A metodologia experimental teve como propósito o desenvolvimento de catalisadores a partir de rejeitos piritosos, oriundos da atividade de mineração de carvão, da região do extremo sul de Santa Catarina. As caracterizações foram em fase “in natura”, e após a obtenção do mesmo, a qual ocorreu através da reação de oxidação do resíduo em estudo. O óxido obtido nesse processo, será avaliado e selecionado para posterior aplicação em um reformador de gás metano a seco, como catalisador, para a geração de gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Para tal, o desenvolvimento das etapas de pesquisa, está descrito no fluxograma da Figura 18.

Figura 18 - Fluxograma com as principais etapas do procedimento experimental.



Fonte: Do Autor, 2023.

### 4.1 MATERIAIS

As amostras de rejeitos piritosos, equipamentos e reagentes empregados na presente pesquisa estão descritos a seguir.

#### 4.1.1 Amostra de Rejeito de Carvão

As amostras de rejeito piritoso utilizadas neste estudo serão concedidas pela empresa Rio Deserto, a qual realiza a extração e beneficiamento de carvão.

#### 4.1.2 Materiais e Equipamentos

Os materiais e equipamentos a serem utilizados nessa experimentação estão descritos abaixo. Estes estão alocados nos laboratórios do IPARQUE.

- Estufa de secagem ( $100 \pm 5$ ) °C;
- Balança analítica (resolução de 0,01 g);
- Analisador térmico ATD/TG acoplado ao FTIR, da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter.

#### 4.1.3 Reagentes

Os reagentes utilizados para obtenção do catalisador e para sua aplicação estão relacionados abaixo:

- Cilindro de Ar sintético;

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Preparação dos materiais

A seguir serão descritos os procedimentos utilizados neste estudo para a realização do preparo das amostras, caracterizações *in natura*, obtenção do catalisador e caracterizações finais.

#### 4.2.1.1 Desagregação e Moagem

As amostras do rejeito em pesquisa, foram ofertadas pela mineradora Indústria Carbonífera Rio Deserto Ltda, já desagregadas e moídas, não sendo essas operações pertinentes a esta dissertação.

#### 4.2.1.2 Obtenção do catalisador

O catalisador para a reforma do gás metano ( $\text{CH}_4$ ), foi desenvolvido através da oxidação direta da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), o qual teve como produto a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). O analisador térmico, da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter, atualmente instalado no LabValora/IDT - UNESC de Criciúma, foi o equipamento, o qual permitiu a realização dos ensaios, devido a sua adaptabilidade quanto as condições de fluxo e temperatura. A obtenção do material em estudo se deu através de um arranjo experimental, o qual a pesquisa foi conduzida.

- Planejamento Experimental

Em estudos já realizados sobre a decomposição da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), observa-se que sua oxidação direta em hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), é viabilizada a temperaturas entre  $370^\circ\text{C}$  e  $480^\circ\text{C}$ . Baixas temperaturas de reação e elevadas concentrações de oxigênio ( $\text{O}_2$ ), podem favorecer o contato do agente oxidante diretamente com o núcleo da pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Dessa forma, é sugestivo avaliar as interações da vazão de ar, e da temperatura em relação a reação conversão da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) em hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Para avaliar a influência desses parâmetros sobre as variáveis resposta, executou-se um planejamento estatístico fatorial  $3^k$  com dois fatores, vazão de ar sintético e temperatura, apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Planejamento experimental para desenvolvimento do catalisador.

Experimento	Fatores			
	Níveis		Temperatura (°C)	Vazão de Ar (ml/min)
1	-1	-1	375	40
2	-1	0	375	50
3	-1	1	375	60
4	0	-1	425	40
5	0	0	425	50
6	0	1	425	60
7	1	-1	475	40
8	1	0	475	50
9	1	1	475	60

Fonte: Do Autor, 2023.

O planejamento experimental foi executado no Analisador térmico ATD/TG acoplado ao FTIR, da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter e teve como variável resposta a área de superfície específica ( $S_{BET}$ ) e a presença do óxido a base de ferro

## 4.2.2 Caracterização dos materiais

### 4.2.2.1 Difractometria de raios X

A análise qualitativa das fases cristalinas presentes nos materiais, do rejeito piritoso *in natura* e dos catalisadores preparados, foi realizada por difratometria de raios X. As análises foram realizadas em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LACAMI) instalado nas dependências da SATC, goniômetro 2theta, radiação k- $\alpha$  com tubo de cobre de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 1,5406 Å. O passo realizado na análise foi de 2°/min e range de medida de 3 a 80°, com 25 kV de voltagem e 25 mA de corrente elétrica.

### 4.2.2.2 Análise elementar por fluorescência de raios X

Esta técnica é utilizada para análise multielementar, assim o rejeito piritoso *in natura*, foi analisado em um equipamento alocado nas instalações na SATC, pertencente ao Laboratório de Caracterização Microestrutural (LACAMI). Para tanto, a determinação da composição química por Espectrometria de Fluorescência de

Raios X através de Energia Dispersiva (FRX), modelo EDX 7000 da marca Shimadzu seguindo o método semi quantitativo de óxido para amostras sólidas e em pó.

#### 4.2.2.3 Termogravimetria

O rejeito piritoso foi submetido à análise térmica alocado no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados (LAPA)/IDT pertencente a UNESC. As propriedades térmicas de estabilidade da pirita foram determinadas utilizando um Analisador Termogravimétrico da marca Shimadzu – modelo TGA-50 (Kyoto, JP). A análise foi realizada em atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>), com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>, aquecimento de temperatura ambiente a 1000°C, com taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>, usando como porta amostras um cadinho de platina (Pt).

#### 4.2.2.4 Análise de área superficial e volume de poros pelo método B.E.T

A área de superfície do rejeito piritoso e dos catalisadores a base de ferro, foram medidos por meio da absorção/dessorção de gás nitrogênio. O equipamento utilizado foi um NOVA 1200e da Quantachrome, instalado no LabValora/IDT da UNESC.

#### 4.2.2.5 Análise elementar de Carbono e Enxofre

A quantificação dos elementos carbono e enxofre foi realizada para a amostra do resíduo. Essa, foi avaliada através do método ASTM D 4239/18 E1, no Laboratório de Análises e Ensaio de Carvão (LAEC), instalado nas dependências da SATC.

#### 4.2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura será empregada com o intuito de determinar a morfologia das partículas, *in natura* e dos catalisadores. O microscópio eletrônico de varredura que será utilizado para avaliar o catalisador desenvolvido, é da marca Jeol, modelo JSM-6390LV e as micrografias serão obtidas com uma tensão de aceleração de 10 kV e com ampliações de 250, 1000 e 10000 vezes, realizadas no laboratório do SENAI.

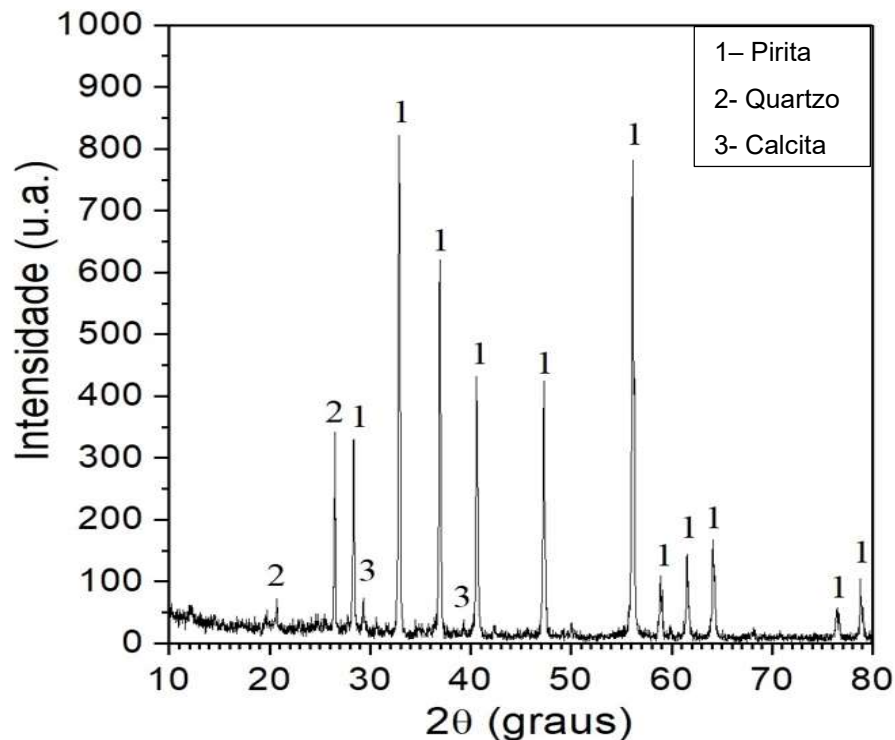
## 5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES IN NATURA

#### 5.1.1 Difratometria de raios X

Para o rejeito piritoso em análise, com área de superfície de 3,177 m<sup>2</sup>/g, a difratometria de raios X, mostrada na Figura 19 indica a presença da fase pirita (FeS<sub>2</sub>), quartzo (SiO<sub>2</sub>), e calcita (CaCO<sub>3</sub>), legendadas ao lado.

Figura 19 - Difratometria de Raios X (DRX) da amostra *in natura*.



Fonte: Do Autor, 2023.

Conforme a análise de difratometria de raio X aponta, o material a ser utilizado como fonte geradora do catalisador, não é puro. Os picos exibidos por (1) são característicos da pirita (FeS<sub>2</sub>) e estão representados em 2θ: 28,36°, 32,9°, 36,92°, 40,6°, 47,26°, 56,12°, 58,82°, 61,5°, 64,12°, 76,38°, 78,78° e a carta para essa fase é ICSD: 01-071-0053. Se faz presente uma segunda fase (2), a qual atribuímos ao quartzo (SiO<sub>2</sub>), com com 2θ: 20,7°, 26,48° na carta ICSD: 01-083-2187. É

observável também picos (3) de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) com  $2\theta$ :  $29,3^\circ, 39,3^\circ$  e carta ICSD: 01-086-2340.

É perceptível através dos picos intensos no difratograma que na amostra a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) se encontra de forma majoritária, o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) também se faz presente na amostra de forma intermediária, e a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) ainda que com pequena intensidade, foi possível identificá-la.

Para as fases presentes na fração pirítica dos rejeitos provenientes da mineração de carvão, apresenta a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) como o composto predominante, seguido do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), e da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) (Weiler, 2016). Assim, afirma-se que o rejeito *in natura*, está de acordo com o estudado pela autora acima.

A pirita ( $\text{FeS}_2$ ) identificada pode ser a fonte para a geração da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que terá o ferro (Fe) como fase ativa do catalisador. A presença do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) poderá aumentar a eficiência do catalisador, uma vez que atue como suporte, o mesmo oferece maior estabilidade térmica não permitindo a ocorrência de reações secundárias que levem a formação de carbono. (Shi et al., 2021)

### 5.1.2 Análise elementar por fluorescência de raios X

Na amostra de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) *in natura* pode-se verificar a composição química seguindo o método semi quantitativo de óxido para amostras sólidas e em pó, através da Tabela 4.

Tabela 4 - Análise de Fluorescência de Raios X (FRX) da amostra *in natura*.

Elementos	Teor (%)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	45,440
$\text{SiO}_2$	10,416
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,687
$\text{SO}_3$	3,114
CaO	1,700
$\text{K}_2\text{O}$	0,434
MnO	0,111
Outros	0,118
P.F.	34,98%
Total (%)	100,000%

Fonte: Do Autor, 2023.

O resultado da caracterização química apresentado na Tabela 4, é possível observar que os óxidos os quais compõem o material *in natura* são sua maior parte a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), e trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), mas também apresenta porcentagens menos significativas de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), e óxido de manganês ( $\text{MnO}$ ). O percentual de perda ao fogo observada contempla toda a matéria orgânica e carbonosa, e compostos orgânicos voláteis presentes, e também a umidade residual.

O teor de ferro (Fe), podendo ser estimado através da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) valida o conteúdo pirítico explanado na análise de DRX da Figura 19. A pirita ( $\text{FeS}_2$ ) formada por ferro (Fe) e pelo enxofre (S), espera-se que a amostra em análise também apresente elevado teor de enxofre (S), o que pode ser confirmado por meio da Tabela 5:

Tabela 5 - Análise Elementar ASTM D 4239 da amostra *in natura*.

<b>Elementos</b>	<b>Teor (%)</b>
Enxofre Total	38,150
Carbono	8,08

Fonte: Do Autor, 2023.

Para estimar a quantidade de pirita na amostra *in natura* foi considerado o teor de enxofre no resíduo piritoso bruto de 38,150%. Foram empregadas as relações estequiométricas para os cálculos, a qual considera a porcentagem teórica de enxofre na pirita pura de 53,4% considerando que 1 mol de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) possui 119,98 g/mol.

$$\%S_2 = \frac{\%S_2 \times 100\%}{\%FeS_2}$$

$$\%S_2 = 53,40\%$$

$$\%FeS_2 = \frac{\%S_2 \times 100\%}{\%S_2}$$

$$\%FeS_2 = 71,44\%$$

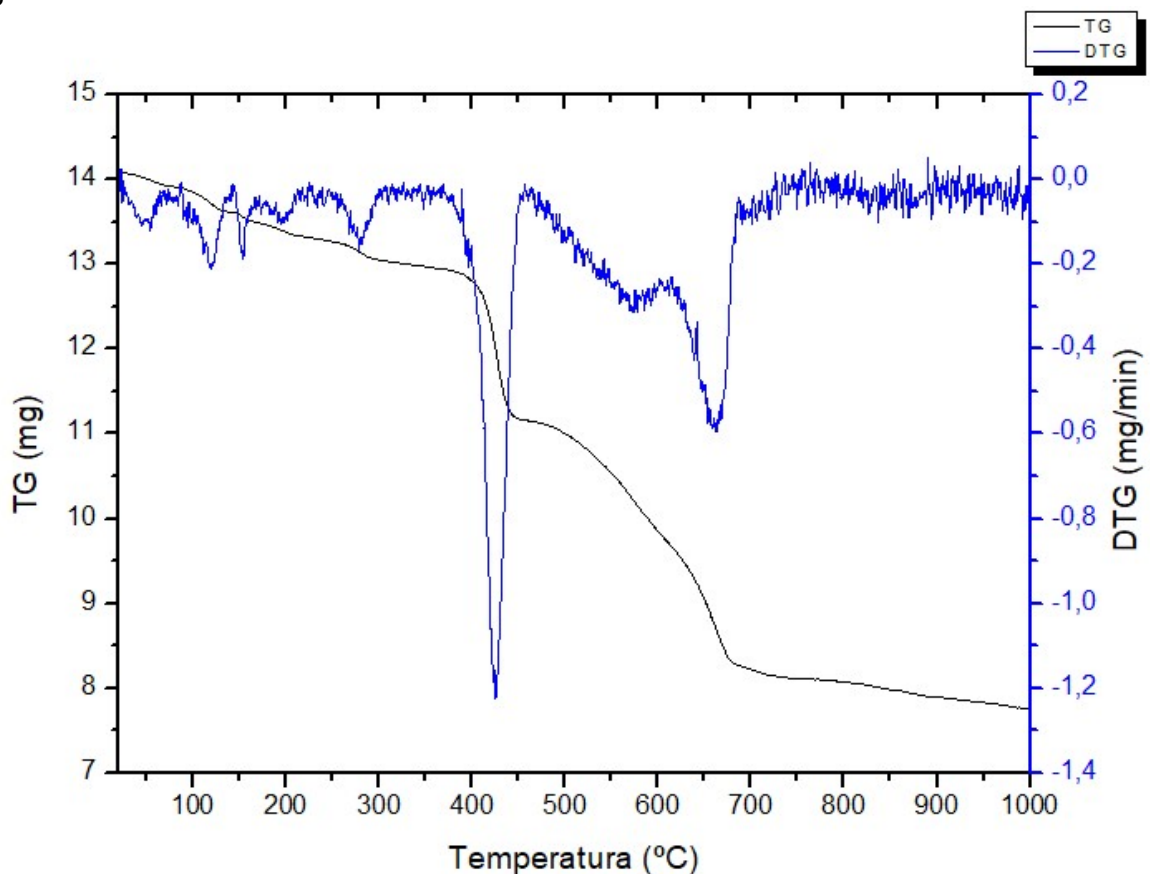
O percentual de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) do material pirítico em estudo é de 71,44%, assim constata-se que o mesmo não é puro, tendo um percentual de impurezas em

aproximadamente 28,56% estando essas relacionadas aos minerais argilosos e ao carbono. Tais valores, concordam com a análise de DRX, que tem a fase pirita ( $\text{FeS}_2$ ) com predominância.

### 5.1.3 Termogravimetria

A Figura 20 apresenta o resultado do ensaio de TG/DTG para a amostra da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) *in natura*, em estudo, que objetivou a verificação do comportamento térmico do material, para geração do catalisador. As curvas foram obtidas em atmosfera de inerte de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), com vazão de  $50\text{mlmin}^{-1}$  e com taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Figura 20 - Análise Térmica TG/DTG da amostra *in natura*.



Fonte: Do autor, 2023.

A curva termogravimétrica exibida através da Figura 20 da amostra, podem ser identificados picos até  $200^\circ\text{C}$ , atribuído à eliminação de moléculas de água

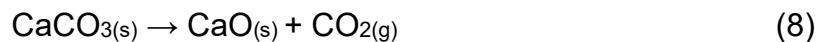
adsorvidas nas superfícies externas e à perda de água interparticular da amostra, equivalente a aproximadamente 7% da massa total.

O pico à 425°C está relacionado à reação sofrida pela pirita ( $\text{FeS}_2$ ), a qual promove a liberação de gás enxofre ( $\text{S}_2$ ). Este último pico representa a perda de massa mais significativa, correspondente a aproximadamente 14% da massa da amostra. Este evento está associado a reação decomposição da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) em pirrotita ( $\text{FeS}$ ) descrita pela Equação 7:



Para Peterson, (2008) nenhuma hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é formada, apenas pirrotita ( $\text{FeS}$ ) é observada dentro da faixa de temperatura de 400°C a 500°C, devido a atmosfera ser de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) assim somente a decomposição térmica da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) pode ser observada, não apresentando a oxidação necessária para a formação dos óxidos de ferro.

Na Figura 19, de difratometria de raios x da amostra in natura, observa-se que o material não é puro, estando presente outras fases como a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Para pico formado em 642°C, é verificado uma perda de massa de aproximadamente 21%, essa é compatível com a decomposição da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) em cal ( $\text{CaO}$ ). A esse evento pode ser representado pela reação abaixo:



De acordo com a análise térmica, propõe-se que a molécula oxigênio ( $\text{O}_2$ ) seja capaz de acelerar a decomposição penetrando na camada superficial, reagir enxofre no núcleo da pirita e difundir-se para fora da camada superficial novamente como  $\text{SO}_2$ , conforme a Equação 9.

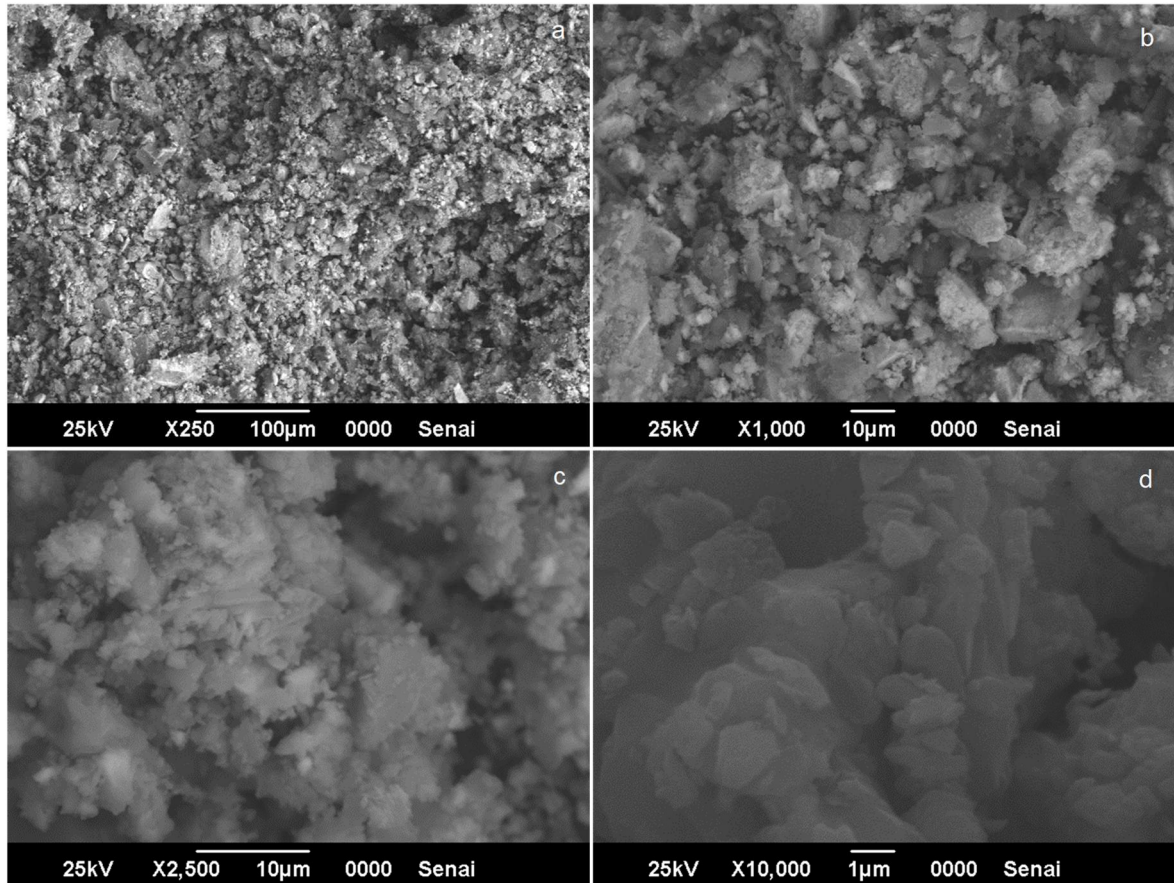


Assim, espera-se que ocorra a oxidação da pirrotita ( $\text{FeS}$ ) em hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a qual é produto final sólido da reação na faixa de temperatura planejada.

#### 5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 21 apresenta as imagens para a amostra da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) *in natura*, em estudo, a qual foi possível verificar a morfologia das partículas.

Figura 21 - MEV do material *in natura*, em 250x (a), 1000x (b), 2500x (c) e 10000x (d).



Fonte: Do autor, 2023

As imagens da Figura 21 exibem as partículas de forma irregular e com pouca porosidade observável, o que corrobora com o fato de a amostra estar *in natura*. Observa-se uma heterogeneidade que indica a presença de outras fases cristalinas, como indicado pela difração de raios x indicou da Figura 19. As imagens para o aumento de 10.000x apresenta partículas na região próxima a micrometros.

## 5.2 CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR

### 5.2.1 Área de superfície específica ( $S_{BET}$ )

Foram analisadas através da área de superfície específica ( $S_{BET}$ ), o catalisador obtido através da pirita sintética ( $FeS_2$ ) nas condições de ponto central, e também de todos os catalisadores obtidos no arranjo experimental.

Tabela 6 - Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ) dos Catalisadores.

Amostra	$S_{BET}(m^2/g)$
Exp. 1 (375°C-40mlmin <sup>-1</sup> )	5,958
Exp. 2 (375°C-50mlmin <sup>-1</sup> )	17,795
Exp. 3 (375°C-60mlmin <sup>-1</sup> )	18,212
Exp. 4 (425°C-40mlmin <sup>-1</sup> )	7,769
Exp. 5 (425°C-50mlmin <sup>-1</sup> )	14,656
Exp. 6 (425°C-60mlmin <sup>-1</sup> )	19,646
Exp. 7 (475°C-40mlmin <sup>-1</sup> )	13,143
Exp. 8 (475°C-50mlmin <sup>-1</sup> )	12,219
Exp. 9 (475°C-60mlmin <sup>-1</sup> )	13,151

Fonte: Do autor, 2023.

Ao comparar todos com catalisadores submetidos as condições de oxidação com o material *in natura*, percebe-se a elevação das áreas de superfície específica em praticamente todos os experimentos, uma vez que o valor de área da amostra *in natura*, é de 3,177 m<sup>2</sup>/g. Vale ressaltar que os ganhos mais expressivos nas áreas de superfície específica são nas condições de vazão de ar sintético de 50mL/min e 60mL/min, e sob as temperaturas de 375°C e 425°C.

Na temperatura de 375°C e com vazões de ar sintético de 40,50 e 60 mlmin<sup>-1</sup>, houve um aumento na área de superfície específica atingindo 82%, já para temperatura de 425°C e com as mesmas condições de fluxo, esse valor eleva-se para 84%.

Nas condições acima há indícios relevantes, de que a presença do oxigênio ( $O_2$ ) na atmosfera acelerou a conversão da pirita ( $Fe_2S$ ), uma vez que a molécula de oxigênio ( $O_2$ ) penetra na camada porosa, e reage com o núcleo não

reagido da partícula, formando dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), o que concorda com o princípio do núcleo não reagido proposto por HU et al., (2006).

Por outro lado, há uma temperatura de  $475^\circ\text{C}$  e com vazões de ar sintético de 40,50 e 60ml/min, houve um acréscimo de 75% quando comparado a área se superfície específica do material *in natura*. Em relação as áreas de superfície específica dos demais experimentos, esse valor reduziu em aproximadamente 10%.

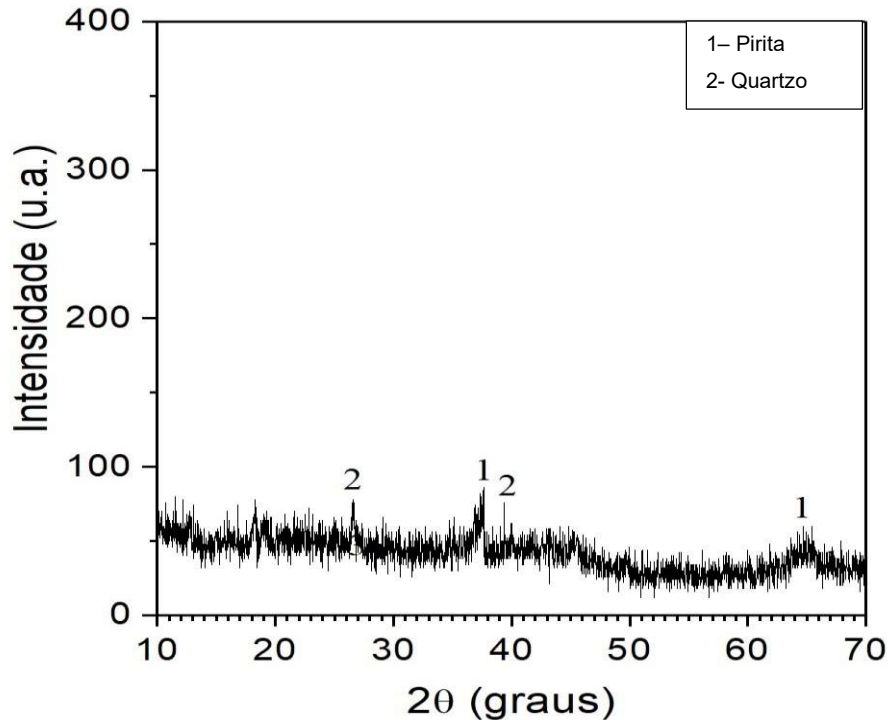
As reduções das áreas específicas, vistas nos experimentos com temperatura de  $475^\circ\text{C}$  quando comparadas aos demais experimentos realizados, podem estar justificadas ao fato da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) estar, em oxidada em hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), devido a sua temperatura estar próxima a  $500^\circ\text{C}$ . Essa por sua vez, quando gerada possui uma estrutura densa e com porosidade reduzida, que cobre a superfície da partícula pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ), reduzindo assim a taxa de difusão de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), tal afirmação acorda com as alegações de ZHANG et al., (2019).

Ainda que Scott (2009) atribua que em reações catalíticas sólido-gás requeiram catalisadores com a áreas de superfície em  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , os resultados obtidos por Tachinski (2018) na reação de reforma a seco do metano (RSM) mostram que catalisadores constituídos por níquel, e com áreas superficiais em até  $12,412 \text{ m}^2/\text{g}$ , apresentaram desempenhos promissores quanto a conversão em gás de síntese ( $\text{H}_2+\text{CO}$ ), com valores em razão molar superiores 0,80 de  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Tais constatações corroboram para potenciais aplicações dos catalisadores desenvolvidos, a partir do rejeito piritoso, para a geração de gás síntese ( $\text{H}_2+\text{CO}$ ).

### 5.2.2 Difratometria de raios X

Foram analisadas por difratometria de raios X todas as amostras realizadas no planejamento experimental.

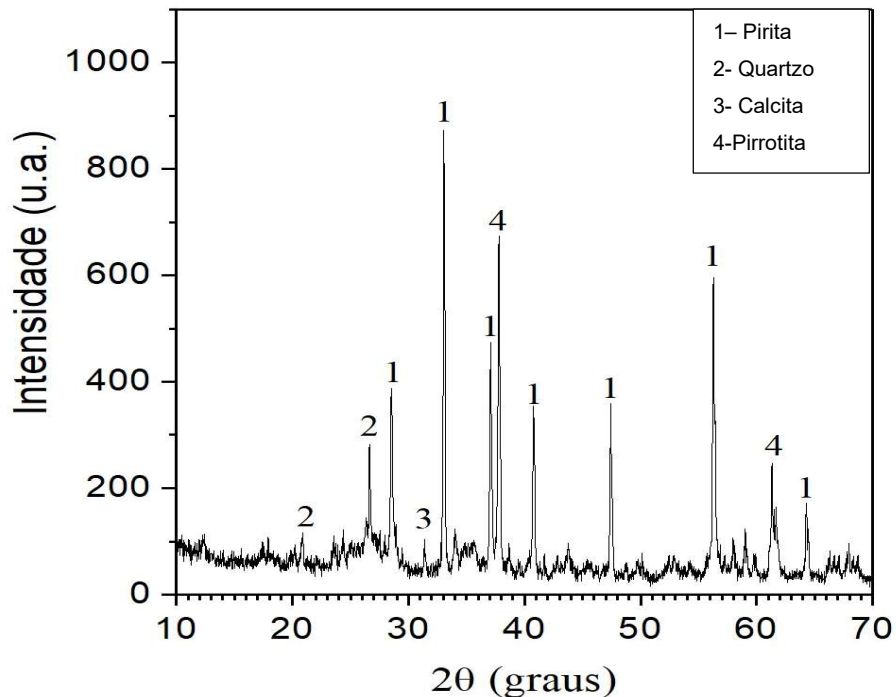
Figura 22 -Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 375°C e Vazão de 40mlmin<sup>-1</sup>.



Fonte: Do autor, 2023.

Conforme a análise de difratometria de raio X aponta na Figura 22, o material obtido na temperatura de 375°C e vazão de 40mlmin<sup>-1</sup>, picos exibidos por (1) são característicos da pirita (FeS<sub>2</sub>) e estão representados em 2θ: 37,64°, 64,7° e a carta para essa fase é ICSD: 01-071-0053. Se faz presente uma segunda fase (2), a qual atribuímos ao quartzo (SiO<sub>2</sub>), com 2θ: 26,62°, 39,38° na carta ICSD: 01-083-2187. Nessas condições é evidente que não houve algum de decomposição e de oxidação da pirita (FeS<sub>2</sub>), o que concorda com o baixo valor de área de superfície nessa condição, mostrado da Tabela 6.

Figura 23 - Difratomia de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 375°C e Vazão de 50mlmin<sup>-1</sup>.

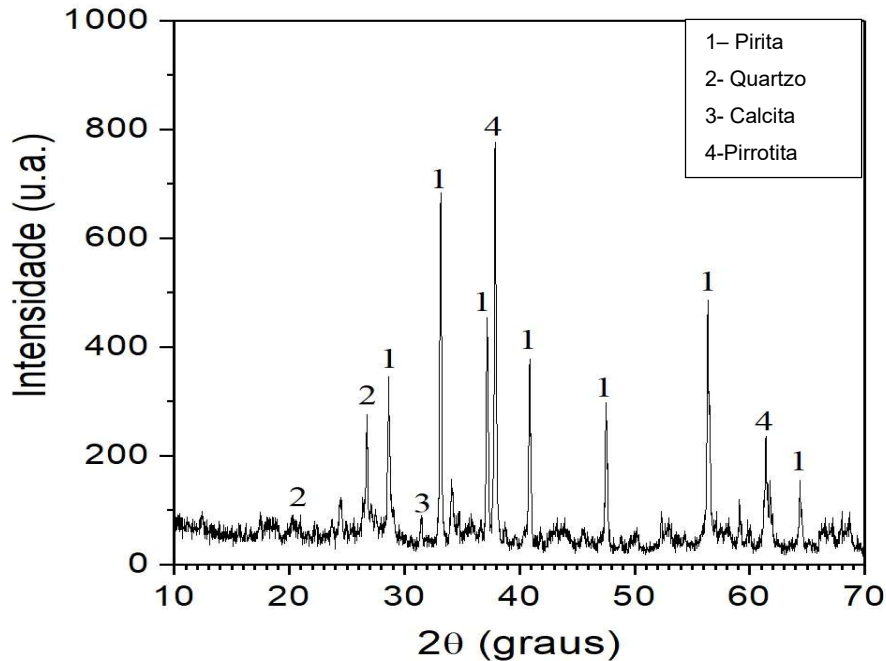


Fonte: Do autor, 2023.

A difratometria de raio X aponta na Figura 23, o material obtido na temperatura de 375°C e vazão de 50mlmin<sup>-1</sup>, picos exibidos por (1) são característicos da pirita (FeS<sub>2</sub>) e estão representados em 2θ: 28,52°, 33,06°, 37,08°, 47,42°, 56,32°, 40,74°, 64,24° e a carta para essa fase é ICSD: 01-071-0053. Se faz presente uma segunda fase (2), a qual atribuímos ao quartzo (SiO<sub>2</sub>), com 2θ: 20,85°, 26,58° na carta ICSD: 01-083-2187. É observável, em (3) a presença da calcita (CaCO<sub>3</sub>) em 2θ: 31,38° e a carta para essa fase é ICSD: carta ICSD: 01-086-2340. Em (4) pode-se verificar a presença de uma nova fase a qual atribuímos como da pirrotita (FeS) a qual está representada em 2θ: 37,78°, 61,36° e a carta para essa fase é ICSD: 00-039-1088.

Com o aparecimento da fase de pirrotita (FeS) é evidente que se inicia o processo de decomposição térmica da pirita (FeS<sub>2</sub>), o que concorda com a elevação de área de superfície, mostrado da Tabela 6, devido a porosidade ocasionada pela difusão dos gases nas partículas.

Figura 24 - Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 375°C e Vazão de 60mlmin<sup>-1</sup>.

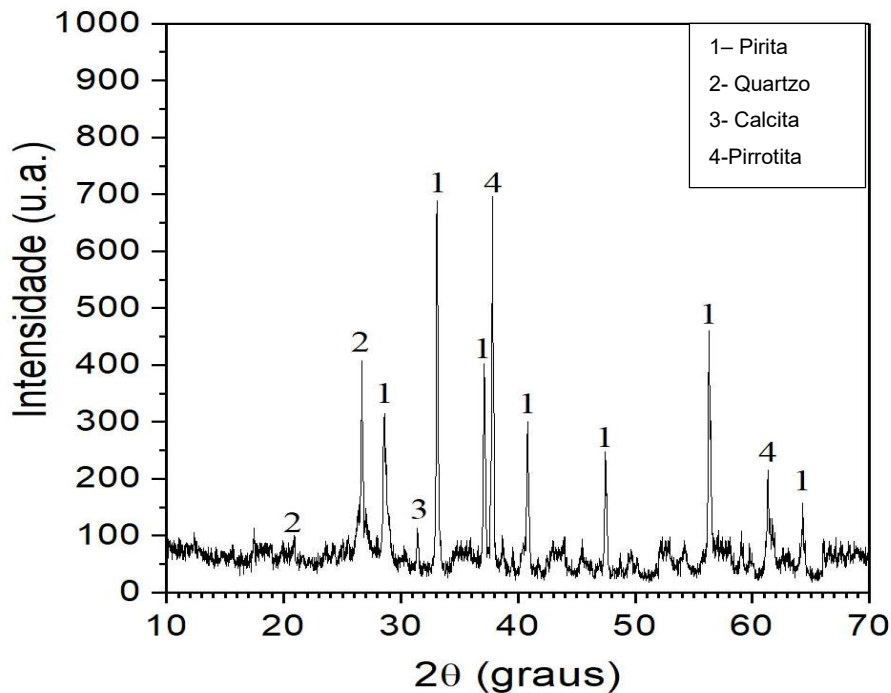


Fonte: Do autor, 2023.

A difratometria de raio X aponta na Figura 24, o material obtido na temperatura de 375°C e vazão de 60mlmin<sup>-1</sup>, picos exibidos por (1) são característicos da pirita (FeS<sub>2</sub>) e estão representados em 2θ: 28,6°, 33,16°, 37,14°, 40,62°, 47,52°, 56,34°, 64,4° e a carta para essa fase é ICSD: 01-071-0053. Se faz presente uma segunda fase (2), a qual atribuímos ao quartzo (SiO<sub>2</sub>), com 2θ: 20,24°, 26,72° na carta ICSD: 01-083-2187. É observável, em (3) a presença da calcita (CaCO<sub>3</sub>) em 2θ: 31,52° e a carta para essa fase é ICSD: carta ICSD: 01-086-2340. Em (4) a pirrotita (FeS) está representada em 2θ: 37,84°, 61,38° e a carta para essa fase é ICSD: 00-039-1088.

A fase de pirrotita (FeS) da Figura 24 aparece de forma mais intensa que a vista na Figura 23, devido ao aumento da vazão de ar sintético. Assim pode-se afirmar que a decomposição térmica da pirita (FeS<sub>2</sub>) ocorre, o que concorda com a área de superfície, mostrado da Tabela 6, devido a porosidade da difusão dos gases nas partículas.

Figura 25 - Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 425°C e Vazão de 40mlmin<sup>-1</sup>.

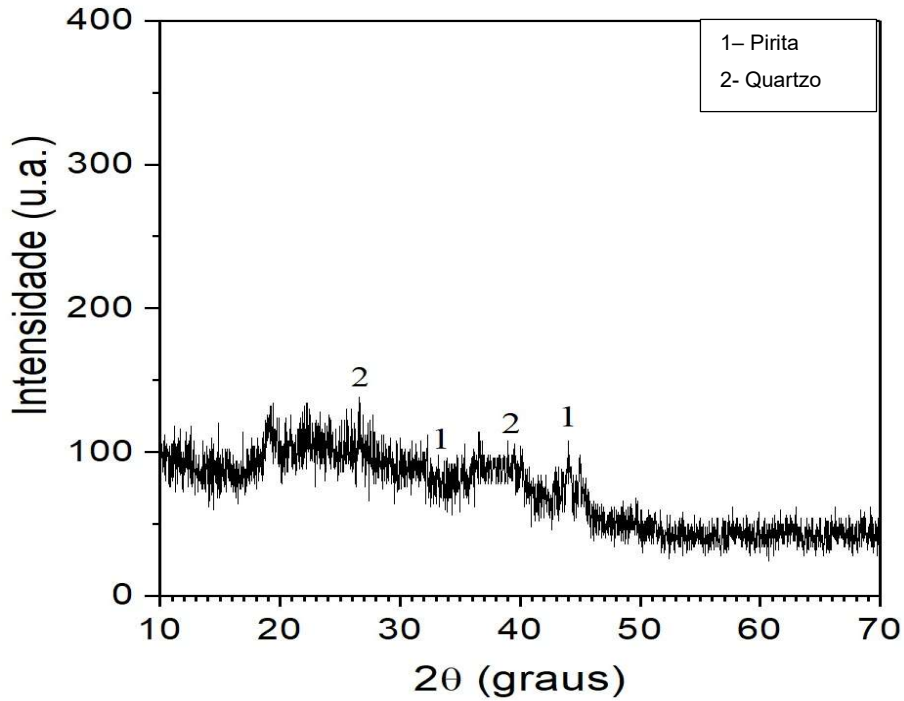


Fonte: Do autor, 2023.

A difratometria de raio X aponta na Figura 25, o material obtido na temperatura de 425°C e vazão de 40mlmin<sup>-1</sup>, picos exibidos por (1) são característicos da pirita (FeS<sub>2</sub>) e estão representados em 2θ: 28,6°, 33,08°, 37,08°, 40,8°, 47,5°, 56,34°, 64,3° e a carta para essa fase é ICSD: 01-071-0053. Se faz presente uma segunda fase (2), a qual atribuímos ao quartzo (SiO<sub>2</sub>), com 2θ: 26,64°, 20,86° na carta ICSD: 01-083-2187. É observável, em (3) a presença da calcita (CaCO<sub>3</sub>) em 2θ: 31,44° e a carta para essa fase é ICSD: carta ICSD: 01-086-2340. Em (4) a pirrotita (FeS) está representada em 2θ: 37,84°, 61,4° e a carta para essa fase é ICSD: 00-039-1088.

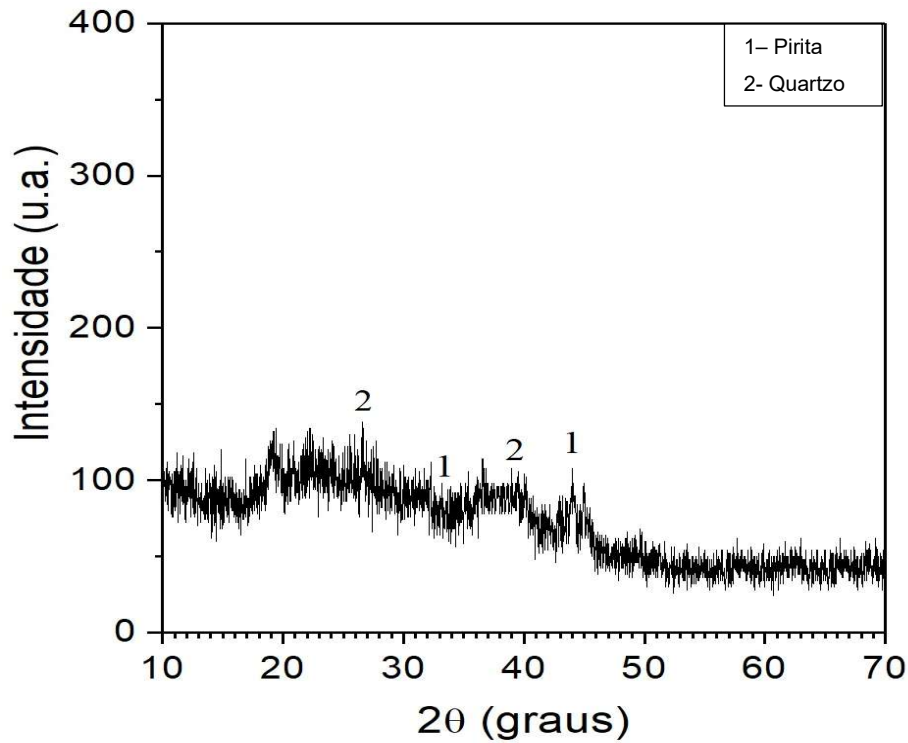
A fase de pirrotita (FeS) aparece de forma ainda intensa, assim sugere-se que a decomposição térmica da pirita (FeS<sub>2</sub>) ocorre, devido a elevação da temperatura, pois na condição vista na Figura 22 essa decomposição não é perceptível.

Figura 26 - Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 425°C e Vazão de 50mlmin<sup>-1</sup>.



Fonte: Do autor, 2023.

Figura 27 - Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 425°C e Vazão de 60mlmin<sup>-1</sup>.

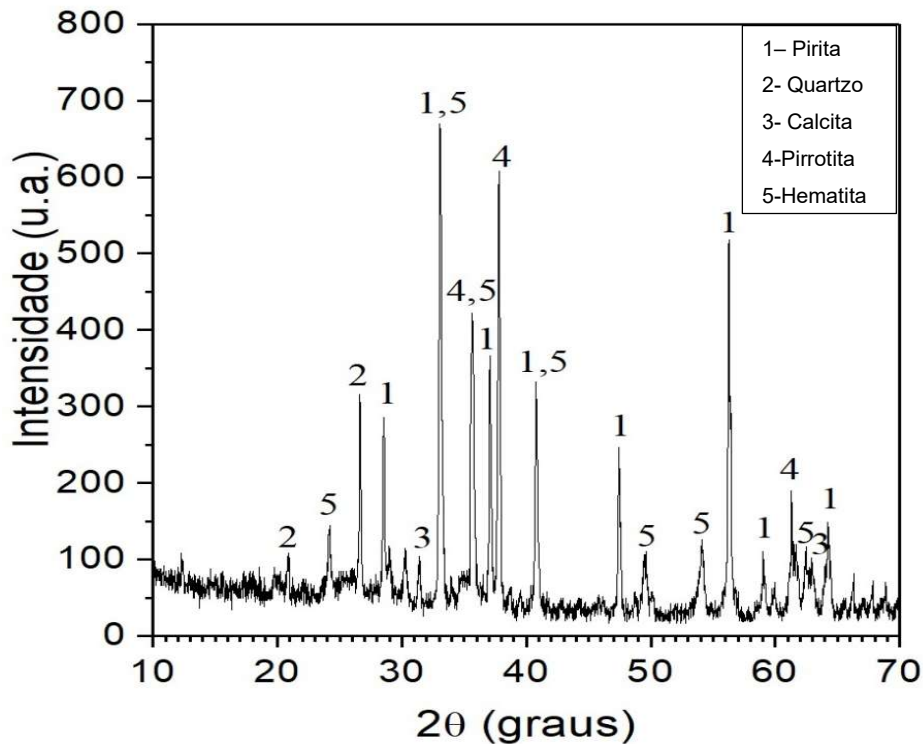


Fonte: Do autor, 2023.

A difratometria de raio X aponta na Figura 26 e Figura 27, o material obtido na temperatura de 425°C e vazão de 50mlmin<sup>-1</sup>, e temperatura de 425°C e vazão de 60mlmin<sup>-1</sup> respectivamente, apresentam picos exibidos por (1) característicos da pirita (FeS<sub>2</sub>) e estão representados em 2θ: 33,16°, 43,94° e a carta para essa fase é ICSD: 01-071-0053. Se faz presente uma segunda fase (2), a qual atribuímos ao quartzo (SiO<sub>2</sub>), com 2θ: 26,64°, 39,98° na carta ICSD: 01-083-2187

Nesse caso, não foi possível observar picos de pirrotita (FeS) e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o que pode estar relacionado a outros estados de oxidação do ferro, devido à alta disponibilidade de oxigênio.

Figura 28 - Difratometria de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 475°C e Vazão de 40mlmin<sup>-1</sup>.

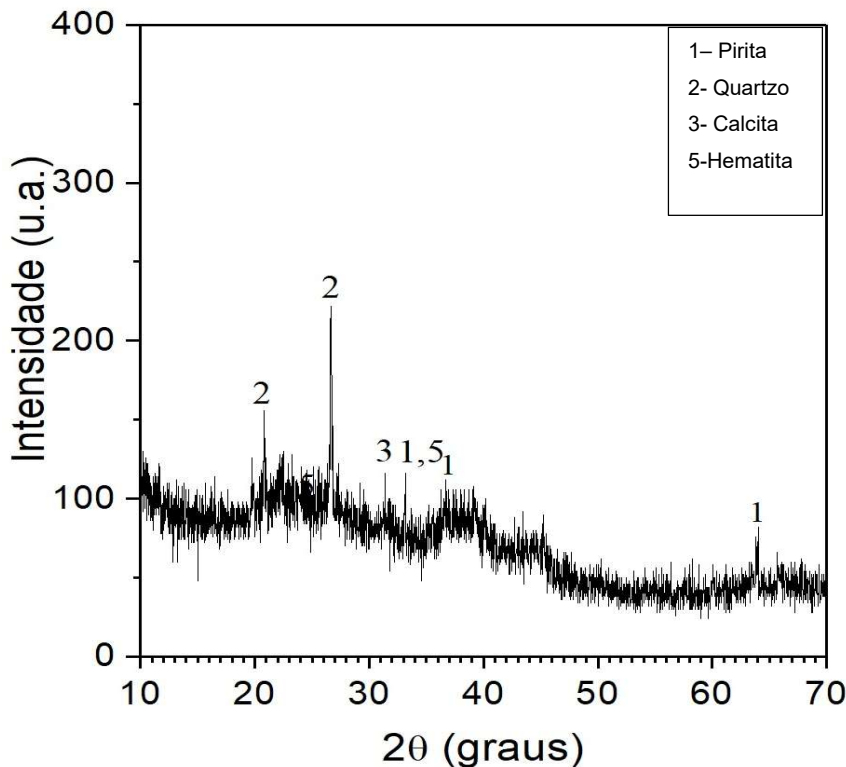


Fonte: Do autor, 2023.

A difratometria de raio X aponta na Figura 28, o material obtido na temperatura de 475°C e vazão de 40mlmin<sup>-1</sup>, picos exibidos por (1) são característicos da pirita (FeS<sub>2</sub>) e estão representados em 2θ: 28,48°, 33,04°, 37,02°, 47,42°, 56,26°, 40,76°, 64,12°, 58,94° e a carta para essa fase é ICSD: 01-071-0053. Se faz presente uma segunda fase (2), a qual atribuímos ao quartzo (SiO<sub>2</sub>), com 2θ: 20,88°, 26,62° na carta ICSD: 01-083-2187. É observável, em (3) a presença da calcita (CaCO<sub>3</sub>) em 2θ:

31,42°, 62,92° e a carta para essa fase é ICSD: 01-086-2340. Em (4) a pirrotita (FeS) está representada em 2θ: 37,76°, 61,28°, 35,7° e a carta para essa fase é ICSD: 00-039-1088. Nessa condição evidencia-se a presença de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com picos intensos em 2θ: 40,76°, 49,36°, 35,7°, 24,17°, 33,04°, 54,06°, 62,46° e carta ICSD: 00-033-0664.

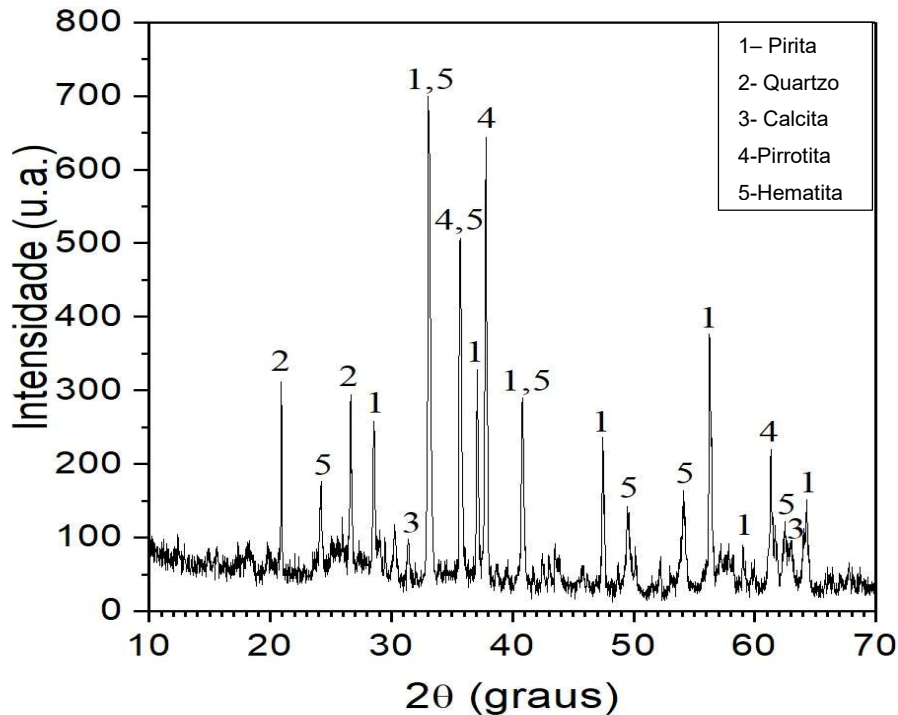
Figura 29 - Difratomia de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 475°C e Vazão de 50mlmin<sup>-1</sup>.



Fonte: Do autor, 2023.

A difratometria de raio X aponta na Figura 29, o material obtido na temperatura de 425°C e vazão de 50mlmin<sup>-1</sup>, picos exibidos por (1) são característicos da pirita (FeS<sub>2</sub>) e estão representados em 2θ: 33,14°, 63,94°, 36,72° e a carta para essa fase é ICSD: 01-071-0053. Se faz presente uma segunda fase (2), a qual atribuímos ao quartzo (SiO<sub>2</sub>), com 2θ: 20,82°, 26,6° na carta ICSD: 01-083-2187. É observável, em (3) a presença da calcita (CaCO<sub>3</sub>) em 2θ: 31,42° e a carta para essa fase é ICSD: 01-086-2340. Nessa condição evidencia-se a presença de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em um pico de baixa intensidade com em 2θ: 33,14° e carta ICSD: 00-033-0664.

Figura 30 - Difratomia de Raios X (DRX) do catalisador em Temperatura de 475°C e Vazão de 60mlmin<sup>-1</sup>.



Fonte: Do autor, 2023.

A difratometria de raio X aponta na Figura 28, o material obtido na temperatura de 475°C e vazão de 40mlmin<sup>-1</sup>, picos exibidos por (1) são característicos da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e estão representados em  $2\theta$ : 28,54°, 33,06°, 37,1°, 40,8°, 47,44°, 56,26°, 58,98°, 64,26° e a carta para essa fase é ICSD: 01-071-0053. Se faz presente uma segunda fase (2), a qual atribuímos ao quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), com  $2\theta$ : 20,9°, 26,64° na carta ICSD: 01-083-2187. É observável, em (3) a presença da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) em  $2\theta$ : 31,32°, 63,06° e a carta para essa fase é ICSD: 01-086-2340. Em (4) a pirrotita ( $\text{FeS}$ ) está representada em  $2\theta$ : 35,68°, 37,8°, 61,34° e a carta para essa fase é ICSD: 00-039-1088. Nessa condição evidencia-se a presença de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em  $2\theta$ : 24,22°, 33,06°, 35,68°, 40,8°, 49,5°, 54,1°, 62,5° e carta ICSD: 00-033-0664, com picos de alta intensidade.

As análises de difratometria de raio X, mostram a formação da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) apenas nos experimentos submetidos a temperatura de 475°C, mas ainda com presença de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e pirrotita ( $\text{FeS}$ ), o que está em concordância que o processo oxidativo da pirita se dá com o princípio do núcleo não reagido, em que para Hu et al, (2006) a pirrotita ( $\text{FeS}$ ) não será totalmente oxidada até que a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) esteja totalmente decomposta.

Nas condições previstas no planejamento experimental, o tempo de residência para que a reação ocorresse foi de 30 min. Quanto a formação hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) não foi possível oxidar a pirrotita ( $\text{FeS}$ ) em sua totalidade, acredita-se que um maior tempo de residência e disponibilidade de ar sintético promoveria uma oxidação completa do material em estudo. Uma vez que há indícios relevantes, de que a presença do oxigênio ( $\text{O}_2$ ) na atmosfera acelerou a decomposição da pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ) em pirrotita ( $\text{FeS}$ ), e oxidação desta em hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), na temperatura de  $475^\circ\text{C}$ .

Os indicativos das caracterizações de DRX, corroboram com as pesquisas de Zhang et al, (2019), o qual cita que em baixa temperatura, inferiores a  $500^\circ\text{C}$  e sob atmosfera com alta concentração de oxigênio ( $\text{O}_2$ ), a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) é oxidada para hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) com liberação de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ).

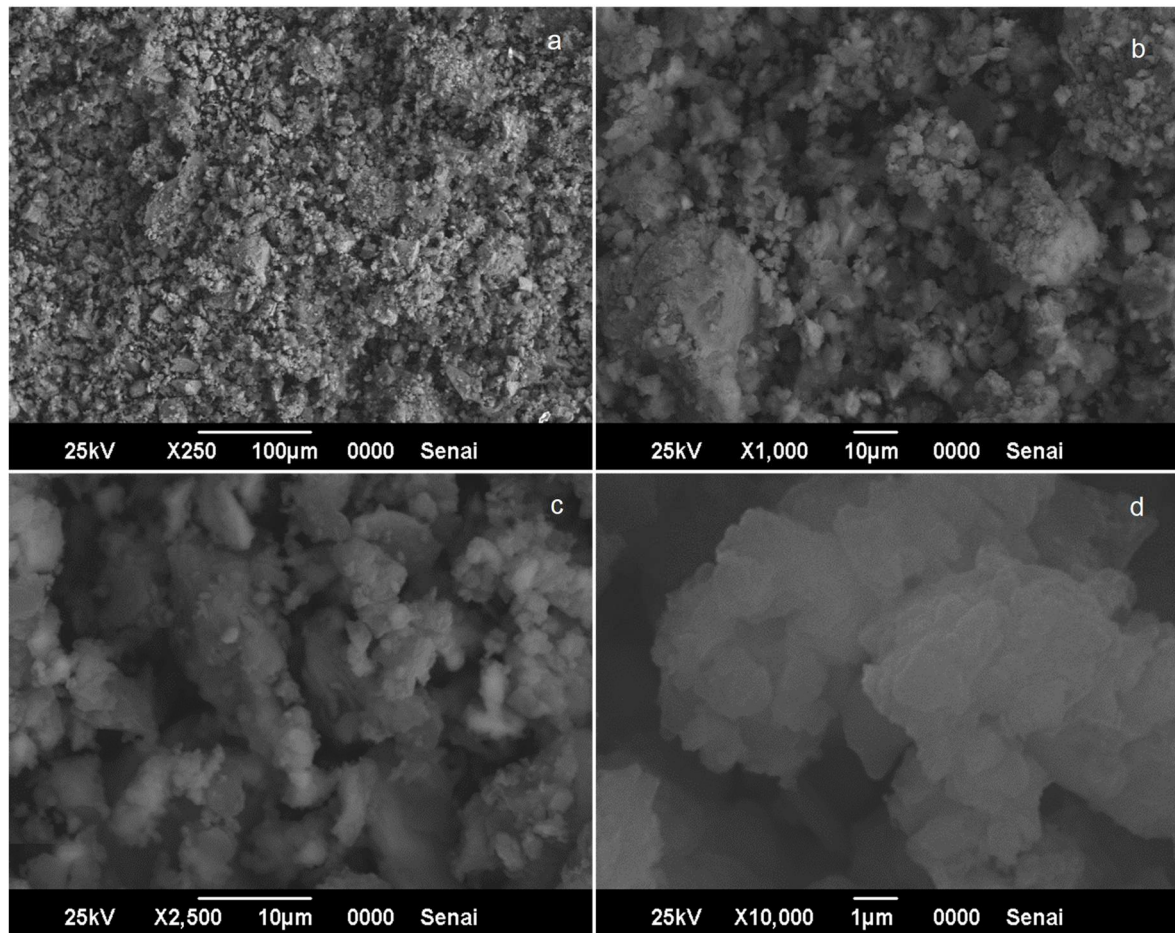
Como está indicado, o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) está presente juntamente com a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), devido a temperatura do planejamento ser baixa o que não permite sua transformação, assim o mesmo poderá oferecer melhor estabilidade junto a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como catalisador, de acordo com as pesquisas de Shi et al, (2021).

Assim, as amostras em que a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foi formada, podem ter potenciais aplicações para a reforma de gás metano, uma vez que Zhou et al, (2018) afirma que minério de ferro com 91,7-96,2% hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 1,3-2,3% alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 1,2-4,5% sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e 1,3-3,9% óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) foram usadas como catalisadores para decomposição de metano ( $\text{CH}_4$ ) e os resultados revelaram que todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica semelhante, mas o catalisador com maior teor ferro (Fe) teve um melhor desempenho catalítico.

### **5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura**

A Figura 22 e Figura 23 apresentam as imagens para o catalisador Exp. 4 ( $425^\circ\text{C}$ - $40\text{mlmin}^{-1}$ ) e Exp. 6 ( $425^\circ\text{C}$ - $60\text{mlmin}^{-1}$ ) as quais tiveram suas áreas de superfície com elevação e de forma gradual.

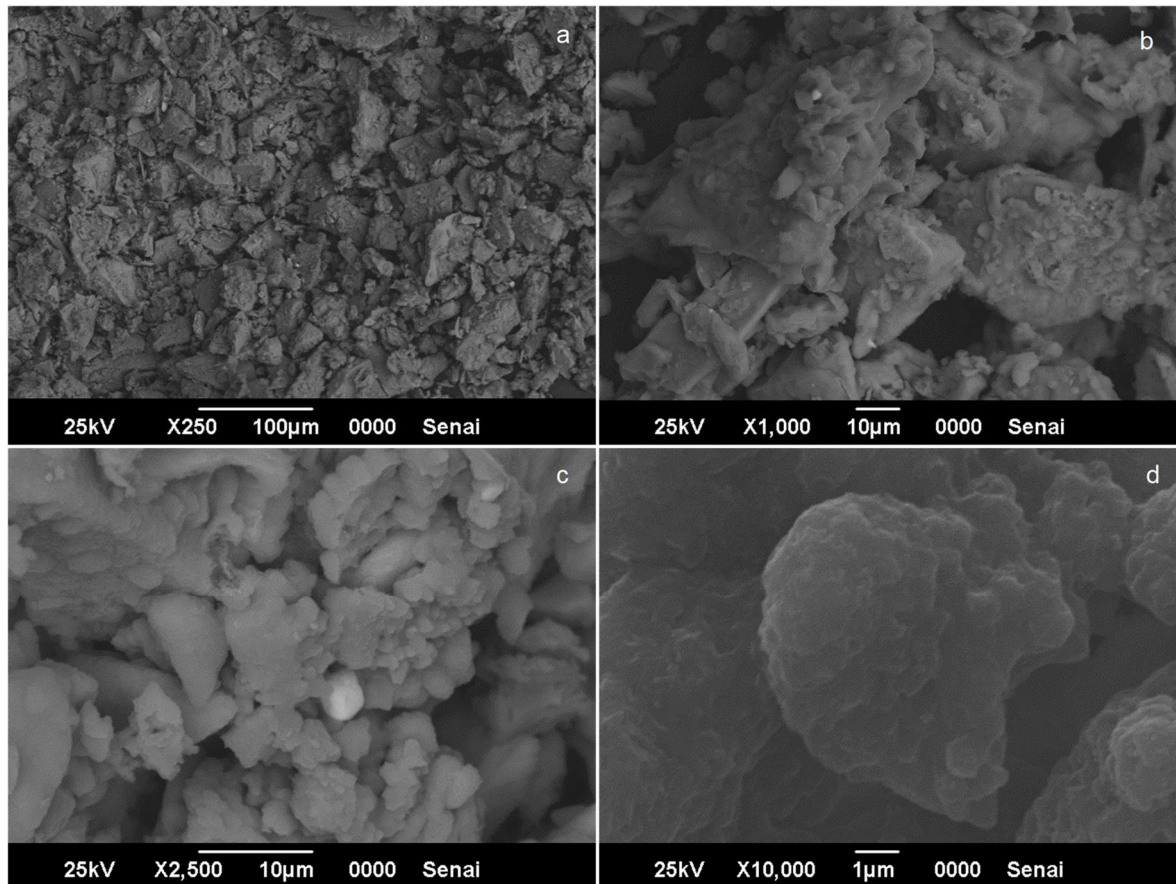
Figura 31 - MEV do Exp. 4 ( $425^{\circ}\text{C}$ - $40\text{mlmin}^{-1}$ ), em 250x (a), 1000x (b), 2500x (c) e 10000x (d).



Fonte: Do autor, 2023

Quando a vazão de ar sintético foi de  $40\text{mlmin}^{-1}$ , como observado na Figura 22 as partículas mantêm o perfil externo das partículas de origem, mas exibem aparências porosas. A superfície porosa apresenta os poros em forma de microcanais e não como cavidades isoladas ou poros na superfície. De acordo Wang et al, (2020) é mais provável que essa estrutura seja causada pela liberação de gás enxofre da partícula, e não de erosão de oxigênio.

Figura 32 - MEV do Exp. 9 ( $475^{\circ}\text{C}-60\text{mlmin}^{-1}$ ), em 250x (a), 1000x (b), 2500x (c) e 1000x (d).



Fonte: Do autor, 2023

Quando a vazão de ar sintético foi de  $60\text{mlmin}^{-1}$ , como observado na Figura 23, as partículas apresentam modificações quando comparadas ao perfil externo das partículas de origem, tornando-se mais esférica, mas ainda exibem aparências porosas. Esse processo de alterações na morfologia da amostra em estudo, concorda com os estudos realizado por Wang et al, (2020), o qual atribui a essa alteração o fato de a temperatura real da partícula ser maior do que a temperatura do forno devido à oxidação vigorosa sob as condições experimentais.

### 5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a avaliação dos fatores, temperatura e vazão de ar sintético os quais podem impactar na reforma do metano ( $\text{CH}_4$ ), realizou-se um planejamento estatístico fatorial  $3^k$  com dois fatores, para que possa ser analisado a influência desses fatores na área de superficial específica. A Tabela 7 mostra os dados na forma como foram inseridos no *software*.

Tabela 7- Matriz de planejamento experimental  $3^2$ , em fatores e níveis, com variáveis resposta.

Experimento	Temperatura (°C)	Vazão de Ar (ml/min)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Presença de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
1	375	40	5,958	Ausente
2	375	50	17,795	Ausente
3	375	60	18,212	Ausente
4	425	40	7,769	Ausente
5	425	50	14,656	Ausente
6	425	60	19,646	Ausente
7	475	40	13,143	Presente
8	475	50	12,219	Presente
9	475	60	13,151	Presente

Fonte: Do autor, 2023.

As análises estatísticas foram realizadas com o *software* Statistica® versão 12. Para todos os testes,  $p < 0,05$  foi considerado significativo, e está destacado em vermelho, nos dados obtidos.

#### 5.3.1 Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ )

Com base nos dados experimentais obtidos, para área de superfície  $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), em função dos dois fatores estudados e suas interações, identificou-se, por meio do teste ANOVA, o modelo que apresentou o melhor coeficiente de determinação ( $R_2$ ). Essa análise, através da proximidade dos dados em relação a linha de regressão, permite verificar o modelo estatístico que apresenta melhor adequação

aos dados obtidos, através, segundo o planejamento estudado, entre as variáveis independentes e suas interações. Os valores dos coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para os modelos estudados ( $\alpha=0,05$ )

Modelo	$R^2$	$R^2$ Ajustado
Sem interação	0,6256	0,2513
Duas interações	0,8446	0,5855

Fonte: Do autor, 2023.

Conforme pode ser observado, após a análise de variância (ANOVA), os modelos mostram-se adequados para o tratamento experimental, tendo uma correlação forte ( $0,49 < R^2_{\text{Ajustado}} < 0,81$ ). No entanto, adotou-se o modelo com duas interações onde 58,55% da variação nas respostas são explicados pela regressão linear encontrada. Assim, os resultados referentes para este tratamento, de forma mais detalhada, estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise de variância para a área de superfície  $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

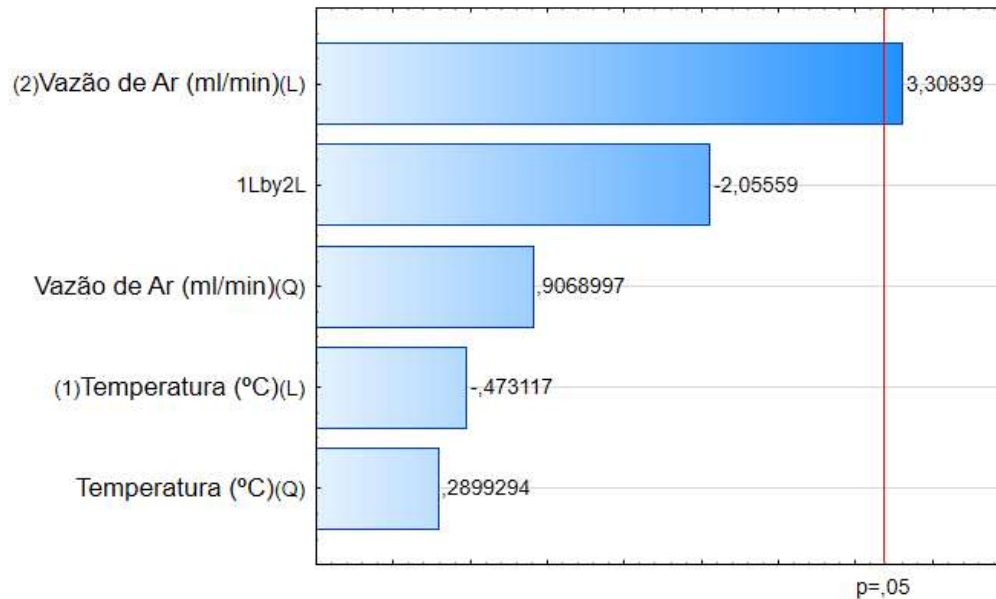
Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
(1) Temperatura (L)	1,9860	1	1,9860	0,2238	0,6684
(2) Vazão de Ar (L)	97,1152	1	97,1152	10,9454	0,0454
(1) Temperatura (Q)	0,7458	1	0,7458	0,0840	0,7907
(2) Vazão de Ar (Q)	7,2974	1	7,2974	0,8224	0,4313
1 x 2 (L)	37,4911	1	37,4911	4,2254	0,1320
Error	26,6179	3	8,8726		
Total SS	171,2536	8			

Fonte: Do autor, 2023.

São apresentados através da Tabela 9, os resultados de ANOVA para a análise de área de superfície ( $S_{\text{BET}}$ ), sendo: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade; L = linear; Q = quadrático. Observa-se que o fator vazão de ar ( $\text{ml}/\text{min}$ ), é significativo estatisticamente para um nível de significância  $\alpha=0,05$ , e, portanto, este altera a área de superfície específica do catalisador.

O diagrama de Pareto, apresentado na Figura 33, permitiu que fosse analisado graficamente os parâmetros que exerceram maior influência na área de superfície ( $S_{BET}$ ), considerando o nível de significância  $\alpha=0,05$ , traçado através da linha de demarcação em vermelho.

Figura 33 - Diagrama de Pareto para área de superfície específica.

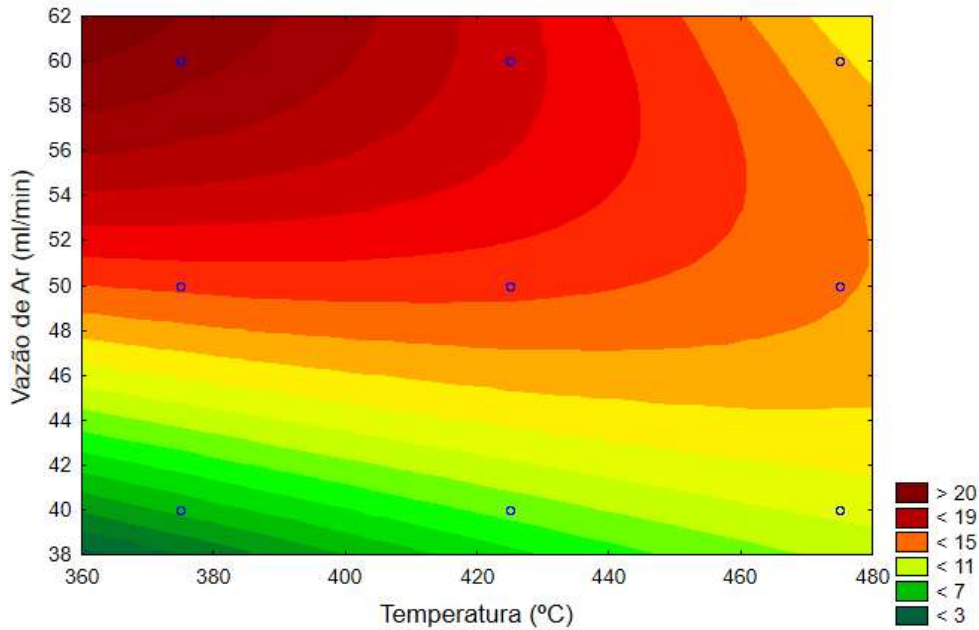


Fonte: Do Autor, 2023.

De forma equivalente a análise anterior feita na Tabela 9, o fator vazão de ar (ml/min), exerce maior influência sobre a área específica, de acordo com p-valor, em um modelo de regressão linear. Ainda foi possível observar, pelo diagrama da Figura 33 que o fator temperatura e interação dessa com a vazão de ar, apresentam valores negativos, isso significa que esses parâmetros isso tendem a contribuir para a diminuição da área de superfície específica do catalisador em estudo. Tal evidência está de acordo com o modelo de formação dos óxidos de ferro, a qual é formada por uma camada densa, e dificulta a difusão do ar até o núcleo.

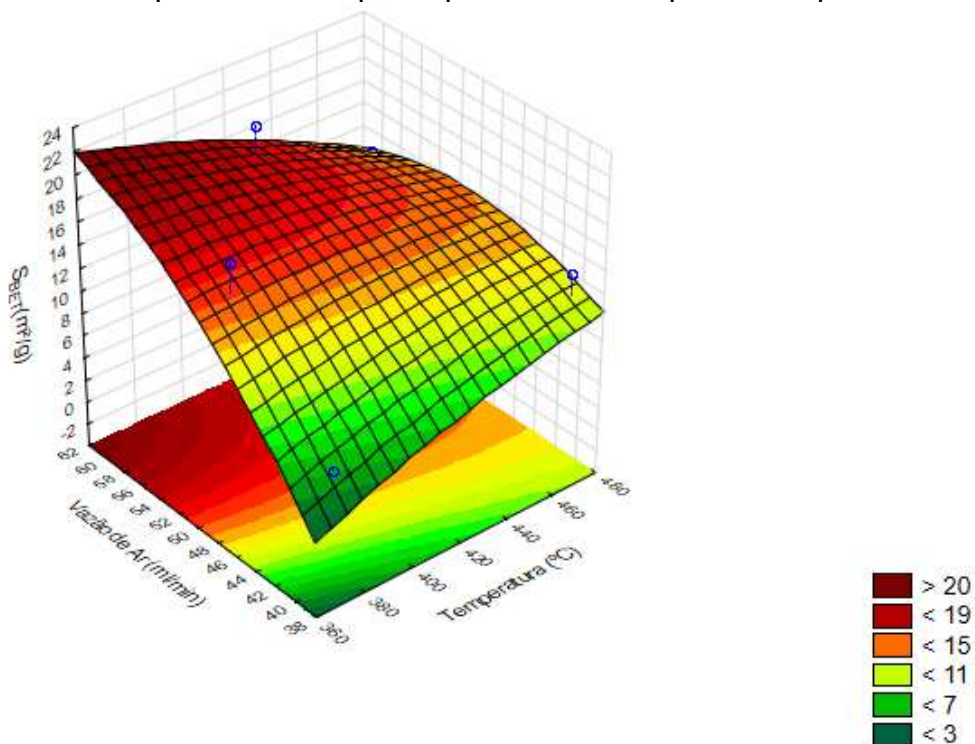
A Figura 34 e a Figura 35, mostra o mapa de contorno e superfície de resposta, respectivamente, os quais foram plotados com os fatores de maior significância estatística em relação à resposta de área de superfície específica, onde graficamente as cores mais escuras indicam maior área específica e as cores mais claras indicam menor área específica.

Figura 34 - Contorno da superfície de resposta para área de superfície específica.



Fonte: Do Autor, 2023.

Figura 35 - Superfície de resposta para área de superfície específica.



Fonte: Do Autor, 2023.

A partir da Figura 34 e Figura 35, a maior área de superfície é obtida quando se utiliza o nível máximo de vazão de ar (+1) e mantém o catalisador em nível mínimo de temperatura (-1). Ainda que a temperatura atinja todos os níveis (-1; 0; +1) e a vazão de ar alcance o valor mínimo (-1) e central (0), do planejamento experimental, os

contornos tem aparências retas, sendo possível concluir que não há interação significativa neste intervalo, da temperatura e da vazão de ar, sobre a área de superfície dos catalisadores. Estes resultados concordam com a Figura 33 discutidos anteriormente, atribuindo a temperatura e vazão de ar em níveis máximos, com áreas superficiais médias em relação aos resultados obtidos. Tal justificativa, se dá pelo processo de oxidativo da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), devido a hematita formada ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), o que pode ser constatado nas análises de difratometria de raios x da Figura 28, 29 e 30.

## 6 CONCLUSÃO

Ao que tudo indica, a oxidação direta da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) ocorrerá em condições em que a quantidade de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) é superior ao necessário para a oxidação do enxofre liberado pela decomposição térmica da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) poderá atingir a interface do núcleo não reagido.

No planejamento experimental acima há indícios relevantes, de que a presença do oxigênio ( $\text{O}_2$ ) na atmosfera acelerou a conversão da pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ), devido ao oxigênio ( $\text{O}_2$ ) atingir a camada porosa.

As reduções das áreas específicas, vistas nos experimentos com temperatura de  $475^\circ\text{C}$ , podem ser justificadas ao fato da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) ser oxidada em hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pois possui uma estrutura densa e com porosidade reduzida.

As análises de difratometria de raios x, evidenciam que a presença da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), nos experimentos realizados a uma temperatura de  $475^\circ\text{C}$ .

De acordo com as análises a utilização do catalisador produzido a temperatura de  $475^\circ\text{C}$  e  $60\text{ ml/min}$  produziu uma área de  $13,151\text{ m}^2/\text{g}$  e há intensos picos de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o que leva a concluir que seja um potencial catalisador tanto pelo índice de formação do óxido de ferro como também pelos dados de aplicação para reação de reforma a seco do metano (RSM), uma vez que catalisadores com áreas superficiais em até  $12,412\text{ m}^2/\text{g}$  apresentaram desempenhos promissores quanto a conversão em gás de síntese ( $\text{H}_2+\text{CO}$ ).

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aplicar os catalisadores com melhores áreas superficiais na RSM;

Ampliar as faixas de temperaturas utilizadas no arranjo experimental comparando seus efeitos, até a temperatura de 700°C, visando a decomposição completa da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

Estudar os tempos de residência nos fornos para que seja otimizada as decomposições e oxidações.

Avaliar os tamanhos de partículas, utilizando de processos de moagem.

## 8 REFERÊNCIAS

- Afzal, S., Prakash, A. v., Littlewood, P., Marks, T. J., Weitz, E., Stair, P. C., & Elbashir, N. O. (2020). Controlling the rate of change of Ni dispersion in commercial catalyst by ALD overcoat during dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(23), 12835–12848. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.008>
- Alves Silva, J., Oliveira Santos, J. B., Torres, D., Pinilla, J. L., & Suelves, I. (2021). Natural Fe-based catalysts for the production of hydrogen and carbon nanomaterials via methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(71), 35137–35148. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.065>
- Associação Brasileira de Carvão Mineral. (2020). *Carvão mineral - Dados estatísticos - Ano: 2020*.
- Buzzi, D. C., Viegas, L. S., Rodrigues, M. A. S., Bernardes, A. M., & Tenório, J. A. S. (2013). Water recovery from acid mine drainage by electro dialysis. *Minerals Engineering*, 40, 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.08.005>
- Carapellucci, R., & Giordano, L. (2020). Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis. *Journal of Power Sources*, 469, 228391. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2020.228391>
- Chandra, A. P., & Gerson, A. R. (2010). The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports*, 65(9), 293–315. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.08.003>
- Cutruneo, C. M. N. L., Oliveira, M. L. S., Ward, C. R., Hower, J. C., de Brum, I. A. S., Sampaio, C. H., Kautzmann, R. M., Taffarel, S. R., Teixeira, E. C., & Silva, L. F. O. (2014). A mineralogical and geochemical study of three Brazilian coal cleaning rejects: Demonstration of electron beam applications. *International Journal of Coal Geology*, 130, 33–52. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.05.009>
- Dunn, J. G., De, G. C., & O'Connor, B. H. (1989). The effect of experimental variables on the mechanism of the oxidation of pyrite: Part 2. Oxidation of particles of size 90–125  $\mu\text{m}$ . *Thermochimica Acta*, 155(C), 135–149. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)87142-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87142-4)
- EPE. (2020). *Impactos da pandemia de Covid-19 no mercado brasileiro de combustíveis*. <http://www.epe.gov.br>

- Fakeeha, A. H., Ibrahim, A. A., Khan, W. U., Seshan, K., Al Otaibi, R. L., & Al-Fatesh, A. S. (2018). Hydrogen production via catalytic methane decomposition over alumina supported iron catalyst. *Arabian Journal of Chemistry*, *11*(3), 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.06.012>
- Figueredo, G. P. de. (2017). *Desenvolvimento de suportes catalíticos a base de aluminatos para reforma a seco do metano*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Hafizi, A., Rahimpour, M. R., & Hassanajili, S. (2015). Calcium promoted Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for hydrogen production via cyclic chemical looping steam methane reforming process. *International Journal of Hydrogen Energy*, *40*(46), 16159–16168. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2015.10.021>
- He, C., Wu, S., Wang, L., & Zhang, J. (2022a). Recent advances in photo-enhanced dry reforming of methane: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *51*, 100468. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2021.100468>
- He, C., Wu, S., Wang, L., & Zhang, J. (2022b). Recent advances in photo-enhanced dry reforming of methane: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *51*, 100468. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2021.100468>
- Hu, G., Dam-Johansen, K., Wedel, S., & Hansen, J. P. (2006). Decomposition and oxidation of pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science*, *32*(3), 295–314. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2005.11.004>
- Jabbour, K., Saad, A., Inaty, L., Davidson, A., Massiani, P., & el Hassan, N. (2019). Ordered mesoporous Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based-catalysts synthesized via a direct “one-pot” method for the dry reforming of a model biogas mixture. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(29), 14889–14907. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.110>
- Karaismailoğlu, M., Figen, H. E., & Baykara, S. Z. (2020). Methane decomposition over Fe-based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, *45*(60), 34773–34782. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.07.219>
- Labus, M. (2021). Pyrite thermal decomposition in source rocks. *Fuel*, *287*, 119529. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.119529>
- Levenspiel, O. (2000). *Engenharia das reações químicas* (3rd ed., Vol. 1). Editora Blucher.

- Luo, M., Yi, Y., Wang, S., Wang, Z., Du, M., Pan, J., & Wang, Q. (2018). Review of hydrogen production using chemical-looping technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *81*, 3186–3214. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.007>
- Marcello, R. R., Galato, S., Peterson, M., Riella, H. G., & Bernardin, A. M. (2008). Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. *Journal of Environmental Management*, *88*(4), 1280–1284. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.005>
- Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M. I., Matthews, J. B. R., Berger, S., Huang, M., Yelekçi, O., Yu, R., Zhou, B., Lonnoy, E., Maycock, T. K., Waterfield, T., Leitzell, K., & Caud, N. (2021). *Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Edited by. www.ipcc.ch*
- Miri, S. S., Meshkani, F., Rastegarpanah, A., & Rezaei, M. (2022). Influence of Fe, La, Zr, Ce, and Ca on the catalytic performance and coke formation in dry reforming of methane over Ni/MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chemical Engineering Science*, *250*, 116956. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116956>
- More, A., Bhavsar, S., & Vesper, G. (2016). Iron–Nickel Alloys for Carbon Dioxide Activation by Chemical Looping Dry Reforming of Methane. *Energy Technology*, *4*(10), 1147–1157. <https://doi.org/10.1002/ente.201500539>
- Oliveira, Â. A. S. de. (2018). *Planejamento estatístico para avaliação da substituição parcial do Ni por Co e/ou Mn em catalisadores para reforma a seco do metano*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Oliveira, C. M. de. (2020). *Efeito do processamento da fração piritosa da mineração de carvão sobre as propriedades elétricas e ópticas*. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Peterson, M. (2008). *Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável*. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Ranjekar, A. M., & Yadav, G. D. (2021). Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy. *Journal of the Indian Chemical Society*, *98*(1), 100002. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100002>
- Rego de Vasconcelos, B., Pham Minh, D., Lyczko, N., Phan, T. S., Sharrock, P., & Nzihou, A. (2018). Upgrading greenhouse gases (methane and carbon dioxide)

- into syngas using nickel-based catalysts. *Fuel*, 226, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.017>
- Sasson Bitters, J., He, T., Nestler, E., Senanayake, S. D., Chen, J. G., & Zhang, C. (2022). Utilizing bimetallic catalysts to mitigate coke formation in dry reforming of methane. *Journal of Energy Chemistry*, 68, 124–142. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.11.041>
- Scott, F. H. (2009). Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 4a Edição., *Livros Técnicos e Científicos, Ed. Rio De*, 702–763.
- SGB. (n.d.). *Tipos de Impactos - Recuperação de Áreas Degradadas por Carvão na Bacia Carbonífera de Santa Catarina*. Serviço Geológico Do Brasil. Retrieved February 6, 2022, from <http://www.cprm.gov.br/publique/Gestao-Territorial/Acoes-Especiais/Tipos-de-Impactos---Recuperacao-de-Areas-Degradadas-por-Carvao-na-Bacia-Carbonifera-de-Santa-Catarina-5403.html>
- Shi, C., Wang, S., Ge, X., Deng, S., Chen, B., & Shen, J. (2021). A review of different catalytic systems for dry reforming of methane: Conventional catalysis-alone and plasma-catalytic system. *Journal of CO2 Utilization*, 46, 101462. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101462>
- SIECESC. (2020). *CARVÃO MINERAL – DADOS ESTATÍSTICOS – ANO: 2.020*. [https://www.siecesc.com.br/pdf/dados\\_estatisticos\\_ano\\_2020.pdf](https://www.siecesc.com.br/pdf/dados_estatisticos_ano_2020.pdf)
- Sorcar, S., Das, J., Komarala, E. P., Fadeev, L., Rosen, B. A., & Gozin, M. (2022). Design of coke-free methane dry reforming catalysts by molecular tuning of nitrogen-rich combustion precursors. *Materials Today Chemistry*, 24, 100765. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2021.100765>
- Tachinski, C. G. (2018). *Obtenção de gás de síntese a partir da reforma a seco de metano e dióxido de carbono utilizando catalisador de níquel liofilizado*. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Tezel, E., Figen, H. E., & Baykara, S. Z. (2019). Hydrogen production by methane decomposition using bimetallic Ni–Fe catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(20), 9930–9940. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.151>
- UNEP. (2021). *Emissions Gap Report 2021: The Heat Is On – A World of Climate Promises Not Yet Delivered*.
- Vazzoler, A. (2019). *Cálculo de reatores catalíticos gás-sólido* (Autor, Ed.; 1st ed.). 1.
- Vo, C.-M., Cao, A. N. T., Saleh Qazaq, A., Pham, C. Q., Nguyen, D. L. T., Alsaiani, M., Vu, T. v., Sharma, A., Phuong, P. T. T., Tran Van, T., Rizk, M. A., Nguyen, T. M.,

- & Vo, D.-V. N. (2022). Toward syngas production from simulated biogas dry reforming: Promotional effect of calcium on cobalt-based catalysts performance. *Fuel*, 326, 125106. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.125106>
- Wang, T., Zhang, H., Yang, H., & Lv, J. (2020). Oxidation mechanism of pyrite concentrates (PCs) under typical circulating fluidized bed (CFB) roasting conditions and design principles of PCs' CFB roaster. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 153, 107944. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2020.107944>
- Weiler, J. (2016). *Benefícios ambientais da recuperação da pirita na mineração de carvão em SC*.
- Zhang, T., Wu, C., Li, B., Wang, C., Chen, X., Wei, J., & Yu, Q. (2019). Clarifying the decomposition process of pyrite and SO<sub>2</sub> release in the cyclone preheater of a dry rotary cement kiln system. *Journal of Cleaner Production*, 241, 118422. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118422>
- Zhou, L., Enakonda, L. R., Li, S., Gary, D., Del-Gallo, P., Mennemann, C., & Basset, J. M. (2018). Iron ore catalysts for methane decomposition to make CO<sub>x</sub> free hydrogen and carbon nano material. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 87, 54–63. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2018.03.008>