

Potencial de Minérios de Ferro Naturais como Transportadores de Oxigênio para Conversão Energética de Baixo Carbono

Tiago R. Costa^{1,2*}, Gineide C. Anjos¹, Gislane P. de Oliveira^{1,3}, Rebecca A. B. N. Santiago¹, Rodolfo Luiz Bezerra de Araújo Medeiros¹, Dulce M. A. Melo^{1,4}, Renata M. Braga^{1,5}

¹Laboratório de Tecnologia Ambiental-UFRN. tiagolagoanova@yahoo.com.br

²Instituto Federal do Rio Grande do Norte - IFRN, Campus Currais Novos-RN

³Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental, Campus Balsas, UFMA,

⁴Instituto de Química-UFRN,

⁵Escola Agrícola de Jundiá-UFRN

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Este trabalho investiga a aplicação de minérios de ferro naturais como transportadores de oxigênio (TOs) em processos de *Chemical Looping*. Três amostras denominadas de FeRN, FeBA e FePA foram caracterizadas por DRX, FRX, TPR para avaliar suas fases cristalina, composição química e perfil de redução, respectivamente. Os testes de reatividade foram conduzidos em termobalança, utilizando CH₄ e H₂ como gases redutores e ar sintético como gás oxidante. Os resultados mostraram que todos os TOs apresentaram regeneração completa e estabilidade ao longo dos ciclos redox. A amostra FePA apresentou a maior capacidade de transporte de oxigênio (Roc = 5,16%), enquanto a FeRN demonstrou elevada conversão e cinética reacional com ambos os gases, mesmo contendo impurezas. O *Rate Index* foi utilizado como parâmetro comparativo, confirmando o melhor desempenho de FePA e FeRN. Os resultados indicam que minérios naturais podem ser alternativas promissoras, de baixo custo, para processos de conversão energética com baixa emissão de carbono.

Palavras-chave: Transição energética, *Chemical Looping*, transportador de oxigênio, minério de ferro, reatividade redox.

ABSTRACT - This work investigates the application of natural iron ores as oxygen carriers (OCs) in Chemical Looping processes. Three samples, designated as FeRN, FeBA, and FePA, were characterized by XRD, XRF, and TPR to evaluate their crystalline phases, chemical composition, and reduction profiles, respectively. Redox reactivity tests were performed using a thermogravimetric analyzer, with CH₄ and H₂ as reducing gases and synthetic air as the oxidant. The results showed that all OCs underwent complete regeneration and remained stable throughout the redox cycles. The FePA sample exhibited the highest oxygen transport capacity (Roc = 5.16%), while FeRN demonstrated high solid conversion and reaction kinetics with both gases, despite the presence of impurities. The Rate Index was used as a comparative parameter, confirming the superior performance of FePA and FeRN. These findings suggest that natural ores, even with complex compositions, can be promising and cost-effective alternatives for low-carbon energy conversion processes.

Keywords: Energy transition, *Chemical Looping*, oxygen carrier, iron ores, redox reactivity.

Introdução

Os processos de recirculação química, conhecidos como *Chemical Looping* (CL), têm se destacado como uma alternativa promissora para a redução dos custos e da penalidade energética associada à separação e captura de CO₂. Essa tecnologia inovadora possibilita a produção simultânea de energia ou gás de síntese (H₂ e CO) e a separação do dióxido de carbono em uma única etapa. As tecnologias de CL permitem o uso de combustíveis fósseis de forma mais limpa, configurando-se como uma solução estratégica para a transição energética, até que fontes renováveis estejam plenamente consolidadas em escala e maturidade tecnológica.

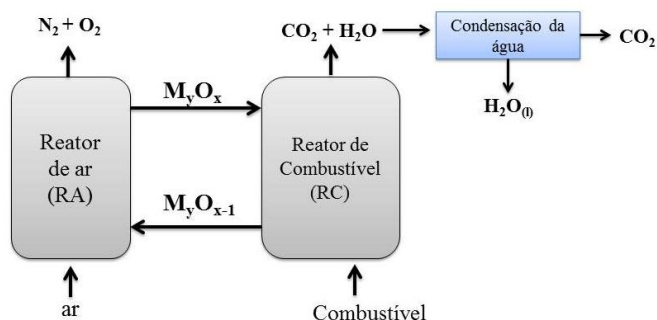
A versatilidade do *Chemical Looping* permite a utilização de combustíveis gasosos, líquidos ou sólidos, em processos de combustão, gaseificação ou reforma, com

geração de gás de síntese, calor ou energia [1,2]. O princípio CL baseia-se na transferência de oxigênio do ar para o combustível por meio de um transportador de oxigênio (TO), em sistemas de reatores interconectados, conforme ilustrado na Figura 1 [3], evitando o contato direto entre o combustível e o ar e, consequentemente, eliminando a necessidade das etapas convencionais de separação do CO₂ nos processos de captura e armazenamento de carbono [4].

O TO desempenha um papel fundamental no processo, atuando como intermediário químico para transferir indiretamente oxigênio puro do ar para os combustíveis por meio de reações redox, como também para melhorar a qualidade dos produtos e transportar calor entre os reatores [5]. Idealmente, esses materiais devem apresentar elevada capacidade de transporte de oxigênio, seletividade para o produto desejável, alta reatividade redox, estabilidade

térmica, propriedades adequadas de fluidização, resistência ao atrito e à sinterização, baixa tendência à formação de coque, segurança ambiental e viabilidade econômica [1,3,6,7].

Figura 1. Desenho esquemático do processo de *Chemical Looping*.



Nesse contexto, o uso de minérios como TOs tem atraído crescente interesse da comunidade científica. Os óxidos presentes nesses materiais muitas vezes exibem propriedades comparáveis ou superiores às dos materiais sintéticos, podendo atuar como fase ativa redox e/ou suporte natural, contribuindo para a estabilidade e o desempenho do sistema [2,6,8].

Particular atenção é dada aos minérios de ferro, amplamente disponíveis, de baixo custo, não tóxicos e com elevado potencial de aplicação. Entre eles, a hematita (Fe_2O_3) destaca-se por apresentar excelente capacidade de transporte de oxigênio, alta estabilidade térmica, resistência à formação de coque e à sulfatização, além de propriedades físico-químicas adequadas para operação em leitos fluidizados [5,8–13]. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo investigar a reatividade redox de diferentes minérios de ferro visando sua aplicação como TOs em processos de *Chemical Looping*.

Experimental

Materiais e métodos.

Três amostras distintas de minério de ferro foram selecionadas para avaliação como TO, provenientes dos estados do Rio Grande do Norte, Bahia e Pará, e denominadas, respectivamente, como FeRN, FeBA e FePA. As amostras foram submetidas a moagem e, em seguida, peneiradas para obtenção de partículas com tamanho na faixa de 100 a 300 μm , considerada ideal para sistemas fluidizados de *Chemical Looping*.

A composição química dos materiais foi determinada por Fluorescência de Raios X (FRX), utilizando o equipamento Rayny 720 (Shimadzu), com ânodo de ródio (Rh), tensão de 50 kV e detector de estado sólido Si/Li.

As fases cristalinas foram identificadas por Difração de Raios X (DRX), empregando um difratômetro Shimadzu XDR-7000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$), operando a

40 kV e 30 mA. As análises foram conduzidas na faixa de 2θ entre 10° e 90° , com velocidade de varredura de $1,0^\circ \text{ min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. A identificação das fases foi realizada com base nos padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). A análise de redução à temperatura programada (TPR) foi realizada em um sistema Autochem II (Micromeritics), com reator de quartzo em “U” e forno acoplado. Cerca de 100 mg de amostra foram aquecidos de temperatura ambiente até 800°C , à taxa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2/Ar (10/90%). O consumo de hidrogênio foi monitorado por detector de condutividade térmica (TCD).

Testes de reatividade redox.

A reatividade redox foi avaliada em uma termobalança adaptada, conforme descrito por Costa et al. (2018) [3]. Aproximadamente 50 mg de TO foram colocados em uma cesta de platina e submetidos a ciclos redox a 900°C , com aquecimento a $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo total de $25 \text{ L}_\text{N}\cdot\text{h}^{-1}$. As atmosferas redutora e oxidante foram alternadas conforme detalhado na Tabela 1, sendo o ar sintético o agente oxidante, e o vapor d’água introduzido via evaporador com controle de temperatura. O nitrogênio foi utilizado como gás de arraste.

Tabela 1. Descrição da composição gasosa nos experimentos de reatividade redox na termobalança.

Redução ^a	T _{evap} ^a	t _{max} ^b	Oxidante
5% H_2 + 40% H_2O	75 $^\circ\text{C}$	30 min	100% Ar
15% CH_4 + 20% H_2O	60 $^\circ\text{C}$	30 min	100% Ar
15% H_2 + 20% H_2O	60 $^\circ\text{C}$	30 min	100% Ar
Purga	T _{evap}	t _{purga} ^c	T _{reator} ($^\circ\text{C}$)
100% N_2	-----	2 min	900

T_{evap}^a: temperatura do evaporador. t_{max}^b: tempo máximo na redução ou oxidação. t_{purga}^c: tempo de purga.

Cada ciclo foi conduzido até estabilização da massa (tempo máximo de 30 min), e a variação de massa foi registrada pelo software LabWeight. A partir do último ciclo redox, foram calculados: capacidade de transporte de oxigênio (Roc), conversão de sólidos na redução (X_{red}) e oxidação (X_{oxi}), além do índice de taxa de reação (RI_{TGA}). O Roc foi calculado com base na Equação 1, utilizando a mistura redutora I (5% H_2 + 40% H_2O), para restringir a redução ao par redox $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, sendo m_o e m_r as massas totalmente oxidada e reduzida, respectivamente.

$$R_{\text{oc,exp}} = \frac{m_o - m_r}{m_o} \quad \text{Equação 1}$$

As conversões durante os segmentos de redução (X_{red}) e oxidação (X_{oxi}), representam o quanto o material forneceu de oxigênio e o quanto recuperou em relação à sua capacidade máxima (Roc), e são calculados de acordo com as Equações 2 e 3, respectivamente.

$$X_{red} = \frac{m_o - m}{m_o - m_r} = \frac{m_o - m}{R_{OC} m_o} \quad \text{Equação 2}$$

$$X_{oxi} = \frac{m - m_r}{m_o - m_r} = \frac{m - m_r}{R_{OC} m_o} \quad \text{Equação 3}$$

Por fim, o *Rate Index* (RI) [% . min⁻¹] é um parâmetro que permite a comparação da reatividade entre diferentes materiais e é calculado segundo a Equação 4. Considera a capacidade que o TO tem de transferir oxigênio (R_{OC}) e quão rápido ele é capaz de fornecer esse oxigênio, característica representada pela inclinação da reta (dx/dt) de conversão em função do tempo, no primeiro minuto de experimento.

$$RI_{TGA} = 100 * 60 * R_{OC} * \frac{p_{ref}}{p_{TGA}} * \frac{dx}{dt} \quad \text{Equação 4}$$

onde P_{ref} é a pressão de referência, assumida como 0,15 atm na etapa de redução e 0,1 atm na de oxidação, e P_{TGA} corresponde à pressão parcial do gás redutor nos experimentos realizados em termobalança.

Resultados e Discussão

Caracterização dos transportadores de oxigênio

As fases cristalinas das três amostras de minério de ferro in natura (FeRN, FePA e FeBA), destinadas à aplicação como TO em reações redox, foram analisadas por DRX. As respectivas identificações das fases estão compilados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros das fases cristalinas encontradas nas amostras de minérios de ferro.

TO	Fase Cristalina	Carta JPCDS	Tipo de Célula
FeRN	Fe ₂ O ₃	01-089-0598	Trigonal
	Fe ₃ O ₄	01-089-0950	Cúbica
	SiO ₂	01-089-8936	Trigonal
FePA	Fe ₂ O ₃	01-089-0598	Trigonal
	Fe ₃ O ₄	01-089-6466	Ortorrômbica
	FeO	01-079-2179	Cúbica
FeBA	Fe ₂ O ₃	01-072-0469	Trigonal

Todas as amostras de minérios de ferro evidenciam a hematita (Fe₂O₃) como fase ativa. Nos processos de recirculação química, durante a etapa de redução, o óxido de ferro pode assumir diferentes estados de oxidação (Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe) que contribuirá com a transferência de oxigênio para a combustão do combustível, ou seja, a perda de massa durante a reação de redução, equiparar-se-á a capacidade de transporte de oxigênio dos TOs. Restringir termodinamicamente a redução da hematita para magnetita (Fe₂O₃ → Fe₃O₄) é relevante para o processo *Chemical Looping Combustion* (CLC), pois leva à combustão completa e obtém-se o CO₂ mais puro. No entanto, alcançar os estados de oxidação wustita (FeO) e ferro metálico (Fe⁰)

é interessante para processos *Chemical Looping Reforming* (CLR) e *Chemical Looping Gasification* (CLG), pois essa redução leva à combustão incompleta e, portanto, o aumento da concentração de CO e H₂ [16,17]. As amostras FeRN e FePA também apresentaram magnetita (Fe₃O₄) como fase ativa, além da presença de wustita (FeO) na FePA. Esses minérios, contendo óxidos de ferro em diferentes estados de oxidação (Fe³⁺, Fe^{8/3+}, Fe²⁺), são completamente oxidados a hematita (Fe₂O₃) durante a etapa inicial dos testes de reatividade, condição que define a fase ativa principal. A reatividade dessas amostras foi, portanto, avaliada com base no sistema redox Fe₂O₃/Fe₃O₄. A fase cristalina inerte, SiO₂, identificada na amostra FeRN, pode atuar como suporte para a fase ativa, promovendo maior estabilidade química ao longo de sucessivos ciclos redox, uma característica comum em materiais naturais [18].

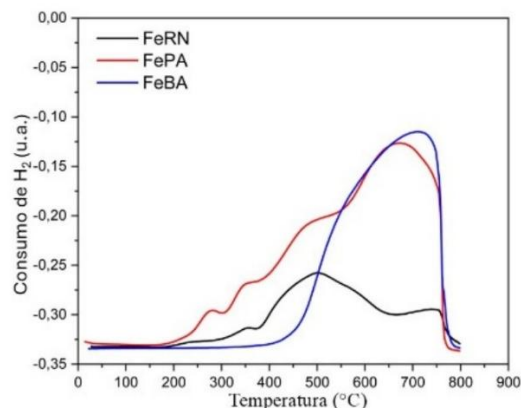
As composições químicas determinadas por FRX para os TOs estão apresentadas na Tabela 3. Observa-se que todos os materiais têm Fe₂O₃ como fase ativa, além de óxidos inertes como SiO₂ e Al₂O₃ que atuam como suportes e aditivos, conferindo maior estabilidade química ao longo de ciclos redox sucessivos [2].

Tabela 3. Composição química das amostras de minérios de ferro.

TO	Composição Química (%)					
	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Outros
FeRN	52,96	27,98	12,32	0,54	0,47	5,72
FePA	99,79	NI	NI	0,20	NI	NI
FeBA	91,25	3,75	NI	0,32	3,87	0,90

Os perfis de redução dos TOs obtidos por meio da técnica TPR, são apresentados na Figura 2.

Figura 2. Perfis de temperatura programada de redução (TPR) dos transportadores de oxigênio.



Em condições reacionais similares, a literatura descreve que a hematita (Fe₂O₃) apresenta três picos de redução característicos: o primeiro, em torno de 495 °C, corresponde

à redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 (magnetita); o segundo, por volta de 660°C , refere-se à conversão de Fe_3O_4 em FeO (wustita); e o terceiro está associado à redução final de FeO para Fe^0 [13,19]. É importante destacar que os estágios de redução da hematita podem ocorrer de forma única ou em múltiplas etapas, dependendo do equilíbrio termodinâmico entre os óxidos de ferro [19,20]. Além disso, fatores como tamanho de partícula, composição química e grau de cristalinidade influenciam diretamente o comportamento redox dos materiais, podendo alterar as faixas de temperatura e os perfis de redução em relação aos padrões descritos na literatura [19].

Conforme observado nos resultados de DRX, a amostra FePA *in natura* apresenta óxidos de ferro em diferentes estados de oxidação (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{0}), refletindo-se em perfis de TPR com três bandas de redução sobrepostas, conforme reportado na literatura. Destaca-se, contudo, uma maior intensidade na região correspondente à redução da magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$), atribuída à presença expressiva de Fe_3O_4 em sua estrutura cristalina, que contribui diretamente nas reações redox. A amostra FeRN apresentou comportamento semelhante ao FePA, com três eventos de redução consecutivos. Por outro lado, a amostra FeBA, cuja única fase ativa identificada é a hematita (Fe_2O_3), apresentou um perfil de redução com apenas um evento, correspondente à conversão direta de Fe_2O_3 para Fe^0 — resultado coerente com o observado por Nascimento et al. (2022) [20]. Adicionalmente, em todas as amostras foi identificado um ombro de redução em baixas temperaturas, atribuído à redução superficial da hematita para magnetita [21], fenômeno favorecido pela maior acessibilidade da superfície ao gás redutor (H_2).

A Tabela 3 apresenta as faixas de temperatura correspondentes a cada evento de redução para os minérios avaliados. As variações observadas entre as amostras são atribuídas, principalmente, às diferenças na cristalinidade, composição química e resistência física das partículas.

Tabela 3. Faixas de temperatura para cada evento de redução para os minérios de ferro obtidos a partir dos resultados de TPR.

Evento	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{FeO}$	$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$
	4		
FeRN	305-547 °C	547-660 °C	> 660 °C
FePA	222-370 (°C)	370-555 (°C)	> 555(°C)
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^0$		
FeBA	391-789 °C		

Os consumos totais de H_2 , expressos em cm^3 de H_2 por grama de TO, para as amostras FeRN, FePA e FeBA foram, respectivamente, 167,56; 471,53 e 399,57. Considerando que maiores consumos de hidrogênio estão associados a uma maior extensão de redução, espera-se, consequentemente, valores mais elevados de capacidade de

transporte de oxigênio (Roc) para os materiais com maior consumo de H_2 .

Testes de reatividade redox.

A principal fase ativa dos TOs avaliados é a hematita (Fe_2O_3). Dessa forma, as variações de massa observadas nos termogramas durante os ciclos redox refletem as diferentes etapas de redução e posterior oxidação dessa fase, que podem ocorrer de forma parcial ou total. O valor de Roc teórico para redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 é de 3,3%. Com base nesse valor e por meio de cálculos estequiométricos, é possível estimar a fração de fase ativa presente nos materiais e, a partir da Equação 1, determinar sua capacidade efetiva de transporte de oxigênio, bem como as conversões de sólidos obtidas durante os ciclos redox (Equações 2 e 3). A Tabela 4 apresenta os valores teóricos e experimentais de Roc para os TOs avaliados.

Tabela 4. Capacidade de transporte de oxigênio (Rco) teórico e experimental dos transportadores de oxigênio.

Amostra	Roc ^a (%)	Roc ^b (%)
FeRN	1,82	1,52
FePA	3,34	5,16
FeBA	3,07	3,45

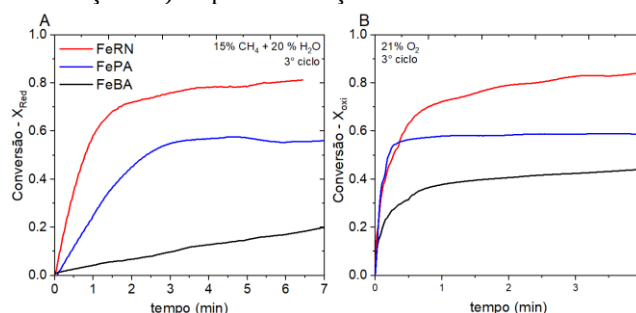
^aRoc com base na composição química por FRX.

^bRoc experimentalmente com 5% H_2 + 40% H_2O + 55% N_2 .

De acordo com a Tabela 4, o valor experimental de Roc para a amostra FeRN foi de 1,52%, ligeiramente inferior ao valor teórico. Por outro lado, as amostras FePA e FeBA apresentaram Roc de 5,16% e 3,45%, respectivamente — ambos superiores ao limite teórico associado à transição $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (3,3%). Esses resultados indicam que os TOs FePA e FeBA sofreram reduções além do previsto pelas condições termodinâmicas impostas, comportamento semelhante ao observado por Nascimento et al. (2024) [19].

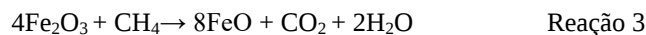
A Figura 3 apresenta as curvas de conversão dos TOs durante as etapas de redução (X_{red}) e oxidação (X_{oxi}), obtidas a partir da variação de massa registrada nos ciclos redox.

Figura 3. Reatividade dos TOs com CH_4 a 900°C : a) etapa de redução e b) etapa de oxidação.



As variações de massa registradas nos termogramas (Figura 3) correspondem às transformações sucessivas dos TOs segundo o processo redox $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ durante a etapa de redução com metano (Reações 1 a 3),

seguido pelas reações inversas na etapa de oxidação (Reações 4 e 5).



De acordo com a Figura 3, a amostra FeRN apresentou conversão máxima de aproximadamente 80% no terceiro ciclo redox, além das maiores taxas de transferência de oxigênio, evidenciadas pela maior inclinação da curva de conversão em função do tempo. Apesar de seu baixo teor de ferro e da presença de impurezas como sílica e alumina (Tabela 3), a amostra demonstrou elevada conversão de sólidos e boas taxas reacionais, o que indica seu potencial para aplicações industriais.

A amostra FePA, por sua vez, apresentou a maior capacidade experimental de transporte de oxigênio entre os materiais avaliados, atribuída à presença de misturas de óxidos de ferro em diferentes estados de oxidação. No entanto, sua baixa conversão de sólidos com metano sugere que o material ainda se encontra em processo de ativação e não atingiu estabilidade reacional. Espera-se que, com ciclos redox sucessivos, sua conversão de sólidos aumente, tornando a amostra promissora para estudos adicionais. Resultado semelhante foi reportado por Mendiara et al. (2019), ao observarem ganho de reatividade ao longo de múltiplos ciclos com minério de ferro de Tierga (Espanha), influenciado pela temperatura operacional e pelo processo de ativação progressiva das partículas [22].

Apesar da alta cristalinidade e da elevada capacidade de transporte de oxigênio, a amostra FeBA apresentou baixa conversão de sólidos e taxas reacionais lentas na etapa de redução com CH_4 , motivo pelo qual foi descartada para testes com hidrogênio.

Além disso, os valores de X_{oxi} indicam que todos os TOs avaliados foram completamente regenerados durante a etapa de oxidação, uma vez que as conversões obtidas foram semelhantes às observadas na etapa de redução, em todos os experimentos realizados.

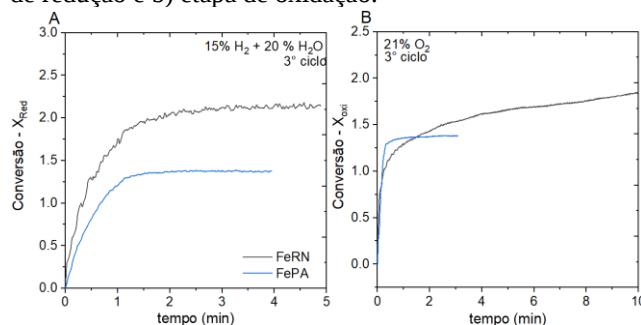
Para facilitar a comparação da reatividade dos TOs com CH_4 , foi calculado o parâmetro *Rate Index* (RI [$\% \cdot \text{min}^{-1}$]), conforme a Equação 5. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5. A partir dos dados da Tabela 5, observa-se que todos os TOs apresentaram cinética de oxidação significativamente mais rápida do que a cinética de redução, evidenciada pelos valores de RI na etapa de oxidação consideravelmente mais elevados. Essa regeneração mais rápida pode estar associada à limitação da redução até a formação de Fe_3O_4 . Considerando que valores mais altos de RI indicam maior reatividade, os TOs FePA e FeRN (destacados em azul na Tabela 5) foram os que apresentaram melhor desempenho frente ao metano, sendo, portanto, selecionados para os testes adicionais de

reatividade com a mistura gasosa contendo 15% H_2 + 20% H_2O . Os resultados desses testes são apresentados na Figura 4.

Tabela 5. *Rate index* dos TOs nos experimentos com CH_4 .

Amostra	Reatividade 15% CH_4 + 20% H_2O			
	Redução		Oxidação	
	X_{red} (%)	RI_{CH_4} (%/min)	X_{oxi} (%)	RI_{O_2} (%/min)
FeRN	87	0,91	89	1,86
FePA	55	1,34	59	11,98
FeBA	41	0,12	47	2,97

Figura 4. Reatividade dos TOs com H_2 a 900°C: a) etapa de redução e b) etapa de oxidação.



Na Figura 4, observa-se que, no terceiro ciclo redox com H_2 , FePA e FeRN apresentaram conversões de sólidos superiores a 100% ($X_{\text{red}} > 1$). Esse comportamento indica que, além da redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 , houve continuidade da reação com a conversão subsequente de Fe_3O_4 em FeO . Em outras palavras, durante os três ciclos redox com H_2 , foi alcançada a conversão total da hematita para magnetita, seguida por uma redução adicional, ainda que em menor intensidade, para FeO . Esse resultado se deve à rápida taxa de conversão do Fe_2O_3 para Fe_3O_4 , enquanto a etapa posterior, de Fe_3O_4 para FeO , ocorre a uma velocidade reacional mais lenta. Essa diferença é atribuída ao fato de que o primeiro estágio da redução é predominantemente controlado por difusão do gás reagente na camada externa da partícula, enquanto o segundo é limitado por reações químicas heterogêneas na fase interna do sólido [23].

Na etapa de oxidação, observou-se que, as conversões (X_{oxi}) foram equivalentes às da etapa de redução em um curto intervalo de tempo, indicando recuperação total da massa e, portanto, regeneração completa dos materiais. O aspecto mais relevante, no entanto, é que, diferentemente do relatado na literatura, mesmo com a formação de FeO durante a redução, os materiais demonstraram regeneração completa e estabilidade ao longo dos três ciclos redox consecutivos, evidenciando bom desempenho sob condições reacionais severas.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que os minérios de ferro naturais avaliados apresentam potencial promissor como TOs em processos de *Chemical Looping*. Todas as amostras testadas mostraram regeneração completa e estabilidade ao longo de ciclos redox consecutivos, mesmo sob diferentes atmosferas redutoras (CH_4 e H_2). A amostra FePA destacou-se pela maior capacidade de transporte de oxigênio ($\text{Roc} = 5,16\%$), enquanto a FeRN apresentou excelente desempenho cinético e conversão de sólidos, mesmo contendo impurezas como sílica e alumina.

A análise do *Rate Index* reforçou o melhor desempenho de FePA e FeRN, que foram selecionadas para ensaios adicionais com H_2 , confirmando sua elevada reatividade. Os resultados indicam que a utilização de minérios naturais, além de tecnicamente viável, pode representar uma rota economicamente atrativa e ambientalmente favorável para processos de conversão energética com baixa emissão de carbono. Estudos futuros devem focar no comportamento de longo prazo desses materiais, bem como na sua aplicabilidade em sistemas em escala piloto.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio técnico e financeiro da Petrogal Brasil S.A. (Joint Venture Galp - Sinopec), a Agência de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - Processo n.º 407862/2022-6, 408133/2022-8 e 303275/2023-5).

Referências

- [1] J. Adánez et al, *Proce of the Comb Insti* 37 (2019) 4303–4317. doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.002.
- [2] S. Daneshmand-Jahromi et al, *Fuel* 341 (2023) 127626. doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127626.
- [3] T.R. Costa et al, *Fuel Proc Techn* 178 (2018) 236–250. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.019.
- [4] J. Adanez et al, *Prog En Comb Sci* 38 (2012) 215–282. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001.
- [5] N.M. Nguyen et al, *Applied Sciences* 11 (2021) 7069. https://doi.org/10.3390/app11157069.
- [6] M. Matzen et al, *Int J of Green Gas Control* 65 (2017) 1–14. doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.08.008.
- [7] L. Liu et al, *Int J of Green Gas Control* 90 (2019) 102792. doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102792.
- [8] A. Goel et al, *Ene Convers Manag* 268 (2022) 116020. doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116020.
- [9] H. Ge et al, *Chem Eng Journal* 286 (2016) 174–183. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.092.
- [10] Q. Guo et al, *Ind Eng Chem Res* 53 (2014) 78–86. https://doi.org/10.1021/ie401568x.
- [11] Z. Huang et al, *Biore Technol* 140 (2013) 138–145. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.055.
- [12] Z. Huang et al, *J Therm Anal Calorim* 116 (2014) 1315–1324. doi.org/10.1007/s10973-013-3630-1.
- [13] X. Wang et al, *Thermochim Acta* 670 (2018) 114–122. https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.017.
- [14] J. Adanez et al, *Prog En Comb Sci* 38 (2012) 215–282. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001.
- [15] F. García-Labiano et al, *Chem Eng Sci* 60 (2005) 851–862. doi.org/10.1016/j.ces.2004.09.049.
- [16] J. Adánez et al, *Prog Ener Combust Sci* 65 (2018) 6–66. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.005.
- [17] T. Mendiara et al, *Appl Energy* 232 (2018) 657–684. doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.201.
- [18] J. Adanez et al, *Ene Combust Sci* 38 (2012) 215–282. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001.
- [19] R.A. B. Nascimento et al, *En & Fuels* 38 (2024) 8168–8186. doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00558.
- [20] R.A. B. Nascimento, *Ind Eng Chem Res* 61 (2022) 2469–2482. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03763.
- [21] P.A. Chernavskii et al, *Thermoch Acta* 694 (2020) 178796. https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178796.
- [22] T. Mendiara et al, *Che Engineering Jo* 359 (2019) 37–46. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.022.