

DESENVOLVIMENTO DE ANODO PARA CONVERSÃO ELETROQUÍMICA DE  
METANO EM HIDROCARBONETOS  $C_2$  PARA UTILIZAÇÃO EM PILHAS A  
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Cristiane Abrantes da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Rio de Janeiro  
Março de 2015

DESENVOLVIMENTO DE ANODO PARA CONVERSÃO ELETROQUÍMICA DE  
METANO EM HIDROCARBONETOS C<sub>2</sub> PARA UTILIZAÇÃO EM PILHAS A  
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Cristiane Abrantes da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda, D.Sc.

---

Prof. Herval Ramos Paes Júnior, D.Sc.

---

Dr<sup>a</sup>. Selma Aparecida Venâncio, D.Sc.

---

Prof.<sup>a</sup> Paula Mendes Jardim, D.Sc.

---

Prof.<sup>a</sup> Ana Maria Rocco, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2015

Silva, Cristiane Abrantes da

Desenvolvimento de Anodo para Conversão Eletroquímica de Metano em Hidrocarbonetos  $C_2$  para Utilização em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido / Cristiane Abrantes da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XXII, 168 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Tese (Doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 154-168.

1. Utilização Direta de Metano. 2. PaCOS. 3. Conversão de Metano a Hidrocarbonetos  $C_2$ . I. Miranda, Paulo Emílio Valadão de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## DEDICATÓRIA

À minha mãe,  
que no decorrer de sua vida ensinou-me  
que lutar com dignidade e respeito  
é uma honra que nos cabe disputar,  
e que dificuldades e frustrações que encontramos na vida,  
quando superados, se transformam em aquisições para o Espírito.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Deus, por tudo o que me proporciona, pela força que me dá para enfrentar os desafios, sempre me guiando e amparando.

Ao professor Paulo Emílio Valadão de Miranda pela oportunidade, confiança, paciência, estímulo e conselhos fornecidos, configurando uma oportunidade fundamental para o desenvolvimento e concretização desta tese.

A toda equipe do Laboratório de Hidrogênio, os quais compartilharam comigo as dificuldades, os desafios e vitórias com muito carinho, companheirismo e apoio, sempre tornando a rotina do laboratório mais agradável. Agradecimento muito especial a Tatiane Melo Revoredo, Alessandro Castro, Bernardo Sarruf, Nicole Villalva, Patty Oliveira, Selma Venâncio, Fábio Garcia, Fábio Ferreira, George Gomes e Alzimar Fernandes. Dentre este grupo, cabe-me um agradecimento, em particular, à equipe técnica, graças a sua persistência e a sua competência, este trabalho sobreviveu aos seus momentos mais críticos. Muito obrigada a todos!

Aos novos amigos do Laboratório Brasileiro de Controle de Dopagem, em especial a equipe da TIX, que me incentivaram, torceram e apoiaram nos momentos finais desta tese.

Aos amigos que sentiram a minha falta quando não pude estar com eles.

Aos órgãos financiadores CNPq, BNDES e Oxitenio que me proporcionaram os recursos necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos do NUCAT pela realização das análises de TPR.

A Leonice Coelho e ao DQI/IQ/UFRJ pelos espectros de FT-IR.

A equipe da Divisão de Química e Materiais Nucleares do IEN, em especial José Luiz Mantovano pela realização das análises de fluorescência de raios X.

A Antonieta Middea do CETEM pela colaboração nas análises de picnometria de gás He e análise térmica (ATG e ATD).

Ao CEPEL pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro, em especial ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela oportunidade concedida para realização desta tese e por terem disponibilizado a infra-estrutura necessária ao desenvolvimento deste trabalho.

Meu sincero agradecimento aos membros da banca examinadora: Dra. Ana Maria Rocco (UFRJ - EQ), Dr. Herval Ramos Paes Júnior (UENF- Campos), Dra. Selma Aparecida Venâncio (Laboratório de Hidrogênio - UFRJ) e Dra. Paula Mendes Jardim (UFRJ - PEMM), pelo tempo despendido na leitura da tese e pelas contribuições na melhoria deste trabalho.

Agradeço não apenas este trabalho, mas todas as minhas conquistas pessoais e profissionais são dedicadas a toda a minha família, em especial aos meus pais, Solange e Valdomiro, e à minha irmã, Luciene, que em nenhum momento deixaram de me apoiar e se orgulhar de mim. Amo todos vocês!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE ANODO PARA CONVERSÃO ELETROQUÍMICA DE METANO EM HIDROCARBONETOS C<sub>2</sub> PARA UTILIZAÇÃO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Cristiane Abrantes da Silva

Março/2015

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Nesta tese foram desenvolvidos e caracterizados eletrocatalisadores com estrutura perovskita constituídos de aluminatos de lantânio intrínseco e parcialmente dopados com os íons metálicos Sr e/ou Mn, visando suas aplicações como anodo de reatores tipo PaCOS (Pilha a Combustível de Óxido Sólido) alimentados diretamente com metano. Além das vantagens inerentes à tecnologia das pilhas a combustível, o sistema estudado apresenta-se como uma rota de produção inovadora que abre uma perspectiva para as indústrias químicas uma vez que os dispositivos desenvolvidos são capazes de promover a conversão eletroquímica de metano em hidrocarbonetos C<sub>2</sub> de forma seletiva e gerar energia elétrica e calor.

As PaCOS unitárias foram avaliadas quanto ao desempenho eletroquímico e sua seletividade para a conversão eletroquímica do metano em hidrocarbonetos C<sub>2</sub>. A pilha a combustível composta pelo anodo de aluminato de lantânio dopado com Sr e Mn apresentou os melhores resultados. As densidades de corrente e de potência máximas para a PaCOS com anodo La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Al<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> foram 216,36 mA/cm<sup>2</sup> e 69,02 mW/cm<sup>2</sup>, respectivamente. E a máxima taxa de conversão do CH<sub>4</sub> e seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> obtidos foram 5,7% e 90,7%, respectivamente. Ambos os anodos desenvolvidos mostraram resistência à deposição de carbono.

Os resultados obtidos atestaram o funcionamento eletroquímico projetado e os valores significativos de conversão de metano e seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> mostraram real possibilidade de utilização industrial da nova tecnologia desenvolvida.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF ANODE FOR ELECTROCHEMICAL CONVERSION OF  
METHANE INTO C<sub>2</sub> HYDROCARBONS FOR UTILIZATION IN SOLID OXIDE FUEL  
CELL

Cristiane Abrantes da Silva

March/2015

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The present work unveils the development and characterization of electrocatalysts with a perovskite structure of intrinsic and Sr or/and Mn metal-ions partially doped lanthanum aluminate with the objective to produce solid oxide fuel cell's multifunctional anodes for the direct utilization of methane as fuel. In addition to the advantages inherent to fuel cells technology, the device studied presents itself as an innovative production route that opens prospects for the chemical industry since the system developed is able to promote the selective electrochemical conversion of methane into C<sub>2</sub> hydrocarbons and also generate electrical energy and heat.

The electrochemical performances of the single cells were evaluated as well as their selectivity for the electrochemical conversion of methane into C<sub>2</sub> hydrocarbons. Among four different options, the anode composed of Sr and Mn doped lanthanum aluminate showed superior performance. The maximum power and current densities obtained for cells using La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Al<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> as anode were 216.36 mA/cm<sup>2</sup> e 69.02 mW/cm<sup>2</sup>, respectively. The maximum CH<sub>4</sub> conversion rate and C<sub>2</sub> hydrocarbons selectivity obtained were 5.7% and 90.7%, respectively. The anodes herein developed present high resistance to carbon deposition.

The results obtained have proved suitable performance for the electrochemical operation intended. The significant values of methane conversion rate and selectivity for C<sub>2</sub> hydrocarbon showed real possibility for the industrial use of the new technology developed.

## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>xii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>xix</b>
<b>ACRÔNIMOS, ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDA.....</b>	<b>xxi</b>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo .....	4
<b>CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>6</b>
2.1. Matriz Energética Brasileira .....	6
2.1.1. Metano .....	8
2.2. Acoplamento Oxidativo do Metano (AOM) .....	12
2.2.1. Catálise x Eletrocatalise .....	13
2.2.2. Mecanismo Reacional .....	15
2.2.2.1. Acoplamento Oxidativo Catalítico do Metano (AOCM) .....	15
2.2.2.2. Acoplamento Oxidativo Eletrocatalítico do Metano (AOEM) .....	17
2.2.2.3. Espécies Ativas .....	20
2.2.3. Reatores .....	22
2.2.4. Parâmetros que Afetam a Reação de AOM .....	25
2.3. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido .....	29
2.3.1. Modos de Operação da PaCOS .....	32
2.3.2 Componentes da PaCOS .....	34
2.3.2.1. Eletrólito .....	35
2.3.2.2. Catodo .....	37
2.3.2.3. Anodo .....	38
2.3.2.3.1. Limitações do Anodo Convencional .....	40
2.3.2.3.2. Anodo para Acoplamento Oxidativo Eletroquímico do Metano .....	42
	ix

<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>49</b>
3.1. Procedimento Experimental .....	49
3.1.1. Síntese do Pó Cerâmico pelo Método Pechini .....	49
3.1.2. Produção da PaCOS Unitária .....	54
3.1.3. Produção da Suspensão Anódica .....	55
3.1.4. Eletrólito .....	56
3.1.5. Processo de Deposição por Serigrafia .....	57
3.2. Técnicas de Caracterizações .....	60
3.2.1. Difração de Raios X (DRX) e Refinamento pelo Método de Rietveld .....	60
3.2.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-EDS) .....	62
3.2.3. Análise Térmica .....	62
3.2.4. Análise de Área Superficial Específica (BET) .....	64
3.2.5. Distribuição de Tamanho Médio de Partículas (DTMP) .....	65
3.2.6. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	66
3.2.7. Pícnometria por Gás Hélio .....	68
3.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	68
3.2.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	69
3.2.10. Medida de Condutividade Elétrica Total .....	70
3.2.11. Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes .....	73
3.2.12. Redução à Temperatura Programada (TPR) .....	73
3.2.13. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) .....	74
3.2.14. Teste de Desempenho Eletroquímico das PaCOS Unitárias .....	74
3.2.15. Análise Cromatográfica dos efluentes Anódico .....	76

<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS</b> .....	79
4.1. Caracterização dos Pós Eletrocatalisadores .....	79
4.1.1. Composição Química por FRX-EDS .....	79
4.1.2. Análise Térmica (ATG-ATD) .....	80
4.1.3. Análise das Fases Cristalinas por Difração de Raios X e Refinamento pelo Método de Ritveld .....	81
4.1.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	88
4.1.5. Área Superficial Específica e Distribuição de Tamanho de Partículas.....	90
4.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (MEV e MET) .....	93
4.1.7. Coeficiente de Expansão Térmica .....	97
4.1.8. Espectroscopia de Fotelétrons de Raios X (XPS) .....	98
4.1.9. Redução à Temperatura Programada (TPR-H <sub>2</sub> ) .....	102
4.1.10. Condutividade Elétrica Total .....	103
4.2. Estudo das Pilhas Unitárias .....	106
4.2.1. Estrutura Cristalina por Difração de Raios X .....	106
4.2.2. Análise Morfológica do Anodo .....	107
4.2.3. Teste de Desempenho Eletroquímico .....	112
4.2.4. Conversão de metano e seletividade a hidrocarbonetos C <sub>2</sub> .....	116
 <b>CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO</b> .....	 120
5.1. Caracterização dos Pós Eletrocatalisadores .....	120
5.2. Estudo das Pilhas Unitárias .....	134
 <b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES</b> .....	 150
 <b>CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES</b> .....	 153
 <b>CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS</b> .....	 154

## ÍNDICE DE FIGURA

<b>Figura 1:</b> Evolução da estrutura da oferta de energia no Brasil (a) 1970, (b) 2000, (c) 2013 e (d) prospecção para 2030 (adaptada da referência 18 e 19) .....	8
<b>Figura 2:</b> Processo de descarbonização [22] .....	10
<b>Figura 3:</b> Rotas diretas e indiretas de produção de compostos químicos a partir do metano (adaptada da referência 24) .....	11
<b>Figura 4:</b> Fluxograma com as 35 reações possíveis de ocorrer no processo de AOCM em fase gasosa, onde (+) são os reagentes, (-) são os produtos e (●) são os radicais livres (fluxograma baseado nas reações da referência 32).....	16
<b>Figura 5:</b> Fluxograma com as 13 reações catalíticas possíveis de ocorrer no processo de AOCM, onde (+) são os reagentes, (-) são os produtos, (●) são os radicais livres e (*) são os sítios ativos (fluxograma baseado nas reações da referência 31).....	17
<b>Figura 6:</b> Esquema ilustrativo de um reator de leito fixo (a), membrana porosa (b) e densa (c) (adaptada da referência 16).....	23
<b>Figura 7:</b> Esquema ilustrativo de um reator de membrana seletiva tipo PaCOS (adaptada da referencia 47) .....	25
<b>Figura 8:</b> Influência da temperatura sobre a variação da Energia Livre de Gibbs [50] .....	26
<b>Figura 9:</b> Esquema simplificado do funcionamento de uma PaCOS (adaptada da referência 53) .....	31
<b>Figura 10:</b> Esquema dos modos de operação da PaCOS: (a) reforma externa, (b) reforma interna indireta, (c) reforma direta e (d) utilização direta (adaptada das referências 54-56) .....	32

<b>Figura 11:</b> Diagrama esquemático de uma PaCOS e propriedades necessárias aos seus materiais [57] .....	34
<b>Figura 12:</b> Condutividade iônica dos materiais utilizados como eletrólito em função da temperatura (adaptada da referência 58) .....	36
<b>Figura 13:</b> Resistência à flexão de diferentes eletrólitos (adaptada da referência 59) .....	37
<b>Figura 14:</b> Representação esquemática da região de tripla fase (adaptada da referência 56) .....	39
<b>Figura 15:</b> Fotografias e micrografias eletrônicas de varredura do (a) anodo Ni-ZEI antes da operação e (b) após exposição ao etanol a 950°C por 1h [69] .....	41
<b>Figura 16:</b> Representação esquemática da estrutura cristalina da perovskita cúbica, $ABO_3$ [70] .....	43
<b>Figura 17:</b> (a) Estrutura perovskita ideal (cúbica $Pm\bar{3}$ ), (b) distorção romboédrica ( $R3c$ ) e (c) distorção ortorrômbica ( $Pnma$ ) (adaptada da referência 72) .....	44
<b>Figura 18:</b> Elementos químicos que podem ocupar o sítio A e B da estrutura perovskita (adaptada da referência 71) .....	45
<b>Figura 19:</b> Região de tripla fase em anodo (a) tipo cermet Ni-ZEI e (b) condutor iônico e eletrônico (adaptada da referência 77) .....	48
<b>Figura 20:</b> Fluxograma esquemático das etapas que compõem o desenvolvimento da tese proposta .....	49
<b>Figura 21:</b> Fluxograma esquemático do procedimento experimental empregado na síntese dos eletrocatalisadores pelo método de Pechini .....	51
<b>Figura 22:</b> Etapas da síntese do eletrocatalisador LAO pelo método Pechini .....	53
<b>Figura 23:</b> Etapas da síntese do eletrocatalisador LSAO pelo método Pechini .....	53
<b>Figura 24:</b> Etapas da síntese do eletrocatalisador LAMO pelo método Pechini .....	54

<b>Figura 25:</b> Etapas da síntese do eletrocatalisador LSAMO pelo método Pechini ..	54
<b>Figura 26:</b> Foto do moinho planetário de bolas da Retsch modelos (a) PM 100 e (b) PM 400 .....	56
<b>Figura 27:</b> Difratoograma de raios X do eletrólito Hionic™ da <i>Fuel Cell Materials</i> ...	56
<b>Figura 28:</b> Equipamentos de serigrafia da marca Aurel modelos (a) C8810 e (b) 900 .....	58
<b>Figura 29:</b> Condições de sinterização para os eletrocatalisadores (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO.....	58
<b>Figura 30:</b> Patamar de temperatura de calcinação da suspensão do catodo comercial (LSM) .....	59
<b>Figura 31:</b> Patamar de temperatura de calcinação da suspensão de ouro .....	59
<b>Figura 32:</b> Fotografias das etapas de produção da pilha botão LAO: (a) anodo, (b) catodo, (c) e (d) anodo e catodo com fio e rede de Au, respectivamente.....	60
<b>Figura 33:</b> Esquema ilustrativo da amostra utilizada para a medida de condutividade elétrica total pelo método quatro pontas .....	71
<b>Figura 34:</b> Bancada de teste de desempenho eletroquímico e cromatográfico .....	75
<b>Figura 35:</b> Esquema do reator de teste de desempenho eletroquímico das PaCOS unitárias (adaptada da referência 81) .....	76
<b>Figura 36:</b> Curvas de ATG, DTG e ATD dos pós eletrocatalisadores (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO após tratamento térmico a 350 °C .....	81
<b>Figura 37:</b> Difratoogramas de raios X do eletrocatalisador LAO calcinado a 600, 650, 700, 750, 800, 850 e 900 °C .....	82
<b>Figura 38:</b> Difratoogramas de raios X do eletrocatalisador LSAO calcinado a 600, 650, 700, 750, 800, 850 e 900 °C .....	83

<b>Figura 39:</b> Difractogramas de raios X do eletrocatalisador LAMO calcinado a 600, 650, 700, 750, 800, 850 e 900 °C .....	83
<b>Figura 40:</b> Difractogramas de raios X do eletrocatalisador LSAMO calcinado a 600, 650, 700, 750, 800, 850 e 900 °C .....	84
<b>Figura 41:</b> Evolução do tamanho médio de cristalito em função da temperatura de calcinação para os eletrocatalisadores estudados.....	85
<b>Figura 42:</b> Padrão de difração calculado e observado para os pós cerâmicos calcinados a 900°C por 6h .....	86
<b>Figura 43:</b> Imagem tridimensional da célula unitária cúbica ilustrando as posições dos íons .....	87
<b>Figura 44:</b> Imagem tridimensional da célula unitária trigonal ilustrando as posições dos íons .....	87
<b>Figura 45:</b> Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO calcinadas em diferentes temperaturas.....	89
<b>Figura 46:</b> Curvas de distribuição granulométrica dos pós eletrocatalisadores (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO .....	92
<b>Figure 47:</b> Histogramas de distribuição de tamanho de partícula obtidas pelo equipamento Horiba .....	93
<b>Figura 48:</b> Fotomicrografias (MEV) dos pós eletrocatalisadores (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO .....	94
<b>Figura 49:</b> Espectros obtidos por EDS das amostras (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO .....	95
<b>Figura 50:</b> Micrografia eletrônica de transmissão para as amostras (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO (barra de escala de 50 nm) .....	96

<b>Figura 51:</b> Espectro XPS (a) e decomposição dos picos (b) O 1s, (c) C 1s e (d) Mn 2p para a amostra LAMO .....	99
<b>Figura 52:</b> Espectro XPS (a) e decomposição dos picos (b) O 1s, (c) C 1s e (d) Mn 2p para a amostra LSAMO .....	100
<b>Figure 53:</b> Perfis de TPR das amostras LAMO e LSAMO .....	102
<b>Figura 54:</b> Microscopia eletrônica de varredura das superfícies polidas e atacadas termicamente das pastilhas (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO .....	105
<b>Figura 55:</b> Difratoograma de raios X dos anodos após sinterização.....	106
<b>Figura 56:</b> Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal do anodo LAMO .....	108
<b>Figura 57:</b> Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal do catodo ....	109
<b>Figura 58:</b> Micrografia eletrônica de varredura do formador de poros (amido de milho) .....	109
<b>Figura 59:</b> Micrografia eletrônica de varredura do anodo LAO (a) da seção transversal e (b) superfície .....	110
<b>Figura 60:</b> Micrografia eletrônica de varredura do anodo LSAO (a) da seção transversal e (b) superfície .....	110
<b>Figura 61:</b> Micrografia eletrônica de varredura do anodo LAMO (a) da seção transversal e (b) superfície .....	110
<b>Figura 62:</b> Micrografia eletrônica de varredura do anodo LSAMO (a) da seção transversal e (b) superfície .....	111
<b>Figura 63:</b> Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEE / LAMO e LSM / ZEE / LSAMO operadas com 80 mL/min de H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> a 850 °C.....	113
<b>Figura 64:</b> Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEE / LAMO operada 5 mL/min de CH <sub>4</sub> e 10 mL/min O <sub>2</sub> , a 900, 950 e 975 °C .....	114

<b>Figura 65:</b> Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEE / LSAMO operada 5 mL/min de H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> , a 950 e 975 °C .....	114
<b>Figura 66:</b> Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEE / LSAMO operada 7,5 mL/min de CH <sub>4</sub> e 5 mL/min de O <sub>2</sub> , a 950 e 975 °C .....	115
<b>Figura 67:</b> Taxa de conversão a CH <sub>4</sub> e seletividade a hidrocarbonetos C <sub>2</sub> em função da corrente para as pilhas (a) LAMO e (b) LSAMO .....	118
<b>Figura 68:</b> Esquema da reação e etapas envolvidas no processo Pechini [95] .....	122
<b>Figura 69:</b> Ampliação dos difratogramas no intervalo de ângulo de 32,0° e 34,5°..	124
<b>Figura 70:</b> Representação esquemática das etapas de preparação para suspensão cerâmica (adaptada da referência 100) .....	128
<b>Figura 71:</b> Curva dilatométrica e coeficiente de expansão térmica dos materiais convencionais utilizados em PaCOS e dos eletrocatalisadores estudados .....	129
<b>Figura 72:</b> Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total e energia de ativação para os materiais estudados e dados da literatura .....	131
<b>Figura 73:</b> Difratogramas de raios X dos pós eletrocatalisadores após análise de TPR .....	134
<b>Figura 74:</b> Representação esquemática da zona de reação na interface anodo/eletrólito .....	135
<b>Figura 75:</b> Gráfico comparativo da taxa de conversão do CH <sub>4</sub> e seletividade a hidrocarbonetos C <sub>2</sub> para as pilhas LSM / ZEE / LAMO, LSM / ZEE / LSAMO e dados da literatura .....	138
<b>Figura 76:</b> Representação esquemática proposta da reação de AOEM .....	140
<b>Figura 77:</b> Representação esquemática proposta da reação de AOEM (adaptada da referência 114) .....	141

<b>Figura 78:</b> Esquema ilustrativo de um reator de membrana seletiva tipo PaCOS com reciclo .....	142
<b>Figura 79:</b> Foto do (a) grafite formado no interior do reator e (b) tubo de alumina após 336 h de operação .....	143
<b>Figura 80:</b> Micrografias eletrônicas de varredura com aumento de 3.000 X e EDS dos anodos (a) LAMO e (b) LSAMO após operação por aproximadamente 336h ..	144
<b>Figura 81:</b> Espectro de difração de raios X da pilha LSM / ZEE / LAMO após operação por 336 horas, com identificação de cada fase .....	145
<b>Figura 82:</b> Espectro de difração de raios X da pilha LSM / ZEE / LSAMO após operação por 336 horas, com identificação de cada fase.....	146

## ÍNDICE DE TABELA

<b>Tabela 1:</b> Características físico-químicas do metano [21] .....	9
<b>Tabela 2:</b> Composição química dos eletrocatalisadores estudados .....	50
<b>Tabela 3:</b> Reagentes, fórmulas, procedência e grau de pureza das substâncias utilizadas na síntese dos pós cerâmicos .....	52
<b>Tabela 4:</b> Precursores utilizados na produção da pilha unitária e procedência .....	55
<b>Tabela 5:</b> Principais técnicas de análises térmicas .....	63
<b>Tabela 6:</b> Atribuições das bandas de absorção em alguns espectros dos possíveis grupos envolvidos no presente trabalho .....	67
<b>Tabela 7:</b> Composição dos cilindros padrões utilizados na calibração do cromatógrafo .....	77
<b>Tabela 8:</b> Teor molar dos elementos químicos teórico e experimental para os pós eletrocatalisadores .....	79
<b>Tabela 9:</b> Parâmetro de rede, estrutura cristalina, densidade teórica e experimental, parâmetros de refinamento e volume da célula unitária para os eletrocatalisadores estudados .....	85
<b>Tabela 10:</b> Área superficial específica, diâmetro e tamanho médio de partícula ...	91
<b>Tabela 11:</b> Coeficiente de expansão térmica dos eletrocatalisadores estudados e de materiais convencionais utilizados em PaCOS .....	98
<b>Tabela 12:</b> Energias de ligação (eV) dos espectros do O 1s e C 1s para as amostras LAMO e LSAMO.....	101
<b>Tabela 13:</b> Energias de ligação (eV) do espectro Mn 2p para as amostras LAMO e LSAMO .....	102

<b>Tabela 14:</b> Condutividade elétrica total e energia de ativação dos materiais estudados .....	103
<b>Tabela 15:</b> Ciclo de sinterização dos anodos estudados .....	107
<b>Tabela 16:</b> Valores de conversão de CH <sub>4</sub> , seletividade a C <sub>2</sub> e rendimento em diferentes condições de operação para a pilha LSM / ZEE / LAMO .....	117
<b>Tabela 17:</b> Valores de conversão de CH <sub>4</sub> , seletividade a C <sub>2</sub> e rendimento em diferentes condições de operação para a pilha LSM / ZEE / LSAMO .....	119
<b>Tabela 18:</b> Raio iônico dos elementos, fator de tolerância e estrutura cristalina dos eletrocatalisadores estudados .....	125
<b>Tabela 19:</b> Percentagem das fases presentes nos anodos LAMO e LSAMO após operação por 336 horas e os resíduos do refinamento de Rietveld.....	147

## ACRÔNIMOS, ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDA

AFM	Microscopia de Força Atômica
ATD	Análise Térmica Diferencial
AOM	Acoplamento oxidativo do metano
AOEM	Acoplamento oxidativo eletrocatalítico do metano
AOCM	Acoplamento oxidativo catalítico do metano
BET	Isoterma de Branauer, Emmet e Teller
CET	Coeficiente de Expansão Térmica
CERMET	Material compósito formado por cerâmica e metal
C <sub>2</sub>	Hidrocarbonetos com dois átomos de carbonos
H <sub>3</sub> C•	Radical metil
H <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	Carbocátion ou cátion metila
H <sub>3</sub> C <sup>-</sup>	Carbânion ou ânion metila
DRX	Difratometria de raios X
ATD	Análise térmica diferencial
DTMP	Distribuição de Tamanho Médio de Partículas
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia
FID	Detector de Ionização por chama
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
ICSD	<i>International Crystal Structure Database</i>
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mpa	10 <sup>6</sup> Pa
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
<i>n</i>	Número de Elétrons Envolvidos na Reação

nm	nanômetro = $10^{-9}\text{m}$
PaC	Pilhas a Combustível
PaCOS	Pilha a combustível de óxido sólido
RTF	Região de tripla fase
TCD	Detector de condutividade térmica
ATG	Análise termogravimétrica
TMP	Tamanho médio de partícula
TPR	Redução a Temperatura Programada
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X
ZEI	Zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria
ZEE	Zircônia estabilizada com escândia
$\mu\text{m}$	Micrômetro = $10^{-6}\text{m}$
nm	Nanômetro = $10^{-9}\text{m}$

### INTRODUÇÃO

O modelo atual de produção de energia elétrica em todo o mundo depende principalmente de jazidas de combustíveis fósseis que esgota os recursos naturais e deterioram as condições ambientais, alterando todo o ecossistema. Estes combustíveis não são renováveis e seus beneficiamentos e usos geram contaminantes atmosféricos, como o dióxido de carbono, principal responsável pela ocorrência do efeito estufa, provocando alteração na temperatura média e aquecimento global [1, 2]. Além disso, existem fatores estratégicos e econômicos que devem ser considerados, pois grandes jazidas de petróleo estão concentradas em poucas regiões do mundo, em nações com problemas políticos e sociais, assim como os preços estão sujeitos a grandes instabilidades.

Dentro da perspectiva de geração de energia elétrica de forma mais sustentável, as pilhas a combustível (PaC) são vistas como uma tecnologia promissora de geração de energia para o futuro, com potencial para contribuir na solução de problemas fundamentais que vislumbram no setor energético mundial. Com a introdução do sistema descentralizado de geração de energia tem-se pela primeira vez na história da humanidade uma democratização das fontes de energia, que seguramente gerará mais progresso e menos tensões políticas.

Pilhas a combustível são dispositivos eletroquímicos que consistem, essencialmente, de dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito, onde o combustível e um agente oxidante reagem (intermediados pelo processo de condução iônica no eletrólito), convertendo diretamente a energia química do combustível em energias elétrica e térmica. Assim, pela forma que a conversão de energia se dá em tais dispositivos, estes estão livres das limitações do ciclo de Carnot

e podem exibir níveis de eficiência significativamente mais elevados que as formas de geração tradicionais, podendo atingir níveis de eficiência de até 85 % quando há aproveitamento do calor produzido para cogeração [3-5].

Dentre os vários tipos existentes, a pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS) tem despertado especial interesse e apresenta inúmeras vantagens também em relação a outros processos de geração de energia. As PaCOS operam em temperaturas elevadas (600 - 1000 °C) possibilitando assim alta taxa das reações, tanto química como eletroquímica, sem a utilização de catalisadores nobres, são resistentes aos contaminantes e oferecem possibilidade de projeto em ampla faixa de potência (desde miliwatts a megawatts) [6]. O combustível ideal para as pilhas a combustível é o hidrogênio, no entanto, a PaCOS tem flexibilidade para o uso de combustíveis diversos devido às altas temperaturas de operação, podendo utilizar diretamente hidrocarbonetos e álcoois, não sendo necessária a utilização de uma unidade de reforma externa se cuidados operacionais são tomados [7-9].

Neste contexto, gases ricos em metano estão adquirindo crescente importância podendo ser considerados uma alternativa economicamente atraente como fonte de energia verde, com impactos positivos tanto na economia como no ambiente [10]. Sua importância como principal fonte energética e química do século XXI resulta do aumento das descobertas de reservas mundiais de gás natural. Esta expectativa cresce à medida que há um esgotamento das reservas de óleo e torna-se evidente a influência dos efeitos de compostos derivados de petróleo sobre o meio ambiente [11].

O uso da tecnologia de reatores de membrana cerâmica baseada nas pilhas a combustível de óxido sólido para conversão eletroquímica do metano em hidrocarbonetos  $C_2$  apresenta-se como uma abordagem moderna e inovadora, através da qual a cogeração de produtos químicos e energia ampliam o uso de gases ricos em metano como combustível, tais como gás natural e biogases [12, 13].

Além das vantagens inerentes à tecnologia das pilhas a combustível, reatores tipo PaCOS alimentados diretamente com metano poderão ser utilizados como reatores eletroquímicos para a produção de matéria-prima básica para os produtos das principais unidades químicas de segunda geração. Nas indústrias químicas, hidrocarbonetos  $C_2$  (etano, eteno/etileno e etino/acetileno) são importantes componentes químicos básicos para a produção de compostos de maior valor agregado [14]. Atualmente, a produção comercial de eteno e propeno é tradicionalmente obtida por recuperação dos gases de refinaria de petróleo, pelo craqueamento térmico de hidrocarbonetos leves ou uma combinação destes dois processos. Assim, a produção eletroquímica de hidrocarbonetos  $C_2$  representa para a indústria química uma alternativa economicamente mais vantajosa e limpa do que o modelo atual baseado na produção de eteno a partir da nafta e do etano [15]. Isto porque os coprodutos das PaCOS alimentadas por metano são menos poluentes do que os derivados da nafta e do etano, contribuindo para a redução das emissões de gases e líquidos poluentes no meio-ambiente.

A reação de acoplamento oxidativo do metano a hidrocarbonetos  $C_2$  se destaca como uma rota promissora na produção de insumos químicos e baseia-se essencialmente na conversão direta do metano em compostos químicos na presença de oxigênio. É uma rota muito interessante, e foi objeto de inúmeras publicações e patentes, sobretudo na década de 80.

Ao contrário dos sistemas clássicos de catálise, nos quais toda a energia livre da reação é transformada em calor, em sistemas tipo PaCOS, parte desta energia livre pode ser transformada em energia elétrica, visto que as reações de redução do oxigênio e de oxidação do metano são fisicamente separadas por uma membrana não condutora de elétrons (eletrólito), podendo assim, evitar a mistura dos gases oxigênio e metano no reator em altas temperaturas, o que limita os riscos de explosão, combustão e minimiza a oxidação total [16].

Pelo exposto acima, fica evidente que a utilização de um reator tipo PaCOS, agrega aos sistemas catalíticos de produção as vantagens de cogeração, eficiência, modularidade, confiabilidade e abre perspectivas para a geração distribuída de hidrocarbonetos  $C_2$ , dimensionada à demanda local, em contraposição a sua produção centralizada de distribuição [17].

Assim, as PaCOS são particularmente atraentes para a cogeração de calor e eletricidade, sendo agora também consideradas para a utilização como reatores eletroquímicos para a produção de eteno, matéria-prima básica para os produtos das principais unidades químicas de segunda geração, tais como polietileno, óxido de eteno e estireno.

Neste sentido, está aberto um amplo campo de pesquisa, viabilizando a fabricação deste dispositivo o que requer a busca de materiais alternativos para o anodo, a fim de superar os problemas existentes com o convencional Ni-ZEI, objetivando, assim, a produção de eletrodos que apresentem bom desempenho eletroquímico, reatividade eletrocatalítica, resistência à deposição de carbono e seletividade a hidrocarbonetos  $C_2$ .

### **1.1. Objetivo**

Em conformidade com o contexto acima explicitado, esta tese tem como principal objetivo desenvolver anodos para utilização em reatores tipo pilhas a combustível de óxido sólido para cogeração de hidrocarbonetos  $C_2$ , calor e energia elétrica a partir da oxidação eletroquímica do metano de maneira mais eficiente e menos agressiva ao meio ambiente. O material cerâmico desenvolvido deverá apresentar as características de um anodo convencional, tais como, boa adesão ao eletrólito, coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da pilha, níveis adequados de porosidade, de condutividade iônica e eletrônica, de

tortuosidade e estabilidade química; e também criar novas funcionalidades, que inclui a resistência à deposição de carbono, resistência à contaminação por impurezas e a capacidade de promover o acoplamento oxidativo eletroquímico do metano de forma seletiva para a formação de hidrocarbonetos  $C_2$ .

Para alcançar os objetivos propostos, a tese foi realizada em três principais etapas. Na primeira etapa foi realizada a síntese e caracterização do pó eletrocatalisador de óxidos metálicos com estrutura perovskita à base de aluminato de lantânio ( $LaAlO_3$ ), intrínseco ou parcialmente dopado nos sítios A e/ou B. A segunda etapa consistiu na produção e caracterização da pilha botão unitária. E finalmente, na terceira etapa as pilhas foram testadas quanto ao desempenho eletroquímico e determinadas a conversão de metano e seletividade em hidrocarbonetos  $C_2$  através da técnica de cromatografia gasosa.

### FUNDAMENOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo dedica-se ao desenvolvimento dos fundamentos teóricos e à execução de uma revisão da literatura com ênfase nos principais aspectos relacionados ao escopo deste trabalho, ressaltando-se as explicações acerca dos desafios que denotam o desenvolvimento de um sistema inovador baseado nos princípios de funcionamento de um reator tipo PaCOS. Em outras palavras, o capítulo apresenta uma nova tecnologia de reatores eletroquímicos cuja principal concepção baseia-se não apenas na produção de energia elétrica e calor, mas também se destaca como uma nova rota para produção de produtos químicos de maior valor agregado a partir de combustíveis ricos em metano.

#### 2.1. Matriz Energética Brasileira

As projeções até 2030 para a matriz energética brasileira apontam que o consumo de energia crescerá a taxas superiores às das últimas décadas e que a expansão da oferta energética poderá superar o dobro da atual capacidade instalada em todos os segmentos, especialmente os de petróleo, gás natural, etanol e eletricidade [18].

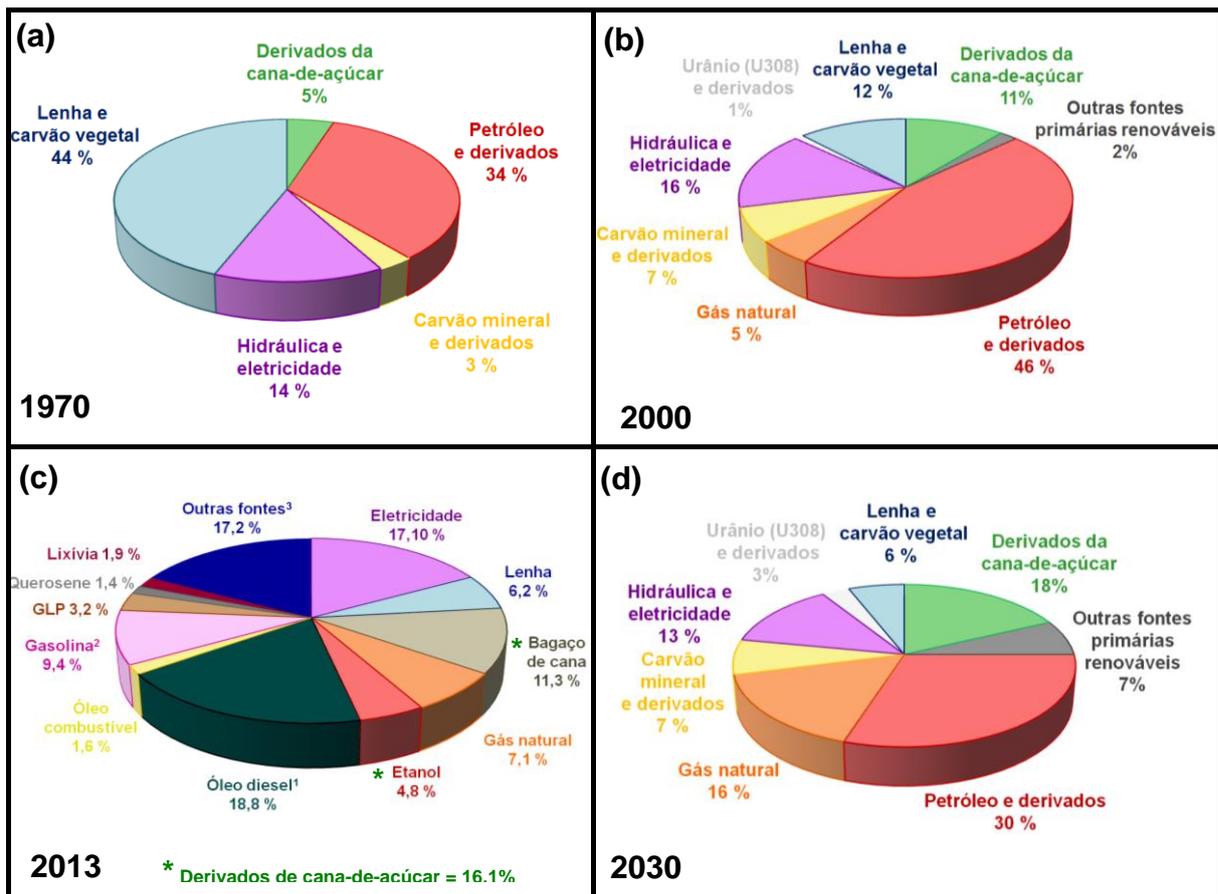
A competitividade econômica dos países e a qualidade de vida de seus cidadãos são fortemente influenciadas pela energia. As economias que melhor se posicionam quanto ao acesso aos recursos energéticos de baixo custo e de baixo impacto ambiental obtêm importantes vantagens comparativas. Nas próximas décadas, essa questão se apresenta para o Brasil a um só tempo como um desafio e uma oportunidade.

Na Figura 1 verifica-se claramente a tendência de diversificação da matriz energética brasileira. Como se pode observar na Figura 1(a), em 1970 apenas duas fontes de energia, petróleo e lenha, respondiam por 78% do consumo, enquanto em 2000 (Figura 1.b) três fontes correspondiam a 74% do consumo: além de petróleo e lenha, a energia hidráulica.

Em 2013 (Figura 1.c), a oferta interna de energia (total de energia demandada no país) atingiu 296,2 Mtep, registrando uma taxa de crescimento de 4,5% ante à evolução do PIB nacional de 2,3%, segundo o último dado divulgado pelo IBGE. Gás natural, petróleo e derivados responderam por 80% deste incremento. Isto se deveu basicamente à redução na oferta interna de hidroeletricidade com consequente aumento de geração térmica, seja gás natural, carvão mineral ou óleo. Outro aspecto refere-se ao consumo do setor de transporte, que pelo segundo ano consecutivo cresceu significativamente. Cabe ressaltar que, em 2013, este aumento foi suprido em grande parte por etanol, diferentemente do ano 2012 cujo destaque foi a gasolina [19].

Projeta-se para 2030 (Figura 1.d) uma situação em que quatro fontes serão necessárias para satisfazer 77% do consumo: além de petróleo e energia hidráulica, cana-de-açúcar e gás natural - com redução da importância relativa da lenha [18, 19].

O percentual de participação do conjunto das fontes renováveis de energia (tais como, hidráulica, eólica, etanol, biomassa, entre outras) mostra uma forte tendência em aumentar na matriz energética brasileira nos próximos anos e uma leve queda da participação da hidroeletricidade bem como da lenha e carvão vegetal.



<sup>1</sup> Inclui biodiesel; <sup>2</sup> Inclui apenas gasolina A (automotiva); <sup>3</sup> Inclui gás de refinaria, coque de carvão mineral e carvão vegetal, dentre outros; \* Derivados de cana-de-açúcar = bagaço de cana + etanol.

**Figura 1:** Evolução da estrutura da oferta de energia no Brasil (a) 1970, (b) 2000, (c) 2013 e (d) prospecção para 2030 (adaptadas das referências 18 e 19).

### 2.1.1. Metano

O metano é o maior constituinte do gás natural, geralmente cerca de 75% em peso. Sua grande vantagem em relação aos outros combustíveis é a questão ambiental, uma vez que a quantidade de poluentes envolvida na queima é muito menor. Dentre a gama de aplicações do gás natural, destaca-se a sua utilização como combustível térmico e automotivo; bem como matéria-prima para as indústrias química, química e de fertilizantes [20]. Como combustível, são inegáveis as vantagens sobre os seus concorrentes: o petróleo e o carvão, podendo citar a alta

eficiência de combustão, o elevado poder calorífico e a baixa emissão de poluentes, sendo, portanto, uma alternativa versátil, econômica e limpa.

O gás natural constitui uma das fontes de energia mais seguras, com índices de acidentes mais baixos que outras fontes. Isto pode ser explicado observando as características físico-químicas do metano listadas na Tabela 1.

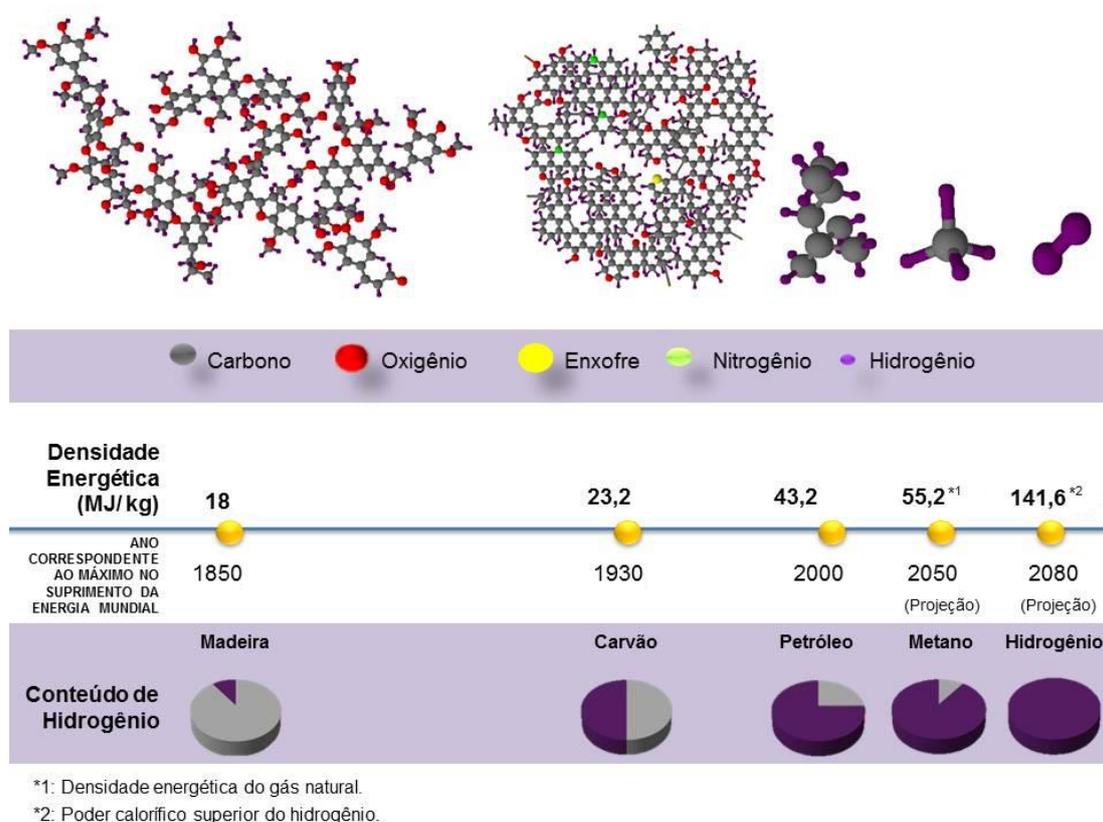
O metano pode ser produzido naturalmente em meio anaeróbico pela ação de bactérias em matérias orgânicas. A matéria orgânica utilizada na alimentação de biodigestores pode ser derivada de resíduos de produção vegetal (restos de cultura), de produção animal (esterco e urina) ou da atividade humana (fezes, urina e resíduos domésticos). O gás proveniente deste tipo de decomposição, constituído da mistura gasosa de dióxido de carbono e metano, é conhecido como biogás.

**Tabela 1:** Características físico-químicas do metano [21].

<b>Geral</b>
Fórmula Molecular: CH <sub>4</sub> Impurezas*: etano, propano, butano, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> .
<b>Constantes Físicas</b>
Aparência: incolor e inodoro Ponto de Fusão: -182 °C Ponto de Ebulição: -164 °C Densidade: 0,717 g/L a 20 °C Limite de Explosão: 5 – 15 % vol. em ar Temperatura de autoignição: 537 °C Solubilidade em água: 35 mL/L a 20 °C
<b>Estabilidade</b>
Reage violentamente com halogênios. Incompatível com oxidantes fortes.
<b>Toxicologia</b>
Asfixiante

\* metano comercial ou gás natural também contém traços de mercaptanos.

A utilização destes gases ricos em metano como matéria-prima para obtenção de produtos químicos de base em detrimento ao uso da nafta (derivada do petróleo) está inserida na tendência atual de inovação tecnológica concebida nos princípios de desenvolvimento sustentável. A redução das emissões de poluentes no meio-ambiente a partir da utilização do metano acompanha o processo gradual de descarbonização que está relacionado com aumento da quantidade de átomos de hidrogênio em relação ao carbono nas moléculas de fontes de energia que fazem parte da matriz energética (Figura 2).



**Figura 2:** Processo de descarbonização [22].

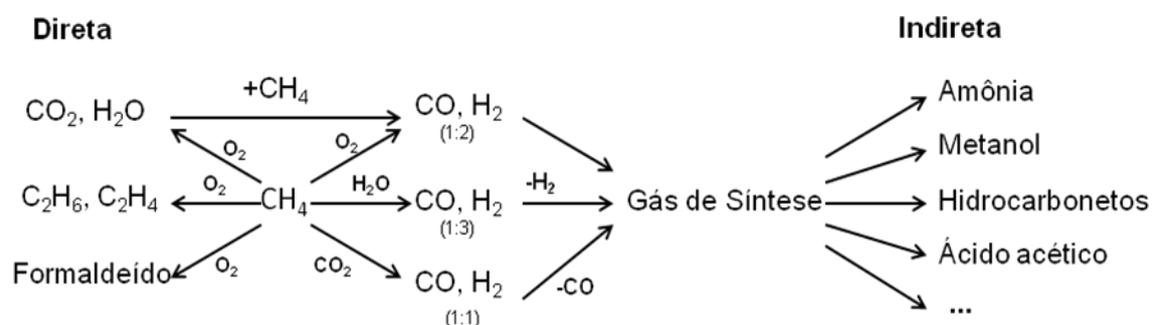
A previsão otimista de maior disponibilidade de metano em relação ao petróleo num futuro próximo, devido à expectativa da descoberta de novas reservas de gás natural, e a produção de biogás, impulsiona o interesse pela utilização deste gás,

especialmente como matéria-prima para as indústrias dos segmentos químicos e químicos.

A conversão do metano em hidrocarbonetos de maior peso molecular tem importância comercial significativa. A conversão do metano pode ser feita basicamente de duas maneiras: por via direta ou indireta. A conversão direta envolve a oxidação seletiva do metano levando-o a metanol e formaldeído, e o acoplamento oxidativo do metano, levando-o a hidrocarbonetos  $C_2$  ( $C_2H_6$  e  $C_2H_4$ ). A conversão indireta requer a conversão do metano em gás de síntese ( $CO + H_2$ ), através da reforma do metano ou pela oxidação parcial, e posterior conversão do gás de síntese em uma série de compostos químicos através da tecnologia de Fischer- Tropsch [23].

Na Figura 3 é apresentado um sumário dos principais produtos químicos que podem ser produzidos a partir do metano, juntamente com o tipo de reação envolvida nessas conversões [24].

Intuitivamente, é fácil perceber os benefícios em desenvolver processos de conversão direta do metano, uma vez que a passagem por intermediários acarreta em um aumento de 250% no custo do produto final. Desta forma, comparada à conversão indireta, a conversão direta é a rota mais econômica e desafiadora pelo fato de não requerer etapas intermediárias.



**Figura 3:** Rotas diretas e indiretas de produção de compostos químicos a partir do metano (adaptada da referência 24).

Em particular, o acoplamento oxidativo do metano (AOM) produzindo hidrocarbonetos  $C_2$  é uma das mais importantes rotas de conversão direta do gás natural a compostos químicos. Nas indústrias químicas, hidrocarbonetos  $C_2$  são importantes matérias-primas para a produção de compostos de maior valor agregado, sendo o eteno (ou etileno) um dos mais importantes.

Sem dúvida, a conversão química direta do metano em hidrocarbonetos representa uma alternativa atrativa de obtenção de produtos químicos de base para as indústrias químicas. No entanto, existem dificuldades na conversão direta do metano devido à oxidação catalítica heterogênea que normalmente resulta em produtos de combustão completa, o dióxido de carbono e água, com seletividade limitada aos produtos  $C_2$  [25]. Portanto, a fim de tornar o método de AOM eficaz para aplicações comerciais é necessário otimizar o rendimento em  $C_2$  ao custo mínimo possível [26]. Para isso, torna-se imperativo o desenvolvimento de novos modelos de reatores e sistemas de catalisador.

## **2.2. Acoplamento Oxidativo do Metano (AOM)**

O acoplamento oxidativo do metano é um dos temas mais estudados na área de catálise e uma grande variedade de materiais têm sido identificados desde o trabalho pioneiro de Keller e Bhasin [27].

A reação de acoplamento oxidativo do metano a etano e eteno é altamente exotérmica e favorecida do ponto de vista termodinâmico. Porém, a maior dificuldade está na quebra da ligação C-H (425 kJ/mol), sendo necessária elevada temperatura ( $\geq 700^\circ\text{C}$ ) e/ou a utilização de agentes de oxidação para que a reação ocorra [23]. A força da ligação C-H no metano é mais forte do que nos possíveis produtos, o que significa que os produtos são mais reativos que a ligação no metano [28]. Portanto, pode-se concluir que o desafio da conversão de metano está relacionado à seletividade e não reatividade.

O oxigênio necessário para reação AOM pode ser fornecido sob duas formas diferentes, através da fase gasosa ou na forma de íons de oxigênio. No primeiro caso, o oxigênio é misturado ao metano na alimentação do reator e opera como um reator catalítico convencional. Desta forma, pode-se dizer que ocorrerá a reação de acoplamento oxidativo catalítico do metano (AOCM). No segundo caso, uma membrana seletiva (eletrólito) fornece íons oxigênio ( $O^{2-}$ ) e o processo reacional ocorre eletroquimicamente. Neste caso, doravante a reação será denominada de acoplamento oxidativo eletrocatalítico do metano (AOEM).

Em periódicos e livros não específicos da área é muito comum encontrar os termos "catálise" e "eletrocatalise", sendo usados indiscriminadamente. Embora pareçam terminologias semelhantes, o mecanismo reacional envolvido em cada processo é muito diferente e não deve ser confundido.

Desta forma, este trabalho enfrenta a necessidade da compreensão de uma dicotomia entre os efeitos de elementos catalíticos em reações químicas, de um lado, e eletroquímicos, do outro.

### **2.2.1. Catálise x Eletrocatalise**

Os fundamentos que governam as propriedades eletrocatalíticas têm alguns aspectos em comum com aqueles da catálise heterogênea, tais como: (1) a atividade eletrocatalítica é função da estrutura eletrônica dos átomos da superfície do material que compõe o eletrodo; (2) as propriedades superficiais químicas e estruturais são fundamentais na definição da velocidade e do caminho da reação. Específico da eletrocatalise é o fato de que nos processos eletroquímicos estão sempre envolvidas reações de transferência de carga, sendo possível modificar a energia de ativação e/ou as propriedades da superfície ativa através do controle do potencial do eletrodo [29].

A configuração do reator e a composição dos gases reagentes determinam o tipo de mecanismo reacional: catalítico ou eletrocatalítico. Reatores de membrana cerâmica baseados nas pilhas a combustível de óxido sólido oferecem espécies ativas de oxigênio ( $O^{2-}$ ) de forma seletiva a partir de um processo eletroquímico [30]. Neste sentido, não é interessante agregar à constituição do anodo de uma PaCOS material com capacidade de promover o acoplamento químico oxidativo catalítico do metano em  $C_2$ , pois nesta condição ocorrerá a produção química e não eletroquímica de  $C_2$  a partir do metano, situação na qual não há liberação de elétrons.

A opção do uso de membranas de óxido sólido como meio de suprir o oxigênio apresenta diversas vantagens econômicas e ambientais sobre o uso do ar como oxidante. A membrana é impermeável ao nitrogênio e assim, fornece íons oxigênio para as reações, evitando o problema da formação de  $NO_x$  [25]. Além disso, há a possibilidade de combinação de técnicas eletroquímicas para melhorar a seletividade à hidrocarbonetos  $C_2$  e maior controle sobre o caminho da reação, devido à pressão parcial de oxigênio relativamente baixa.

Do ponto de vista científico, a intensa busca por catalisadores e eletrocatalisadores que aumentem o rendimento da conversão do metano depende da maior compreensão dos mecanismos envolvidos na reação de acoplamento oxidativo e dos fatores que controlam a cinética deste processo. Os fenômenos químicos e eletroquímicos que ocorrem em nível molecular, especialmente a natureza das espécies adsorvidas e intermediárias, ainda não são plenamente conhecidos.

O entendimento do comportamento das espécies de oxigênio ativas mostra-se crucial nos sistemas catalíticos e eletrocatalíticos de oxidação parcial do metano, cuja implementação é dificultada devido à facilidade de ocorrência da oxidação completa do metano.

## 2.2.2. Mecanismo Reacional

Este tópico foi dividido em dois subitens objetivando a melhor compreensão do processo reacional catalítico (química) e eletrocatalítico (eletroquímica).

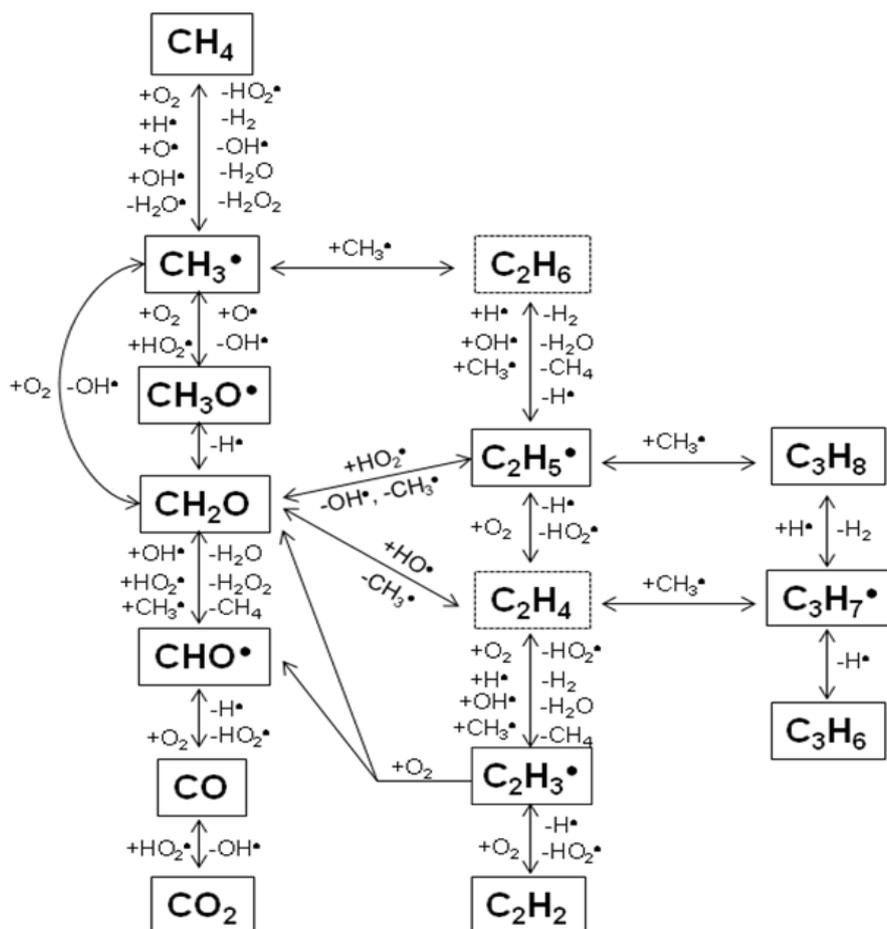
### 2.2.2.1. Acoplamento Oxidativo Catalítico do Metano (AOCM)

A reação de acoplamento oxidativo catalítico do metano envolve processos ainda não bem esclarecidos na literatura. Contudo, um mecanismo plausível e aceito pela comunidade científica baseia-se no processo de reação em fase gasosa e catalítica [23, 31- 38].

#### a) Mecanismo das Reações em Fase Gasosa:

O mecanismo em fase gasosa envolve 39 reações elementares entre 13 moléculas e 10 radicais [32]. A Figura 4 apresenta um fluxograma com 35 reações possíveis de ocorrer no processo de AOCM, sendo descritos passo a passo os mecanismos de desidrogenação das espécies envolvidas e recombinação de radicais livres. As 4 reações restantes envolvem espécies contendo apenas átomos de hidrogênio e oxigênio.

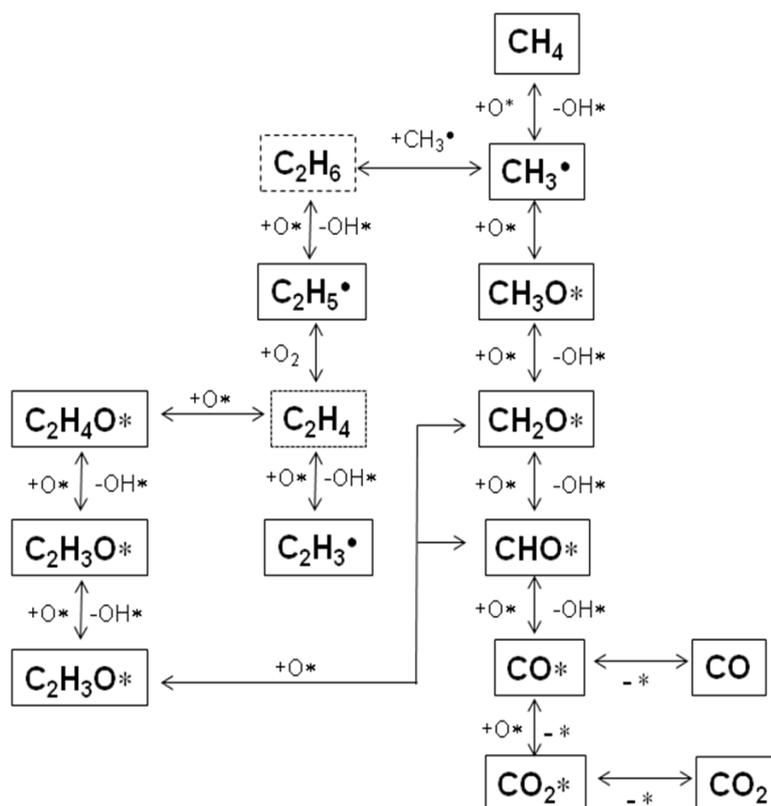
A partir da análise do fluxograma verifica-se que os principais produtos formados na oxidação parcial do metano são hidrogênio ( $H_2$ ), etano ( $C_2H_6$ ), eteno ( $C_2H_4$ ), etino ( $C_2H_2$ ), formaldeído ( $CH_2O$ ), propeno ( $C_3H_6$ ) e propano ( $C_3H_8$ ).



**Figura 4:** Fluxograma com as 35 reações possíveis de ocorrer no processo de AOCM em fase gasosa, onde (+) são os reagentes, (-) são os produtos e (•) são os radicais livres (fluxograma baseado nas reações da referência 32).

### ***b) Mecanismo das Reações Catalíticas:***

O mecanismo das reações catalíticas é composto por 17 reações. A Figura 5 apresenta um fluxograma com as 13 reações catalíticas possíveis de ocorrer no processo de AOCM. As 4 reações restantes envolvem espécies contendo apenas átomos de hidrogênio e oxigênio.



**Figura 5:** Fluxograma com as 13 reações catalíticas possíveis de ocorrer no processo de AOCM, onde (+) são os reagentes, (-) são os produtos, (●) são os radicais livres e (\*) são os sítios ativos (fluxograma baseado nas reações da referência 31).

### 2.2.2.2. Acoplamento Oxidativo Eletrocatalítico do Metano (AOEM)

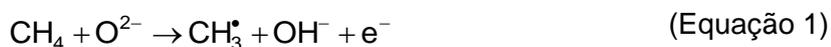
No reator tipo PaCOS o anodo é um eletrocatalisador que, além de apresentar as funções inerentes de um catalisador, também participa da reação adsorvendo reagentes e/ou intermediários, liberando e transferindo elétrons. Portanto, o mecanismo reacional de sistemas eletrocatalíticos é diferente dos sistemas catalíticos.

O mecanismo da reação de AOEM é bastante complexo e não está descrito na literatura. Sabe-se apenas que, de forma semelhante ao sistema catalítico, a etapa crítica do processo, cujo comportamento ainda não está elucidado, é a quebra da ligação C-H [39].

No entanto, um mecanismo reacional hipotético para a reação de acoplamento oxidativo eletrocatalítico do metano foi proposto neste trabalho no Capítulo 5, discussão, tendo como base as leis da físico-química.

Para o desenvolvimento do modelo, inicialmente, deve-se conhecer o meio no qual ocorrerá todo o processo reacional. Resumidamente, o anodo é provido de sítios eletrocatalíticos, conhecidos como região de tripla fase (RTF), que são constituídos pela interface entre o gás reagente, o eletrólito e o eletrocatalisador. Desta forma, nesta região ocorre a reação de oxidação eletroquímica do metano pela combinação do gás combustível com os íons  $O^{2-}$  provenientes do eletrólito.

A quebra da ligação C-H do metano pode ocorrer pelo mecanismo de clivagem homolítica ou heterolítica. A cisão homolítica é definida como sendo a quebra homogênea de uma ligação covalente, ou seja, o par de elétrons envolvido na ligação química é dividido de maneira equivalente. Na quebra homolítica formam-se espécies extremamente instáveis e reativas chamadas de radicais (Equação 1).



onde o  $OH^-$  é formado a partir da ligação entre o radical  $H^\bullet$  e o íon  $O^{2-}$ , resultando na liberação de um elétron.

A cisão heterolítica é definida como sendo a quebra heterogênea de uma ligação covalente, ou seja, o par de elétrons compartilhado na ligação química pertence somente ao elemento mais eletronegativo da ligação. O hidrogênio é menos eletronegativo do que o carbono, desta forma, a cisão heterolítica resulta na formação do carbânion (Equação 2).



A energia de ligação (ou dissociação) homolítica e heterolítica da ligação C-H no metano é igual a  $435 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $1.690 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , respectivamente. O valor muito maior

para o processo heterolítico é devido à maior energia necessária para a separação de cargas. Contudo, os sistemas catalíticos requerem menos energia de ativação, visto que o íon  $H^+$  forma ligação com o oxigênio da rede cristalina do eletrocatalisador e o carbânion interage com o cátion da superfície, tornando a cisão da ligação C-H termodinamicamente favorável. No entanto, de acordo com Kung [40], a energia de dissociação heterolítica da ligação C-H no metano, mesmo em sistema catalítico, é muito superior à energia de dissociação homolítica. Desta forma, pode-se concluir que a cisão homolítica é o mecanismo de quebra mais provável para a reação de AOEM.

Baseado nas considerações acima apresentadas, o modelo reacional proposto segue um mecanismo em que a ativação do metano ocorre a partir da quebra homolítica da ligação C-H. Ou seja, as espécies de íons oxigênio ( $O^{2-}$ ) da rede cristalina do eletrocatalisador, ricas em elétrons, reagem com o átomo de hidrogênio, resultando na formação do radical metila (Equação 1).

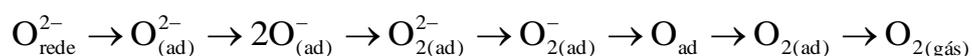
Os radicais metila dimerizam para formar etano (Equação 3). Duas hidroxilas produzem uma molécula de água, um íon  $O^{2-}$  e uma vacância aniônica (Equação 4). A desidrogenação do etano resulta na formação do radical  $C_2H_5^{\bullet}$  (Equação 5). E finalmente, o eteno pode ser produzido a partir da desidrogenação térmica do radical  $C_2H_5^{\bullet}$  (Equação 6) e oxidativa do etano (Equação 7).



As equações acima descrevem a situação ideal de produção de hidrocarboneto  $C_2$  através do acoplamento oxidativo eletroquímico do metano. No entanto, sabe-se

que, existem também outras reações intermediárias, que competem pelos sítios ativos do eletrocatalisador, conduzindo à formação de produtos indesejáveis, especialmente óxidos de carbono.

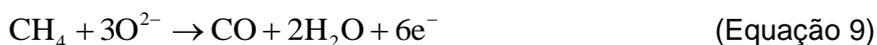
Os sítios ativos são responsáveis pelos diferentes produtos formados durante a reação de AOEM. No anodo, os íons  $O^{2-}$  da rede podem ser oxidados passando por várias espécies de oxigênio (sítios ativos) até a formação do oxigênio gasoso, conforme a sequência abaixo [41, 42]:



### 2.2.2.3. Espécies Ativas

O principal desafio a ser superado no processo de acoplamento oxidativo do metano é inibir as reações intermediárias, especialmente a oxidação total do metano, que é termodinamicamente favorável e aumentar a seletividade a eteno e etano.

A chave para alcançar maior seletividade a compostos  $C_2$  é controlar o tipo e estado das espécies de oxigênio. Para isso, torna-se crucial o entendimento do comportamento das espécies de oxigênio ativas, pois estas favorecem a reação de oxidação completa ou parcial do metano (Equações 8-10).



Faltam ainda evidências convincentes sobre a natureza das espécies ativas. No entanto, sabe-se que os íons oxigênio (tais como,  $O^{\cdot-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $O_2^{2-}$ ) são potenciais sítios para a remoção do hidrogênio de forma seletiva, assim como a mobilidade do oxigênio também pode ser um fator determinante no processo de acoplamento oxidativo.

Os íons de oxigênio são responsáveis por diferentes tipos de comportamentos, devido à diferença na força de ligação das espécies presentes na superfície do catalisador ou eletrocatalisador. Espécies de oxigênio com alta energia de ligação, como por exemplo, sítios  $O^{2-}$ , são favoráveis à formação de radicais metilas, portanto, promovem a formação de hidrocarbonetos  $C_2$ , em detrimento aos óxidos de carbono. Íons de oxigênio fracamente ligados à superfície como, por exemplo,  $O_2$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O^-$ , supostamente favorecem a formação de óxidos de carbono [43].

As propriedades catalíticas e eletrocatalíticas dos sítios também estão associadas aos conceitos ácido-base. A ligação C-H no metano é fracamente ácida ( $pK_a = 46$ ), portanto, os sítios ativos de superfície capazes de desprotonar o metano devem ser fortemente básicos. No entanto, cabe ressaltar que, esses sítios sofrem envenenamento devido à forte adsorção das moléculas de  $CO_2$  sobre os sítios ativos. O sítio fortemente básico que favorece a formação de hidrocarbonetos  $C_2$  na reação de AOCM e AOEM são os íons  $O^{2-}$  [44].

Na reação de AOCM, o oxigênio gasoso precisa ser reduzido à espécie  $O^{2-}$  pela interação com os sítios altamente básicos (doadores de elétrons) do catalisador. Contudo, um catalisador altamente básico requer uma condutividade iônica de oxigênio (mobilidade) adequada para evitar que espécies reativas de oxigênio, tais como  $O^-$ ,  $O_2^-$  e  $O_2^{2-}$ , participem das reações de oxidação completa.

Na reação AOEM, os íons  $O^{2-}$  já estão disponíveis na rede cristalina do eletrocatalisador, portanto, não são necessários sítios altamente básicos para a formação do sítio ativo responsável pela cisão da ligação C-H.

Em ambas as reações, catalítica e eletrocatalítica, os sítios ácidos desempenham um papel fundamental, principalmente na seletividade. O grau de acidez de um material é gerado pelas cargas positivas, ou seja, pelos cátions. Sítios fortemente ácidos são prejudiciais à seletividade a hidrocarbonetos  $C_2$ , devido à forte

interação dos mesmos com os radicais metila, favorecendo a reação de oxidação completa [45].

Além da escolha do eletrocatalisador adequado deve-se ainda considerar o tipo de reator apropriado para a reação de AOM. A partir dos anos 90, as pesquisas neste campo têm mudado de foco, do desenvolvimento de novos catalisadores para a exploração de novos conceitos de reatores melhor adaptados para o mecanismo da reação.

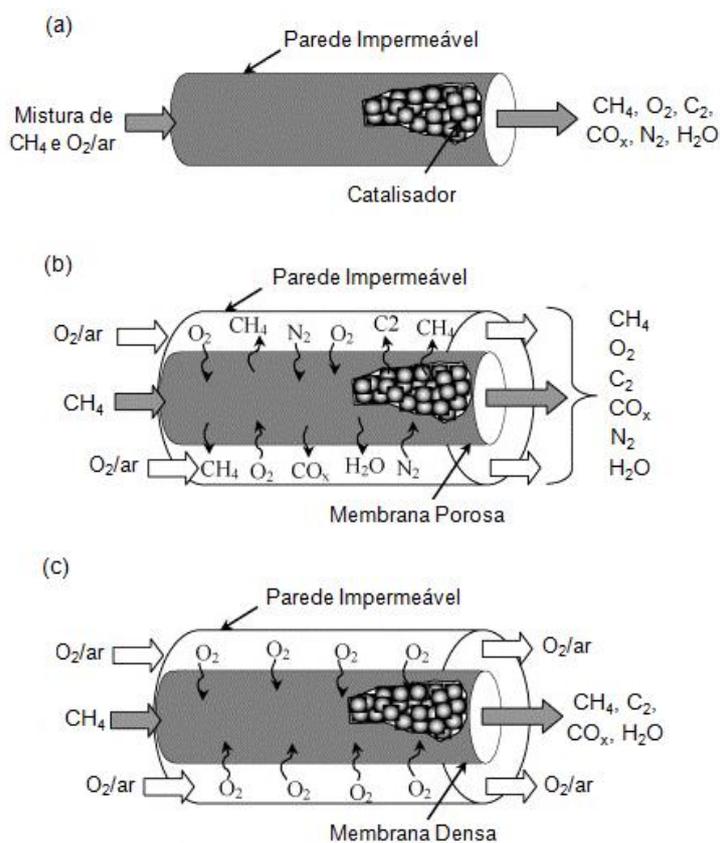
### **2.2.3. Reatores**

O rendimento em  $C_2$  obtido nas reações de AOM reatores de leito fixo apresenta-se limitado a aproximadamente 25% devido à presença das reações indesejadas, tais como, oxidação completa na fase gasosa e oxidação parcial na superfície do catalisador, com formação de dióxido de carbono e monóxido de carbono, respectivamente [16, 28].

Uma estratégia proposta para alcançar alta conversão e seletividade a  $C_2$  é substituir os reatores de leito convencional por reatores de membrana cerâmica porosa ou densa. No reator de membrana, o oxigênio pode ser fornecido de forma controlada e maior seletividade a  $C_2$  pode ser alcançada devido à pressão parcial de oxigênio relativamente baixa no lado da reação [40]. Na Figura 6 são apresentados esquemas ilustrativos de reatores de leito fixo, membrana porosa e densa.

Os reatores de membrana densa apresentam vantagem em relação aos reatores porosos, pois oferecem a possibilidade de fornecer espécies de oxigênio de forma controlada, uma vez que, o oxigênio atinge primeiro o eletrocatalisador através da membrana e forma espécies ativas na superfície, assim, as reações indesejadas em fase gasosa do oxigênio com metano ou seus intermediários podem ser bastante reduzidas. Além disso, os reatores de membrana densa permitem a passagem seletiva

de oxigênio para a zona de reação, podendo ser utilizado ar como agente oxidante sem a necessidade de separação de nitrogênio do produto [28, 46].



**Figura 6:** Esquema ilustrativo de um reator de leito fixo (a), membrana porosa (b) e densa (c) (adaptada da referência 16).

Em um reator tipo PaCOS, o eletrólito atua como uma membrana densa seletiva eficiente para a conversão eletroquímica do metano em hidrocarbonetos C<sub>2</sub>. Desta forma, pode-se concluir que o sistema PaCOS apresenta condições de operação e configuração adequadas para a reação de acoplamento oxidativo do metano.

No entanto, um dos grandes desafios para a inserção desta tecnologia no mercado é superar as limitações da baixa seletividade a C<sub>2</sub> e conversão do metano. O desempenho de um eletrocatalisador, em termos de conversão e seletividade, é fortemente dependente das condições de operação do sistema.

Neste tipo de reator, o oxigênio em fase gasosa, em contato com o eletrocatalisador do catodo e elétrons, é reduzido, passando por várias espécies de oxigênio até gerar íons  $O^{2-}$ .

Em seguida, os íons de oxigênio são fornecidos diretamente aos sítios eletrocatalíticos do anodo através da membrana densa, o eletrólito. No lado anódico, o eletrocatalisador e as condições de operação da pilha devem favorecer a reação de acoplamento oxidativo do metano. As principais reações eletrocatalíticas de acoplamento oxidativo do metano que ocorrem em um anodo de uma PaCOS são [25]:

***Oxidação Total:***



***Oxidação Parcial:***



As atividades deste trabalho buscam privilegiar as reações (Equação 12) e (Equação 13) com o objetivo de usar o sistema PaCOS como reator eletroquímico para a produção de  $C_2$  a partir do metano. No entanto, cabe ressaltar, que a reação de oxidação total (Equação 11) é desejada quando o objetivo principal é a geração de eletricidade.

A utilização de um reator tipo PaCOS descarta a necessidade de um elemento catalítico para a produção de íons  $O^{2-}$ , visto que este íon já está disponível na pilha a combustível pela reação ocorrida no catodo, o qual é suprido ao anodo através do eletrólito. A Figura 7 apresenta um esquema ilustrativo de um reator de membrana seletiva tipo PaCOS alimentada com metano para a produção de hidrocarbonetos  $C_2$ , energia elétrica e calor.



**Figura 7:** Esquema ilustrativo de um reator de membrana seletiva tipo PaCOS (adaptada da referencia 47).

#### 2.2.4. Parâmetros que Afetam a Reação de AOM

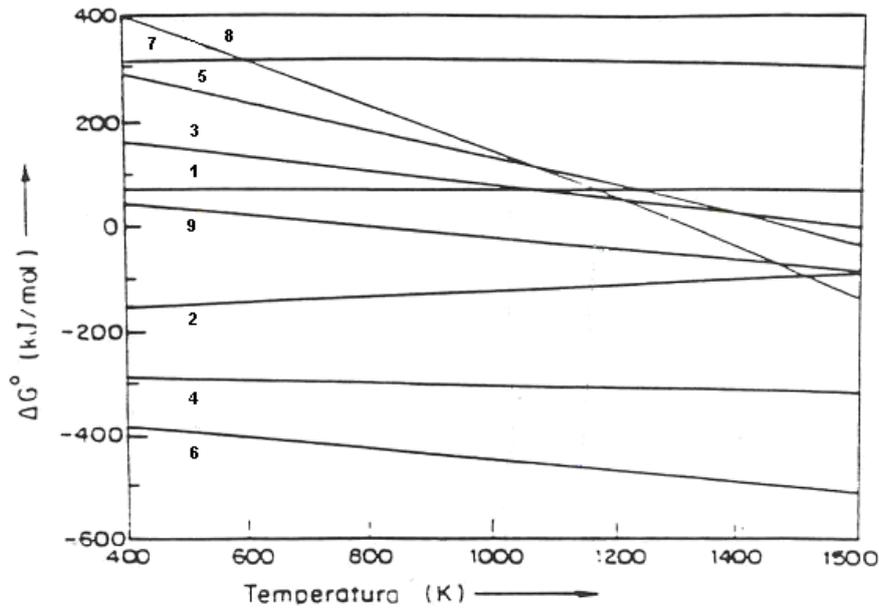
##### a) *Temperatura de Operação*

Tagawa e colaboradores [48] estudaram o efeito da temperatura de operação da PaCOS sobre o rendimento dos produtos da reação de acoplamento oxidativo do metano. Valores de rendimentos mais elevados de cada produto foi verificado em testes realizados em temperaturas mais elevadas, acima de 927 °C, devido à maior mobilidade das espécies ativas de oxigênio através do eletrólito. Em temperaturas inferiores a 827 °C não foi observada reação de AOEM.

Em relação ao efeito da temperatura de operação da PaCOS sobre a conversão do metano e seletividade à hidrocarbonetos C<sub>2</sub>, Kiatkittipong e colaboradores [49] afirmam que o aumento da temperatura é benéfico para ambos os parâmetros.

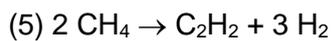
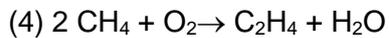
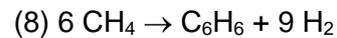
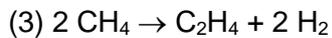
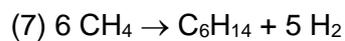
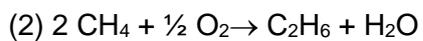
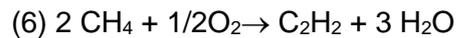
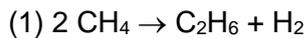
A elevada temperatura de operação da PaCOS apresenta-se como um catalisador que favorece diversas reações de acoplamento do metano. A Figura 8 apresenta a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) em função da temperatura para diversas reações de AOM com ou sem espécies de oxigênio.

A partir da análise do gráfico pode-se concluir que a reação de acoplamento oxidativo do metano (reação 4) é termodinamicamente favorável, ou seja, possui  $\Delta G^\circ < 0$ , para uma ampla faixa de temperaturas. Apesar da reação (6) ser termodinamicamente favorável, o acetileno geralmente não é encontrado nos produtos da reação.



**Figura 8:** Influência da temperatura sobre a variação da Energia Livre de Gibbs [50].

**Reações:**



**b) Tempo de Residência**

Tempo de residência é a quantidade média de tempo que um determinado composto reside (passa) em um sistema em particular. Esta medida varia diretamente com o fluxo do combustível (metano) que passa pelo reator e com a área útil de contato do anodo.

No sistema em questão, o tempo de residência inicia a partir do momento em que as moléculas do gás metano entram em contato com o eletrocatalisador e termina

no momento em que as moléculas do produto, ou até mesmo do reagente não reagido, saem do contato com o anodo.

Tempos de residência baixos não são desejados, pois o rápido contato eletrocatalisador/combustível não é suficiente para permitir que a reação ocorra, ou seja, o reagente passa e não reage. Já em tempos de residência elevados pode ocorrer a combustão completa do metano com formação dos óxidos de carbono.

Desta forma, deve-se otimizar o tempo de residência a partir do estudo das condições de operação e geometria do reator tipo PaCOS. Este é um dos parâmetros mais importantes em sistemas catalíticos; é difícil de determinar, sendo, portanto, necessário avaliar o seu controle.

### ***c) Características do Eletrólito***

O desempenho de um sistema PaCOS depende diretamente da capacidade do eletrólito de conduzir os íons ( $O^{2-}$ ), característica esta maximizada em elevada temperatura de operação e com a utilização de eletrólito de espessura reduzida. Desta forma, no sistema eletrocatalítico proposto neste trabalho, a taxa de reação dependerá fortemente da espessura do eletrólito, uma vez que a conversão eletroquímica é função da concentração de íons oxigênio presente no meio reacional.

Estudos realizados por Tagawa e colaboradores [48] mostram que a taxa de reação para testes realizados a 950 °C com um eletrólito de 1,5 mm de espessura é aproximadamente 14 vezes maior do que aquela que utiliza eletrólito de 2,0 mm de espessura. Portanto, conforme já estabelecido na literatura, condutores iônicos menos espessos apresentam melhor desempenho devido ao maior fluxo dos íons, privilegiando assim a tendência tecnológica de desenvolvimento de PaCOS suportada pelo anodo com filmes finos de eletrólito.

#### **d) Fluxo e Concentração de Metano**

Para a avaliação do efeito do fluxo e da concentração de metano sobre a conversão e seletividade na reação de acoplamento oxidativo do metano em reatores tipo PaCOS, o combustível é diluído em um gás inerte.

De acordo com o estudo realizado por Kiatkittipong e colaboradores [49] a conversão do metano diminui com o aumento da taxa de fluxo do metano. Este comportamento está associado ao tempo de residência que diminui com o aumento do fluxo. Por outro lado, a seletividade sofre pouca influência do fluxo e da concentração de gás inerte. Os referidos autores [49] ainda relatam que o aumento da diluição do combustível no fluxo de alimentação do anodo, ou seja, menor concentração de metano, acarreta no aumento da conversão do combustível.

A razão  $C_2H_4/C_2H_6$  (eteno/etano) é reduzida com o aumento do fluxo de metano devido ao curto tempo de residência. Em outras palavras, conforme descrito anteriormente à ligação C-H do metano, em contato com o eletrocatalisador, quebra formando o radical metila ( $CH_3^*$ ) seguida por dimetização para formar o etano ( $C_2H_6$ ). A formação do eteno advém da desidrogenação do etano, contudo se o fluxo reacional é muito rápido não há tempo suficiente para que ocorra a conversão do etano em eteno, resultando em maior concentração de etano [51].

#### **e) Aplicação de Carga Resistiva**

A aplicação de carga resistiva no sistema dificulta a mobilidade das espécies de oxigênio devido ao aumento da resistência de transferência dos elétrons. Desta forma, o aumento de carga resistiva aplicada, reduz o transporte de íons oxigênio, resultando na diminuição da conversão do metano. O mesmo raciocínio vale para sistemas que operam com ar no catodo ao invés de oxigênio puro, em que se verifica diminuição da

conversão do metano atribuído à redução do volume de oxigênio permeado. A seletividade a hidrocarbonetos  $C_2$  é mantida constante quando aplicado ao sistema qualquer carga resistiva [51].

#### **f) Pressão de Operação**

Estudos realizados por Kiatkittipong e colaboradores [49] revelaram que a conversão do metano aumenta com o aumento da pressão de operação, e a seletividade a hidrocarbonetos  $C_2$  é pouco afetada. O fator que efetivamente controla a seletividade são as espécies de oxigênio e sua quantidade depende da temperatura de operação do sistema, conforme já mencionado anteriormente.

O aumento da pressão de operação acarreta no aumento da força motriz para permeação do oxigênio através da pilha. Esta tendência pode ser explicada pelo aumento da pressão parcial de oxigênio no catodo e conseqüente aceleração da taxa de reação a partir do aumento da pressão parcial do metano. Adicionalmente, a resistência interna da pilha torna-se menor com o aumento da pressão parcial do metano e do oxigênio.

Sem dúvida, estes resultados deixam claro que a operação em alta pressão é benéfica para o desempenho da pilha. No entanto, outras considerações, tais como problemas de selagem e propriedades mecânicas do condutor iônico devem ser levados em consideração na seleção da pressão operacional adequada.

### **2.3. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido**

Embora a concepção das pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) date dos anos 1930 e tenha voltado a ser estudada nos anos 1950, somente a partir de 1980 chamou novamente a atenção dos pesquisadores que avançaram no seu estudo. Atualmente, a PaCOS é uma das pilhas a combustível em maior evidência no mercado

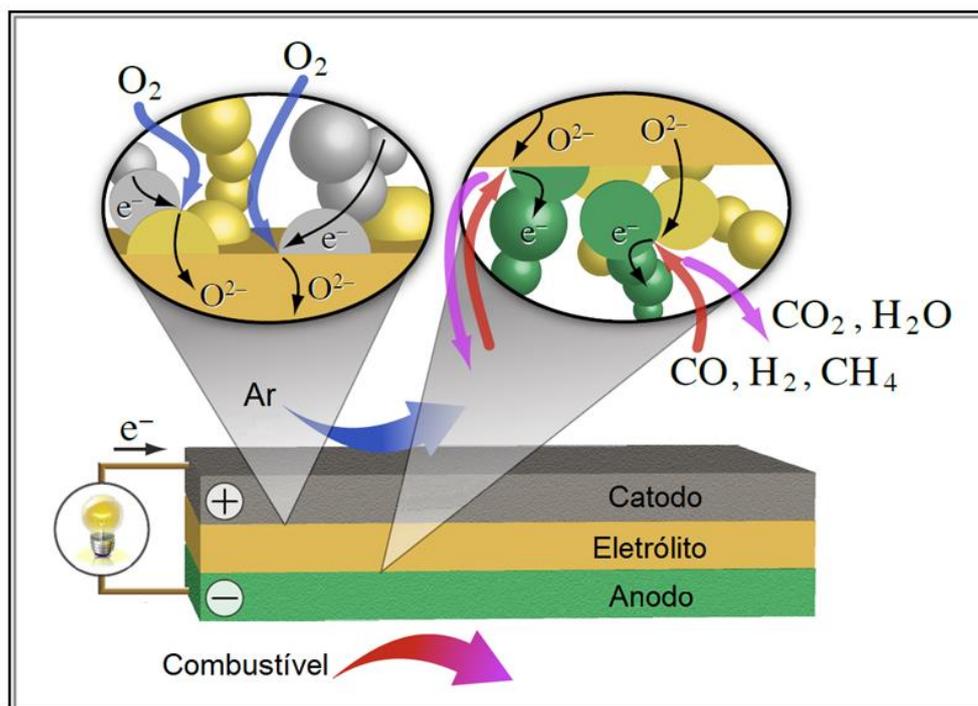
por sua eficiência e capacidade de gerar grande quantidade de energia, sendo reconhecida como a tecnologia mais promissora para o mercado de geração estacionária, podendo atender às necessidades, desde pequenos consumidores, como residências, até grandes indústrias, face às diferenças nas potências dos vários modelos disponíveis [1-6].

Este tipo de pilha a combustível opera em temperaturas elevadas, normalmente entre 600 e 1000°C (temperatura necessária para assegurar adequada condutividade iônica e eletrônica dos componentes da pilha), e tem como principal característica ser totalmente composta por materiais cerâmicos.

Ao mesmo tempo em que a elevada temperatura de operação possibilita a realização da reforma interna do combustível, esta condição exige que a seleção dos materiais empregados seja bastante criteriosa, de modo que tais materiais se mantenham estáveis durante todo o processo, sendo, portanto necessário a utilização de cerâmicas avançadas para a fabricação das PaCOS [52].

Uma representação esquemática de uma PaCOS com os reagentes, produtos e as direções dos fluxos de condução dos íons  $O^{2-}$  através da pilha é mostrada na Figura 9. O reator PaCOS é composto por dois eletrodos porosos, o anodo (polo negativo) e o catodo (polo positivo), separados por um eletrólito. Neste reator, o oxigênio é adsorvido na superfície do catodo, que tem como função catalisar a reação de redução do oxigênio. Neste processo, o oxigênio em fase gasosa, tipicamente proveniente do ar, é reduzido pela reação com os elétrons provenientes do circuito externo gerando íons de oxigênio ( $O^{2-}$ ). Assim, as espécies reativas deixam de ser moléculas de oxigênio em fase gasosa e passam a ser íons de oxigênio, os quais são fornecidos diretamente aos sítios eletrocatalíticos do anodo através de uma membrana cerâmica, densa (impermeável a gás) e condutora puramente iônica, o eletrólito. No anodo ocorrem reações de oxidação eletrocatalítica do gás combustível com os íons provenientes do eletrólito. As reações de oxidação do combustível liberam elétrons, os

quais são conduzidos através de um circuito externo, gerando corrente que, conseqüentemente produz eletricidade.



**Figura 9:** Esquema simplificado do funcionamento de uma PaCOS (adaptada da referência 53).

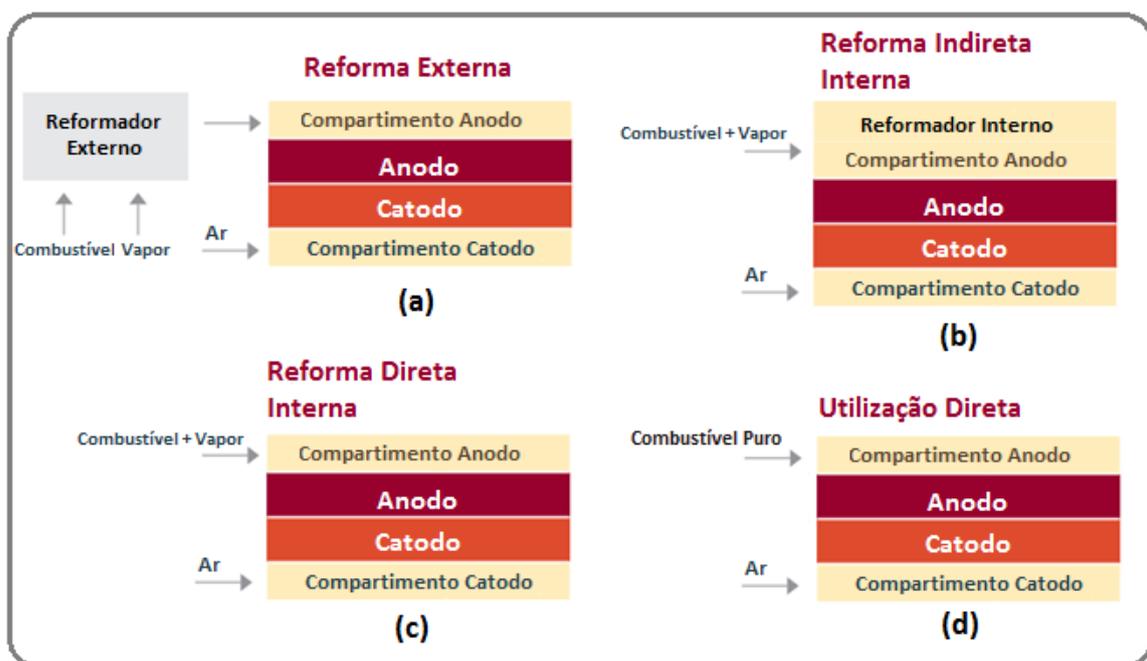
Como a voltagem gerada por cada pilha unitária é geralmente menor que 1 V, quando se deseja potência e/ou voltagem mais elevadas, as pilhas unitárias são dispostas em arranjos em série. Em outras palavras, para produzir uma maior potência é necessário conectar várias pilhas unitárias, em série, formando um empilhamento. Neste caso, mais um componente é adicionado, o interconector, que faz o contato elétrico entre as pilhas unitárias.

Os interconectores são construídos por canais para distribuição de gases nos eletrodos, abastecendo de combustível o anodo e de oxigênio (ou ar) o catodo de duas pilhas unitárias adjacentes e liberando os produtos formados. Em alguns casos, dependendo do design das pilhas a combustível, também é necessário um componente que faça uma selagem, não deixando que os gases se misturem ou haja vazamento, denominado selante.

O sistema PaCOS apresenta inúmeras vantagens em relação a outros tipos de geradores de energia, no entanto, para que seja alcançado o sucesso comercial, a fim de competir com tecnologias convencionais, é necessário o desenvolvimento de novos materiais e mais eficientes, ou até mesmo a otimização do processamento dos materiais convencionais, proporcionando elevado desempenho, redução dos custos e maior tempo de vida útil dos dispositivos.

### 2.3.1. Modos de Operação da PaCOS

Os principais modos de operação de um sistema PaCOS quando alimentado com combustíveis hidrocarbonetos ou álcoois estão apresentados na Figura 10 [54].



**Figura 10:** Esquema dos modos de operação da PaCOS: (a) reforma externa, (b) reforma interna indireta, (c) reforma direta e (d) utilização direta (adaptada das referências 54-56).

O modo de operação mais simples e o primeiro desenvolvido utiliza uma unidade de reforma externa (Figura 10.a), em que todas as reações de conversão química do combustível são realizadas na parte externa à pilha e o gás hidrogênio purificado alimenta o sistema. De fato, uma pequena unidade externa opera adjacente à pilha, e

a utilização de catalisadores é obrigatória, além de dessulfurização. Este modo de operação é mais adequado para aplicações estacionárias de alta potência, onde a geração de calor e energia combinados é usada para produzir energia elétrica.

No entanto, em aplicações de baixa potência, particularmente sistemas portáteis, a complexidade e o volume do sistema total devem ser reduzidos, com a eliminação do reformador externo e outras unidades, para promover a reforma do combustível na pilha. Este modo de operação é conhecido como reforma interna e utiliza o calor gerado pela oxidação eletroquímica do combustível e outros processos irreversíveis para compensar o calor necessário para a reação de reforma. A reforma interna pode ser feita de forma indireta, como apresentado na Figura 10.b, pelo uso de um "reformador interno" específico. Neste caso, as superfícies dos canais de fluxo no compartimento do anodo são recobertas com uma fina camada de catalisador de reforma. Este modo de operação é mais simples e menos onerosa do que a reforma externa, contudo é mais complexo para controlar a reação de oxidação eletroquímica, de modo que a maioria dos combustíveis é convertida em gás de síntese (mistura de CO e H<sub>2</sub>), sem o combustível residual atingir o anodo.

A Figura 10.c representa o modo de operação reforma direta interna. Para que as reações de reforma ocorram diretamente no material do anodo o mesmo deve ter três funções: (i) promover a reforma do combustível, (ii) catalisar a oxidação eletroquímica do hidrogênio e monóxido de carbono, (iii) e ainda fornecer caminhos para os elétrons. Gradientes de temperatura e coque são os principais problemas associados neste modo de operação.

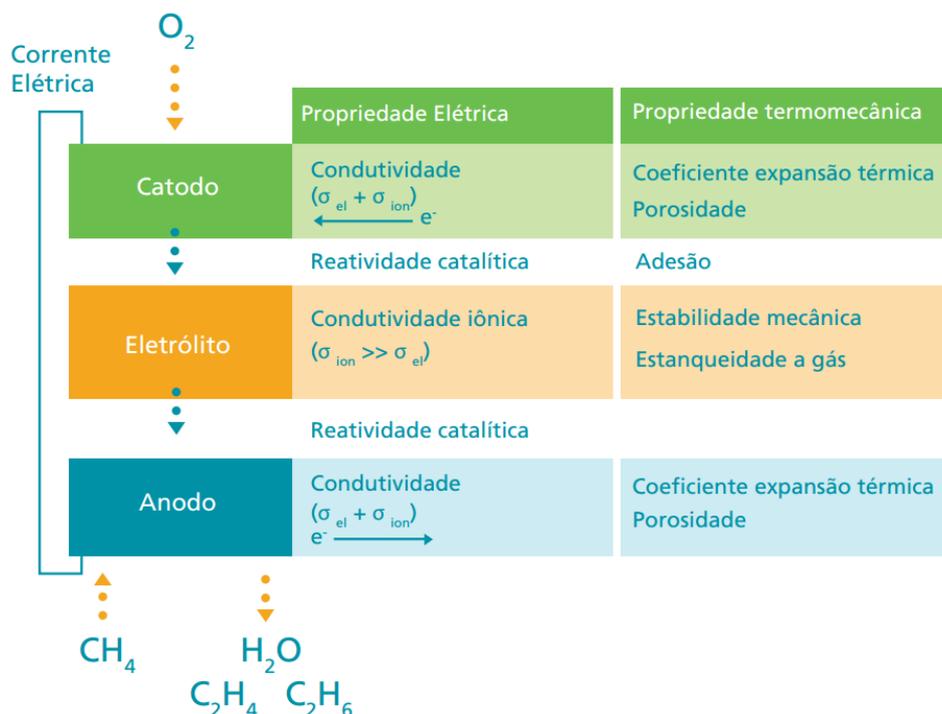
O método de operação mais inovador é a utilização direta de combustíveis, representado na Figura 10.d. Neste caso, não é adicionado vapor de água e as reações de conversão do combustível ocorrem diretamente sobre o material do anodo, por oxidação direta e/ou por reforma pela utilização da água ou dióxido de carbono produtos das reações no anodo. O combustível é então introduzido diretamente na

câmara do anodo, sem tratamentos prévios, desde que o material do anodo apresente características adequadas.

### 2.3.2. Componentes da PaCOS

Neste tópico são discutidas as características dos principais componentes de uma PaCOS (anodo, catodo e eletrólito) que devem ser atendidas para o bom funcionamento da pilha, ressaltando-se os aspectos funcionais de cada componente, bem como as propriedades específicas que os materiais devem apresentar a fim de atender a requisitos rigorosos para fabricação e operação do dispositivo.

Na Figura 11 é mostrado um diagrama esquemático de uma PaCOS, juntamente com as propriedades elétricas e mecânicas, de cada um dos constituintes da pilha, necessárias para o bom funcionamento das mesmas e nos tópicos seguintes serão discutidas cada componente e suas propriedades.



**Figura 11:** Diagrama esquemático de uma PaCOS e propriedades necessárias aos seus materiais [57].

### 2.3.2.1. Eletrólito

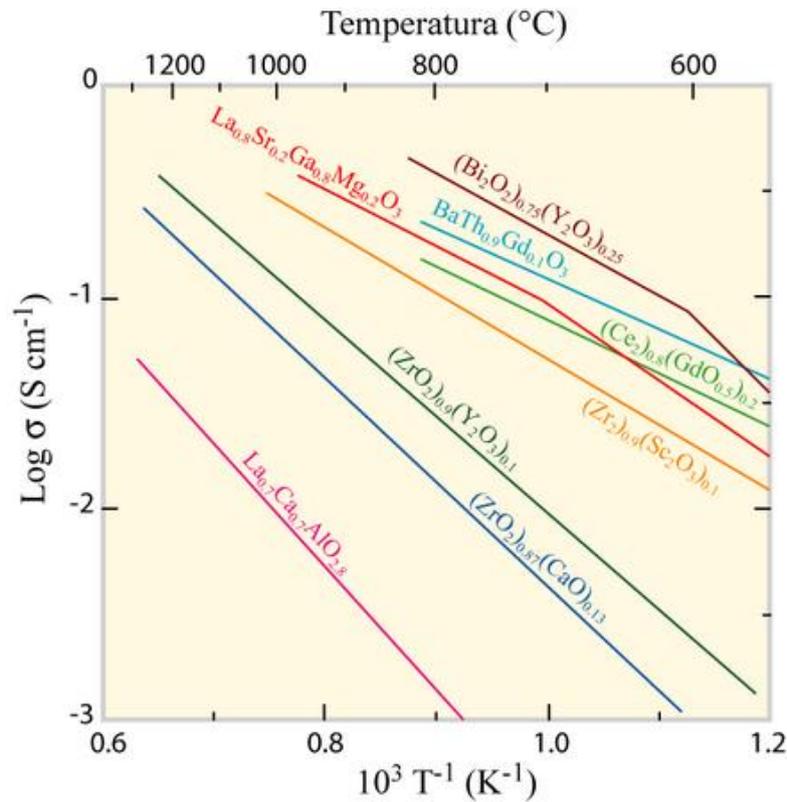
O eletrólito é o componente encarregado de garantir o caminho dos íons de oxigênio ( $O^{2-}$ ) do catodo até o anodo devendo, portanto apresentar elevada condutividade iônica (maior que  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e baixa condutividade eletrônica ( $<10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ), caso contrário tem-se um curto circuito na pilha e consequente queda na eficiência do sistema.

Neste sentido, o desempenho da PaCOS depende diretamente da capacidade do eletrólito conduzir os íons  $O^{2-}$ , característica esta maximizada em elevada temperatura de operação e utilização de eletrólito de espessura reduzida.

Em termos gerais, os principais parâmetros que denotam o bom desempenho de um eletrólito incluem: estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até aproximadamente  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; expansão térmica compatível com os demais componentes da pilha; compatibilidade química; impermeabilidade a gases (elevado grau de densificação); elevada resistência mecânica (resistência à fratura maior que  $400 \text{ MPa}$  à temperatura ambiente) e visando obter o funcionamento mais eficiente possível, os eletrólitos devem ter espessura reduzida e elevadas áreas de contato com os eletrodos. Adicionalmente, o eletrólito deve apresentar baixo custo e alta disponibilidade comercial [3].

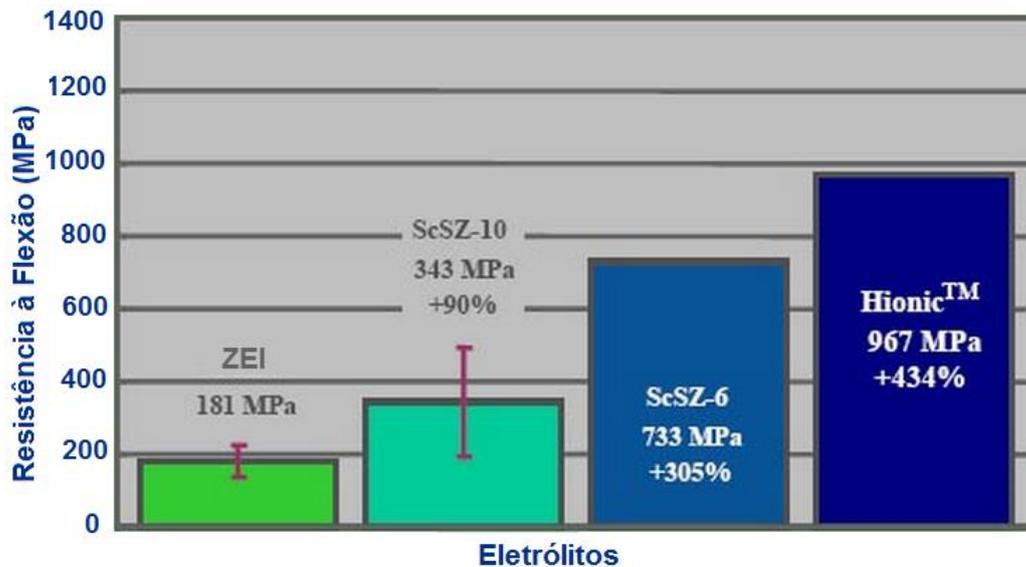
Embora existam diversos materiais alternativos, se consideradas as condições de operação da PaCOS, a zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (ZEI) com fase cúbica ainda é o material que apresenta melhores características. Além disso, a ZEI é o material mais estudado e avançado tecnologicamente, uma vez que já existem diversas aplicações práticas comerciais de sistemas à base de zircônia em dispositivos eletroquímicos como sensores, medidores de oxigênio e baterias, proporcionando assim um conhecimento prévio, bem estruturado e sólido, dos processos de fabricação deste material.

Na Figura 12, pode-se observar a variação da condutividade iônica de diferentes eletrólitos cerâmicos em função da temperatura. Apesar da ZEI não apresentar maior condutividade iônica dentre os demais materiais cerâmicos, do ponto de vista tecnológico, é o material mais utilizado, visto que esta cerâmica apresenta os requisitos essenciais necessários para aplicação em PaCOS descritas anteriormente.



**Figura 12:** Condutividade iônica dos materiais utilizados como eletrólito em função da temperatura (adaptada da referência 58).

Outros eletrólitos à base de zircônia têm sido extensivamente estudados para aplicação em PaCOS. A *NexTech Materials* desenvolveu um eletrólito de zircônia estabilizada com escândia (ZEE) denominado Hionic™ que segundo a empresa este material oferece resistência mecânica (Figura 13) e condutividade iônica maiores que o eletrólito convencional de ZEI [59].



**Figura 13.** Resistência à flexão de diferentes eletrólitos (adaptada da referência 59).

### 2.3.2.2. Catodo

A função do catodo é reduzir e ionizar o oxigênio, que se encontra na forma de gás ( $O_2$ ), a íon oxigênio ( $O^{2-}$ ), podendo, nessa forma, ser conduzido pelo eletrólito e combinar-se com o combustível no anodo. Assim, é imperativo que o catodo possua boa condutividade eletrônica e iônica provendo disponibilidade de elétrons para a redução do gás oxigênio e transportando o íon oxigênio até o eletrólito. A estrutura do catodo deve ser porosa para permitir o transporte rápido dos gases (produto e reagente), sendo necessário um material com elevada área superficial e reatividade electrocatalítica [4].

Entre os materiais mais utilizados como eletrodo catódico destacam-se as cerâmicas à base de manganita de lantânio ( $LaMnO_3$  - LSM), com substituição dos íons dos sítios A – da estrutura do tipo perovskita, de fórmula geral  $ABO_3$  – por cátions com raio iônico relativamente grande, como por exemplo, o estrôncio (Sr), criando lacunas eletrônicas nos sítios  $Mn^{3+}$  e/ou formação de vacâncias de oxigênio para manter a eletroneutralidade. Assim, a condutividade aumenta com o teor de estrôncio [60].

Contudo, em geral, esta substituição provoca um aumento no coeficiente de expansão térmica, incompatibilizando seu uso com os eletrólitos normalmente utilizados na PaCOS. Para compensar este efeito realiza-se também a substituição de parte dos íons lantânio por cátions menores, tais como o cálcio, que normalmente provoca uma diminuição no coeficiente de expansão térmica da manganita de lantânio.

Diversos estudos têm sido realizados visando a otimização das propriedades da LSM a partir da substituição dos sítios A e/ou B, visto que suas características variam conforme sua composição. A dopagem desses materiais é feita com o objetivo de otimizar as propriedades de condução eletrônica e iônica, minimizar a reatividade com o eletrólito e melhorar a compatibilidade de expansão térmica com os outros componentes da pilha. No entanto, nem todas essas modificações são benéficas para o desempenho do catodo.

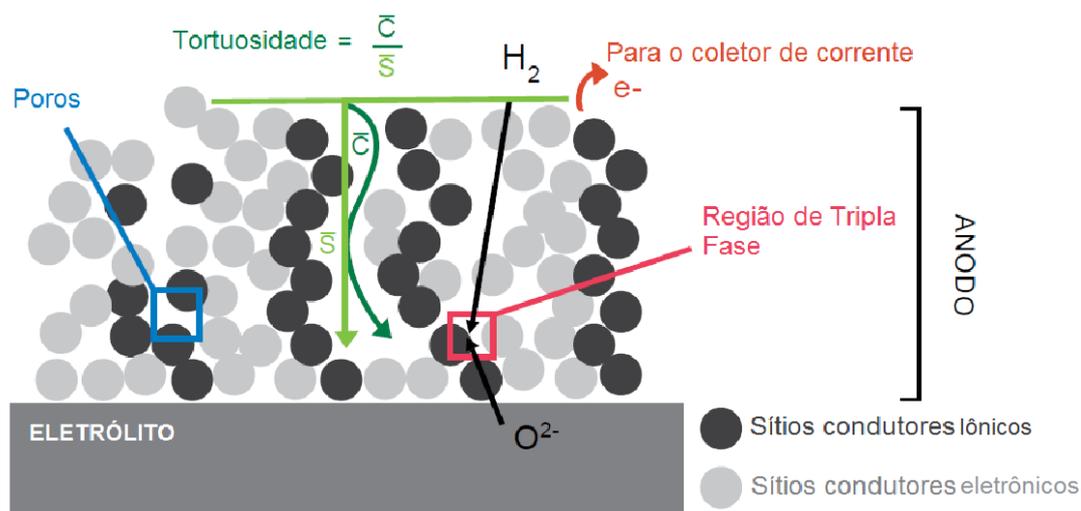
O uso de catodo compósito contendo LSM e ZEI, conhecido como catodo com funcionalidade gradual, também é uma alternativa interessante, pois atua como um local de transição entre as propriedades eletrônicas e iônicas, além de apresentar coeficiente de expansão térmica mais próximo dos materiais em contato [61].

### **2.3.2.3. Anodo**

O anodo tem a função de fornecer os sítios responsáveis em promover a reação de oxidação eletroquímica do gás combustível com os íons  $O^{2-}$  provenientes do catodo. Adicionalmente, o eletrodo anódico deve ser capaz de fornecer as trajetórias para que os elétrons sejam transportados do sítio de reação para o coletor de corrente.

Os sítios eletrocatalíticos, conhecidos como região de tripla fase (RTF), desempenham a função mais importante na pilha a combustível. A RTF é a região estabelecida entre os gases reagentes, o eletrólito e os eletrodos porosos, e estão espalhadas ao longo de toda a interface eletrólito/eletrodo e pelo próprio volume do

anodo, conforme a representação esquemática ilustrada na Figura 14. A distribuição de tamanho e a geometria dos grãos e dos poros são de grande relevância para maximizar a extensão da região de fase tripla e a permeação do gás combustível e assim reduzir as polarizações por concentração [62].



**Figura 14:** Representação esquemática da região de tripla fase (adaptada da referência 56).

Para atender as funções supracitadas, a estrutura do anodo deve apresentar uma rede tridimensional interconectada de material condutor que representa o sumidouro de produtos de reação. Caso a rede tridimensional não esteja totalmente interconectada, diz-se que não está percolada e o anodo exibe inabilidade eletrocatalítica. A rede tridimensional deve oferecer condução iônica razoável na temperatura de operação da pilha, de maneira a não limitar a reação que ocorre na região onde está em contato o gás, o condutor iônico e o condutor eletrônico.

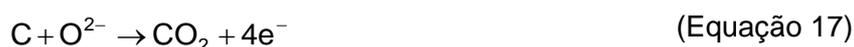
O material comumente utilizado como anodo, dominante em PaCOS por mais de quarenta anos, é um compósito metal-cerâmico (cermet) de Ni + ZEI, devido ao seu baixo custo, sua estabilidade em atmosfera redutora mesmo em altas temperaturas, além de seu coeficiente de expansão térmica ser bastante próximo daqueles dos demais componentes da PaCOS [63].

O melhor combustível para o sistema PaCOS é o hidrogênio puro. Contudo, o mesmo está sempre associado a outro elemento, de forma que para obtê-lo puro ou semipuro são utilizados processos de separação (reforma) de seu composto precursor. O hidrogênio é encontrado em praticamente todos os compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que as fontes mais importantes são as substâncias formadas principalmente de carbono e hidrogênio, conhecidas como hidrocarbonetos. Adicionalmente, o hidrogênio é encontrado na substância mais abundante do planeta, a água.

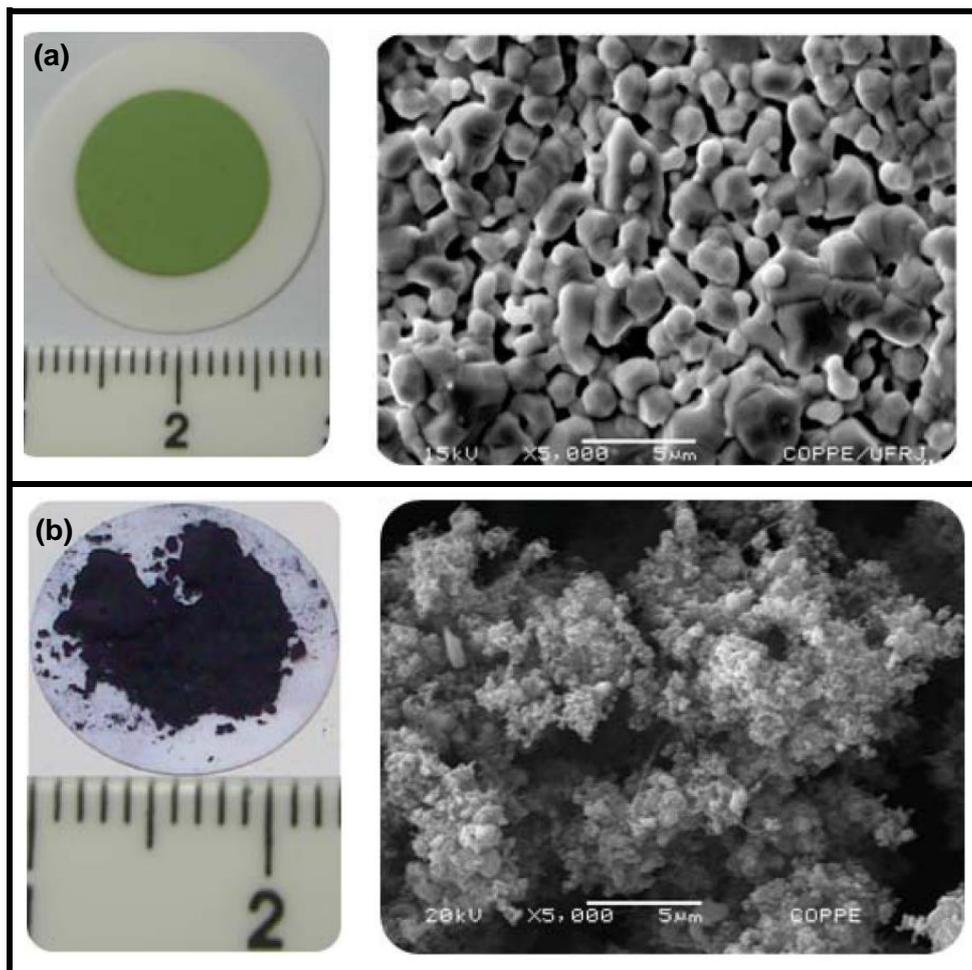
A elevada temperatura de operação do dispositivo PaCOS favorece a cinética das reações eletrocatalíticas, permitindo a reforma do combustível sobre o anodo da pilha, minimizando os custos associados à obtenção do combustível [30].

#### 2.3.2.3.1. Limitação do Anodo Convencional

O níquel metálico é um excelente catalisador para as reações de oxidação eletroquímica do hidrogênio. Entretanto, este metal também apresenta elevada atividade catalítica para a reação de craqueamento de hidrocarbonetos e alcoóis, resultando na deposição irreversível de carbono sobre os sítios catalíticos do Ni, levando à perda de desempenho e baixa durabilidade da pilha [64-68]. As seguintes reações (Equações 15-18) podem ocorrer simultaneamente no anodo:



A Figura 15.a mostra uma fotografia e uma micrografia de um anodo convencional NiO-ZEI antes de ser submetido a atmosfera redutora. A Figura 15.b mostra a fotografia e a micrografia do anodo após exposição ao etanol



**Figura 15:** Fotografias e micrografias eletrônicas de varredura do (a) anodo Ni-ZEI antes da operação e (b) após exposição ao etanol a 950°C por 1h [69].

A micrografia eletrônica de varredura apresentada na Figura 15.a revela uma superfície bastante homogênea, livre de defeitos, com grau de sinterização adequado, e com rede de grãos de zircônia e níquel interconectados, além de um bom grau de porosidade. O anodo de NiO-ZEI foi reduzido em atmosfera de hidrogênio e exposto a etanol anidro por 1h a 950 °C. A Figura 15.b mostra a fotografia e a micrografia do anodo após exposição ao etanol e verifica-se uma superfície e microestrutura completamente destruídas pelo carbono [69].

Assim, os anodos de cermet Ni-ZEI são adequados apenas quando se utiliza como combustível hidrogênio puro, sendo necessário o estudo e desenvolvimento de

materiais alternativos para aplicação em sistemas que operem com utilização direta de hidrocarbonetos como combustível. Estes novos materiais, além de atender aos requisitos intrínsecos de um anodo, devem também apresentar elevada seletividade eletrocatalítica e minimizar ou eliminar o craqueamento do hidrocarboneto.

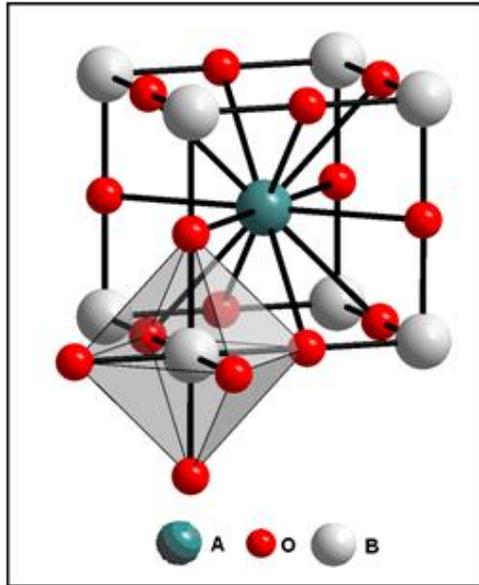
Cabe ressaltar que em um reator tipo PaCOS não é possível otimizar os materiais por componente, isto é, o desenvolvimento deve considerar o dispositivo no seu conjunto. Esta restrição fez com que relativamente poucas opções de materiais tenham sido aplicadas, na prática, nas pilhas a combustível de óxido sólido nas últimas décadas.

#### **2.3.2.3.2. Anodo para Acoplamento Oxidativo Eletroquímico do Metano**

Os óxidos de metal promovidos com os óxidos de lantânio são catalisadores ativos e seletivos no acoplamento oxidativo do metano. Isto tem despertado interesse no estudo dos óxidos à base de lantânio com estrutura cristalina do tipo perovskita que apresenta grande mobilidade de elétrons e íons de oxigênio, o que a torna adequada para a reação de acoplamento oxidativo do metano.

##### ***Estrutura Perovskita***

A estrutura cristalográfica ideal dos óxidos perovskitas  $ABO_3$ , apresenta simetria cúbica, com grupo espacial  $Pm\bar{3}m-O_h$ , onde o cátion do sítio A apresenta coordenação com 12 íons oxigênio e o cátion do sítio B com 6 íons oxigênio, conforme apresentado na Figura 16. O cátion A ocupa o centro do cubo, os cátions B se localizam nos vértices e os ânions oxigênio se centralizam nas arestas do cubo.



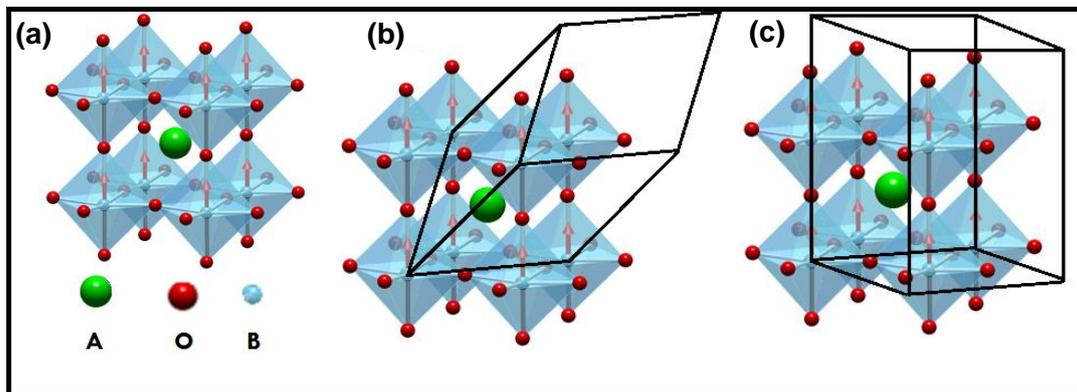
**Figura 16:** Representação esquemática da estrutura cristalina da perovskita cúbica,  $ABO_3$  [70].

Grande parte das perovskitas apresenta distorções da estrutura cúbica ideal, com perda da simetria, formando redes romboédricas, ortorrômbicas e tetragonais. Tais distorções podem ser geradas por três mecanismos básicos: (i) distorção dos octaedros gerada pelo efeito Jahn-Teller; (ii) inclinação ou rotação dos octaedros gerada pela substituição dos íons do sítio A por íons de raio iônico diferentes; e (iii) deslocamento dos íons nos sítios B.

Para as estruturas perovskitas distorcidas pode-se esperar certa tolerância de preenchimento da célula unitária pelos íons de diferentes tamanhos, que pode ser quantificada em termo do fator de tolerância de Goldschmidt ( $t$ ). Assim, com base em considerações geométricas, podem-se definir os limites toleráveis dos tamanhos dos cátions que formam a estrutura perovskita mediante um fator de tolerância de Goldschmidt, definido pela Equação 19 [71].

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{(Equação 19)}$$

onde  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_O$  são os raios iônicos dos cátions dos sítios A, B e do íon oxigênio, respectivamente. Compostos com fator de tolerância próximo à unidade ( $t = 1$ ) apresentam simetria cúbica. Quando o fator de tolerância é menor que a unidade, o ângulo de ligação B-O-B diminui, levando a uma mudança no grupo espacial, de  $Pm\bar{3}m$  (cúbica, Figura 17.a) para  $R\bar{3}c$  (romboédrica, Figura 17.b) devido à rotação ou inclinação dos octaedros ( $BO_6$ ). Para valores mais afastados da unidade surge a estrutura ortorrômbica, com grupo espacial de mais baixa simetria ( $Pnma$ , Figura 17.c). Para fatores de tolerância menores que 0,7 estruturas cristalinas diferentes das perovskitas são preferencialmente formadas.



**Figura 17:** (a) Estrutura perovskita ideal (cúbica  $Pm\bar{3}$ ), (b) distorção romboédrica ( $R\bar{3}c$ ) e (c) distorção ortorrômbica ( $Pnma$ ) (adaptada da referência 72).

O fator de tolerância serve como guia de adaptação cristalográfica dos íons na estrutura do tipo perovskita, em determinadas condições de pressão e temperatura. Entretanto, não é o único indicador do grupo espacial, uma vez que outros fatores como grau de covalência, interações metal-metal, efeito Jahn-Teller e efeitos de par ordenado são também responsáveis pela organização dos íons na estrutura.

As perovskitas  $ABO_3$  constituem estruturas versáteis uma vez que a sua composição pode ser amplamente alterada pela substituição parcial dos átomos dos sítios A e/ou B, passando a adquirir uma nova composição  $A_{(1-x)}A_xB_{(1-y)}B_yO_{3-\delta}$ , na qual x

e y representam o grau de substituição e  $\delta$  representa a deficiência de oxigênio. Uma ampla faixa de elementos pode ocupar os sítios A e B na estrutura, conseqüentemente, inúmeras modificações, responsáveis pelas propriedades do material, podem ser realizadas, de forma a adaptá-los, tornando-os altamente práticos para a aplicação de interesse.

### Substituição do sítio A e/ou B da perovskita

A composição da perovskita pode ser alterada, contudo para garantir a estabilidade estrutural os cátions dos sítios A e B devem satisfazer alguns pré-requisitos. Os cátions do sítio B devem possuir preferência pela coordenação octaédrica e os cátions do sítio A apresentar tamanhos adequados. Para isto, o raio iônico do cátion A e B devem ser maiores que 0,09 nm e 0,051 nm, respectivamente, a fim de que os metais sejam estáveis neste arranjo. A Figura 18 mostra os elementos químicos que podem ser acomodados no sítio A e B da estrutura perovskita.

Diagrama da tabela periódica com os elementos químicos coloridos de acordo com sua ocupação nos sítios A e B da estrutura perovskita. O sítio A é representado por um retângulo rosa e o sítio B por um retângulo azul. Os elementos do sítio A incluem H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Ti, Zr, Hf, Y, Nb, Ta, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Uut, Uuq, Uup, Uuh, Uus, Uuo, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No.

**Figura 18:** Elementos químicos que podem ocupar o sítio A e B da estrutura perovskita (adaptada da referência 71).

A substituição parcial dos sítios A e B por outros metais com diferentes estados de oxidação promove a formação de defeitos estruturais, tais como lacunas aniônicas ou catiônicas para manter a eletroneutralidade do composto. Por exemplo, a substituição dos cátions  $A^{3+}$  e/ou  $B^{3+}$  por um metal preferencialmente mais estável, com estado de oxidação menor que +3, produz lacunas de oxigênio criadas devido à compensação de carga. Esta ocorrência interfere na propriedade redox do material.

Em geral, as propriedades catalíticas de condutores mistos tipo perovskitas estão intimamente relacionadas com a natureza do cátion do sítio B. Já os cátions do sítio A apresentam, geralmente, inatividade catalítica e influenciam fortemente a não estequiometria dos óxidos, afetando a mobilidade dos íons [73].

Neste cenário, os materiais com estrutura perovskita vêm sendo intensamente investigados, devido à flexibilidade na variação estrutural e diferentes propriedades físicas que estão estritamente relacionados às distorções nos octaedros na rede da estrutura cúbica ideal.

### ***Aluminato de Lantânio***

Materiais à base de  $LaAlO_3$  com estrutura perovskita são condutores do *tipo-p*, ou seja, contêm espécies de oxigênio que favorecem a sua aplicação com características apropriadas para operar como anodo de PaCOS [48, 74, 75]. Além disso, estes materiais contêm espécies de oxigênio fortemente ligadas e, portanto, destacam-se como um potencial eletrocatalisador para a reação de acoplamento oxidativo do metano de forma seletiva.

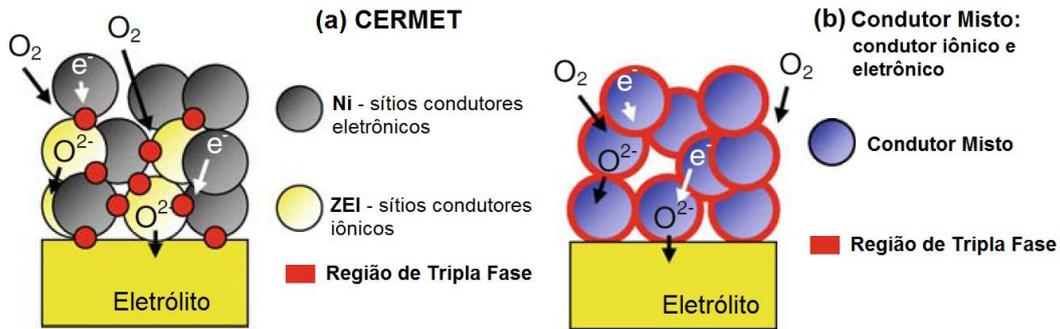
As propriedades do aluminato de lantânio podem ser modificadas pela substituição parcial dos cátions nos sítios A e B por outros com estado de oxidação apropriado, com o objetivo de adequar as características físico-químicas do material às aplicações desejadas em comparação com as perovskitas intrínsecas [38, 43, 65].

A substituição parcial do sítio A por cátions com valência menor que +3 aumenta a condutividade iônica do material devido à formação de vacância de oxigênio. O tamanho do íon dopante deve ser o mais próximo do tamanho do íon da rede ( $r_{\text{La}^{+3}} = 0,136 \text{ nm}$ ) para minimizar a tensão local ao redor do íon dopante e a tensão de longo alcance na rede. O melhor dopante para o cátion do sítio A é o estrôncio ( $r_{\text{Sr}^{+2}} = 0,144 \text{ nm}$ ) por seu raio iônico ser próximo ao do lantânio.

A mesma linha de raciocínio se aplica para o cátion B, ou seja, para evitar deformação na rede, o íon do sítio B deve se ajustar ao espaço do octaedro disponível. Para a obtenção de uma perovskita com estrutura cúbica ideal o raio iônico do elemento B, calculado a partir do fator de Goldschmidt, deve ser próximo a 0,056 nm. O alumínio tem um valor de raio iônico de 0,0535 nm, portanto o aluminato de lantânio ( $\text{LaAlO}_3$ ) apresenta fator de tolerância um pouco maior que a unidade (1,009), consequência do cátion  $\text{Al}^{+3}$  ser relativamente menor que o interstício disponível no octaedro.

A substituição parcial do cátion alumínio no sítio B da perovskita geralmente tem como principal objetivo melhorar a condutividade eletrônica do material, tornando-o potencial candidato para aplicação como anodo. Elementos com valência mista, tais como Mn, Co, Fe, Ni ou Cr têm sido investigados [65, 67, 71, 76].

Neste contexto, a combinação de dopantes no sítio A e B da perovskita torna o aluminato de lantânio codopado um material condutor misto, ou seja, condutor iônico e eletrônico. Em anodos tipo *cermet* (tal como o anodo convencional Ni-ZEI) a região de tripla fase é bastante limitada à pequena região onde o metal está em contato com a ZEI sob a presença do gás combustível, conforme representado na Figura 19.a.



**Figura 19:** Região de tripla fase em anodo (a) tipo cermet Ni-ZEI e (b) condutor iônico e eletrônico (adaptada da referência 77).

Uma forma de melhorar o desempenho de uma PaCOS é ampliar os sítios reacionais (as regiões de tripla fase) onde ocorrem as reações eletroquímicas, mediante a substituição do anodo tipo *cermet* por um anodo condutor misto (iônico e eletrônico). Assim, quando o material cerâmico condutor misto é aplicado como anodo todas regiões de contato entre grãos e poros acessíveis ao gás são regiões de contato triplo, como ilustrado esquematicamente na Figura 19.b. É importante destacar que os óxidos condutores mistos ampliam os sítios onde ocorrem as reações eletroquímicas, contudo os mesmos não têm condutividade eletrônica suficiente para substituir o metal em PaCOS de alto desempenho.

Na literatura existem poucos trabalhos sobre anodos para utilização de reatores tipo PaCOS para acoplamento oxidativo eletroquímico de metano, não sendo possível basear-se em estudos anteriormente auferidos, o que torna imprescindível o bom senso na escolha do eletrocatalisador adequado.

Os conceitos subjacentes à escolha do eletrocatalisador para AOM são utilizados para formular critérios que permitam uma escolha racional dos cátions a ser incorporados na estrutura do aluminato de lantânio. Em conclusão e com base nos poucos estudos encontrados, o aluminato de lantânio intrínseco ( $\text{LaAlO}_3$ ) e parcialmente dopado nos sítios A ( $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_3$ ) e/ou B ( $\text{LaAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ) apresenta-se com perfil capaz de atender aos requisitos essenciais para aplicação como eletrocatalisador para a promoção da reação de AOEM em reator do tipo PaCOS.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Procedimento Experimental

Nesse capítulo são apresentadas as metodologias experimentais utilizadas no âmbito deste trabalho, incluindo os métodos de preparação das pilhas unitárias e as técnicas de caracterização. As etapas de desenvolvimento são apresentadas no fluxograma da Figura 20 e detalhadas nos itens a seguir.

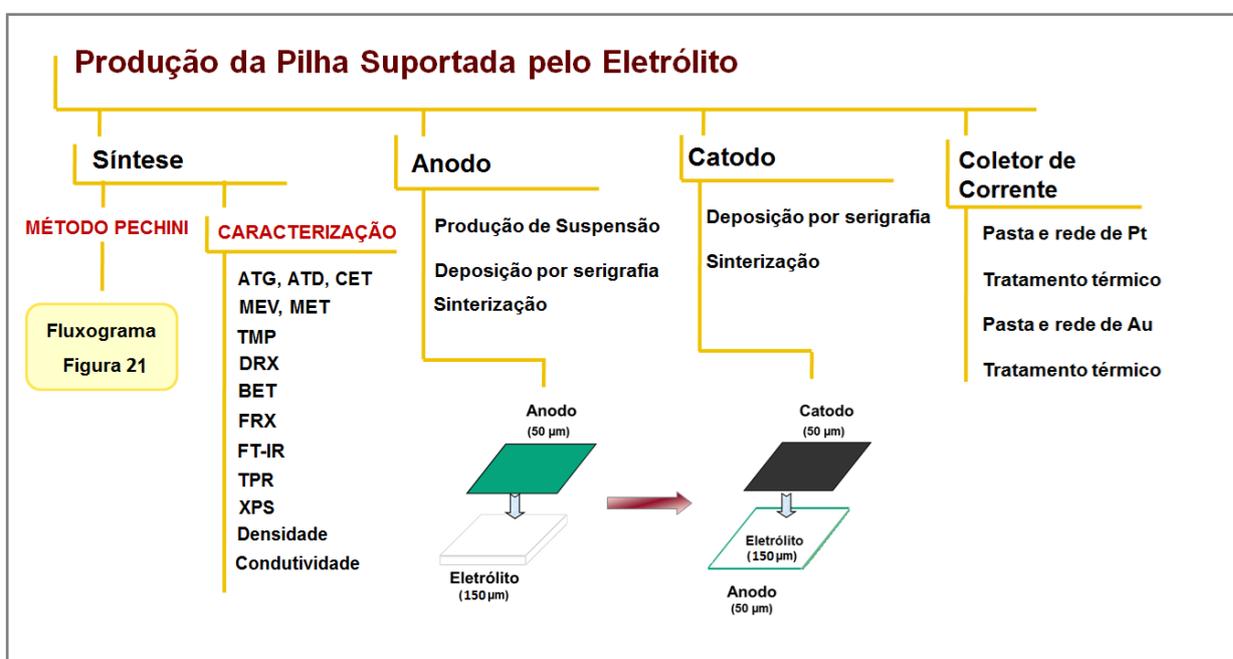


Figura 20: Fluxograma esquemático das etapas que compõem o desenvolvimento da tese proposta.

3.1.1. Síntese do Pó Cerâmico pelo Método Pechini

As composições químicas dos eletrocatalisadores de aluminato de lantânio intrínseco e parcialmente dopadas com estrôncio (Sr) no sítio A e/ou manganês (Mn) no sítio B da estrutura perovskita e as designações abreviadas das amostras estão apresentadas na Tabela 2.

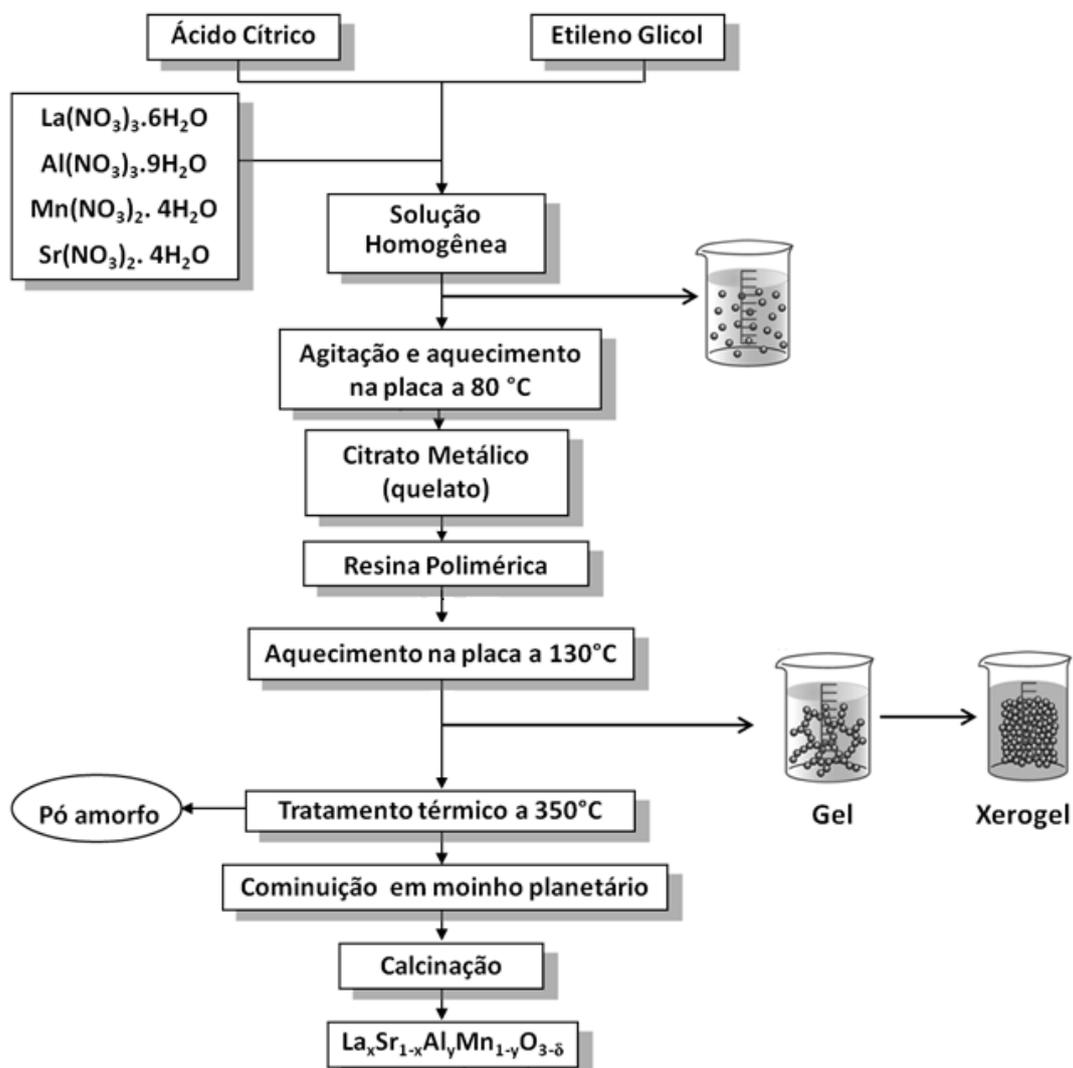
A escolha das composições dos eletrocatalisadores desenvolvidos neste trabalho foi embasada em testes preliminares realizados em nosso grupo de pesquisa que configuraram a primeira prova de conceito para a tecnologia que se busca desenvolver. Esta linha de pesquisa resultou na publicação de relatórios técnico-científicos com registro na Fundação Coppetec, uma dissertação e uma patente [13, 47, 78].

**Tabela 2:** Composição química dos eletrocatalisadores estudados.

<b>Composição Química</b>	<b>Amostra</b>
$\text{LaAlO}_3$	LAO
$\text{LaAl}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$	LAMO
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{AlO}_3$	LSAO
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Al}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$	LSAMO

A síntese dos pós cerâmicos foi realizada pelo método Pechini. Este método de síntese, também conhecido como método citrato ou método dos precursores poliméricos, consiste na formação de um quelato, que nada mais é do que um íon metálico formado pela reação entre um ácido carboxílico como, por exemplo, ácido cítrico ou ácido fórmico, e a solução dos cátions metálicos, na forma de nitratos, cloretos, oxalatos, acetatos ou hidróxidos. Os nitratos metálicos em geral são dentre as fontes de íons os sais mais usados pela maior solubilidade em água. A adição de um álcool polihidroxiado e a eliminação do excesso de solvente por elevação da temperatura promovem a formação de uma resina polimérica de alta viscosidade que impede a segregação dos cátions durante a decomposição térmica. A calcinação da resina em ar resulta na quebra e carbonização da resina. A ideia geral do método é distribuir os cátions homogeneamente através da estrutura polimérica.

O fluxograma esquemático do procedimento experimental empregado na síntese dos eletrocatalisadores está representado na Figura 21.



**Figura 21:** Fluxograma esquemático do procedimento experimental empregado na síntese dos eletrocatalisadores pelo método de Pechini.

Os sais precursores utilizados foram os nitratos dos respectivos metais de interesse, além do ácido cítrico e etileno glicol usados como agentes de complexação e polimerização, respectivamente. Na Tabela 3 estão relacionadas as substâncias usadas como reagentes para a produção dos eletrocatalisadores, a procedência e o grau de pureza.

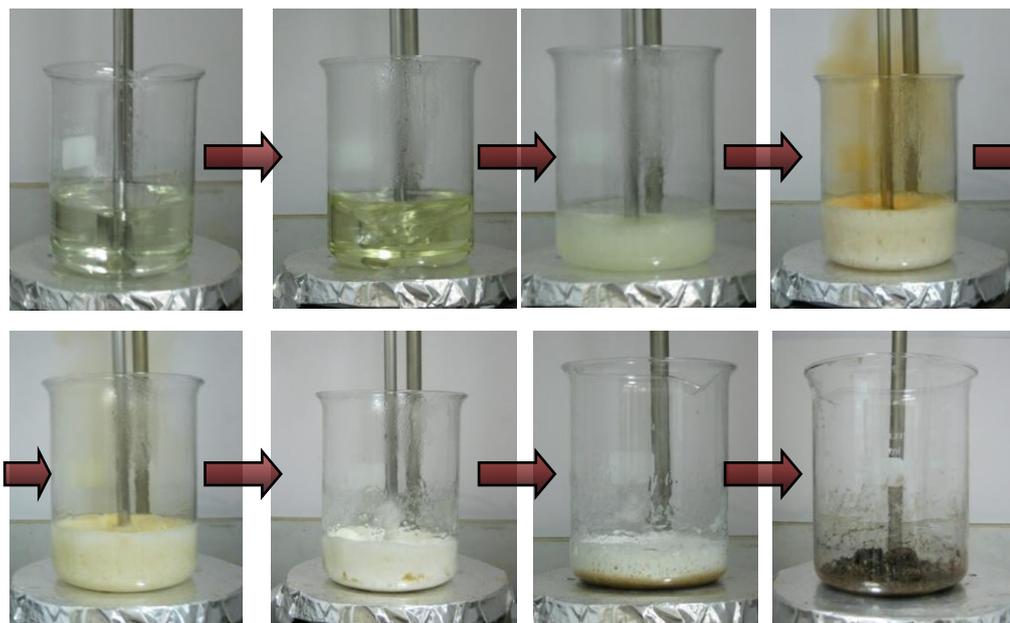
**Tabela 3:** Reagentes, fórmulas, procedência e grau de pureza das substâncias utilizadas na síntese dos pós cerâmicos.

REAGENTE	FÓRMULA	PROCENDÊNCIA	PUREZA (%)
Nitrato de lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,0
Nitrato de alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98,0 – 102,0
Nitrato de manganês	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	98,0
Nitrato de estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,0
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Vetec	99,5
Etileno glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Vetec	99,5

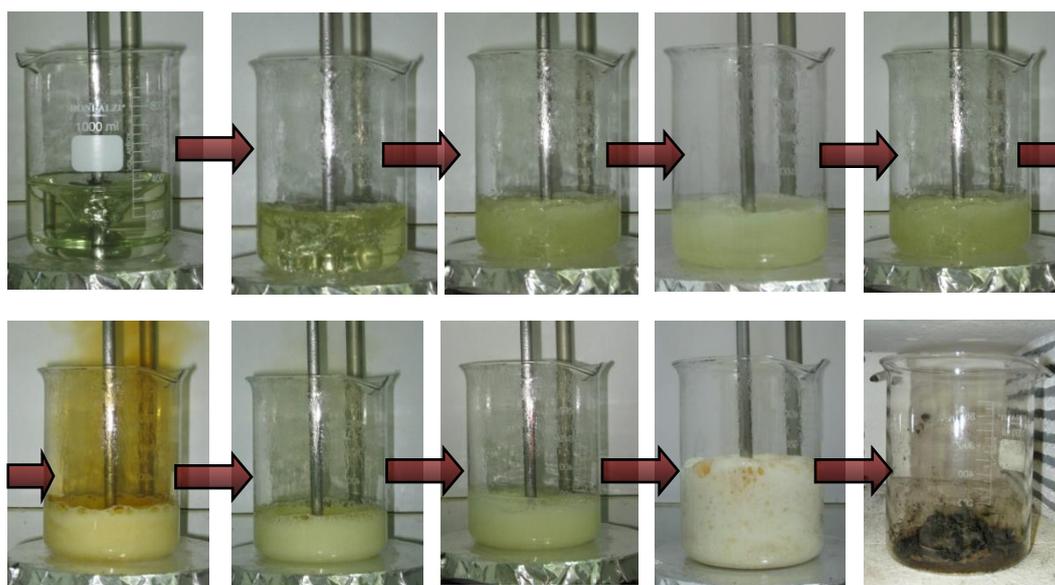
Os reagentes foram pesados em balança analítica nas proporções requeridas a fim de obter as composições desejadas. A razão molar de etilenoglicol:ácido cítrico:cátions é de 10:5:1. Os reagentes sólidos foram solubilizados em água deionizada. O etilenoglicol foi adicionado à solução aquosa de ácido cítrico e a mesma foi mantida sob agitação por 10 minutos em temperatura ambiente. As soluções dos nitratos foram adicionadas à mistura e mantida sob agitação por 30 minutos em temperatura ambiente.

A solução homogênea e límpida foi mantida sob agitação constante e aquecimento a 80 °C. Nesta etapa, ocorreu o processo de evaporação da água (solvente) e saída de vapores de  $\text{NO}_x$  e  $\text{NH}_4$ . O aumento da viscosidade da solução resultou na formação de um gel. Após a formação do xerogel a agitação foi removida e aumentou-se a temperatura gradativamente até atingir 130 °C. O gel denso foi mantido nesta condição por aproximadamente 3 horas. Em seguida, a resina obtida foi submetida ao tratamento térmico de 350 °C em forno com exaustão durante 6h com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Após pirólise, o pó amorfo foi homogeneizado com auxílio de almofariz e pistilo, com intuito de cominuir as partículas do sistema, e peneirado em malha de 147 mesh. Por fim, o material foi calcinado a 900 °C por 6h com taxa de aquecimento de 10 °C/min, e novamente peneirado em malha de 147 mesh.

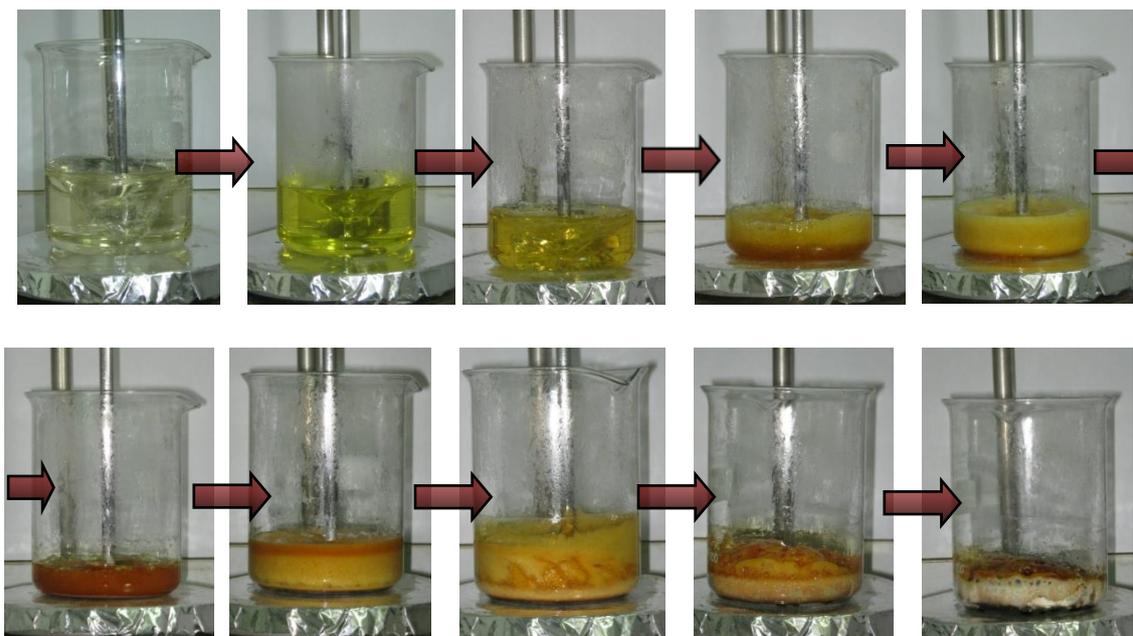
As Figuras 22 a 25 apresentam fotos das diferentes etapas do processo da síntese dos eletrocatalisadores pelo método Pechini, observando a mudança de coloração no decorrer da síntese até a obtenção de um material amorfo. A variação de coloração é atribuída aos compostos intermediários formados a partir dos reagentes de partida.



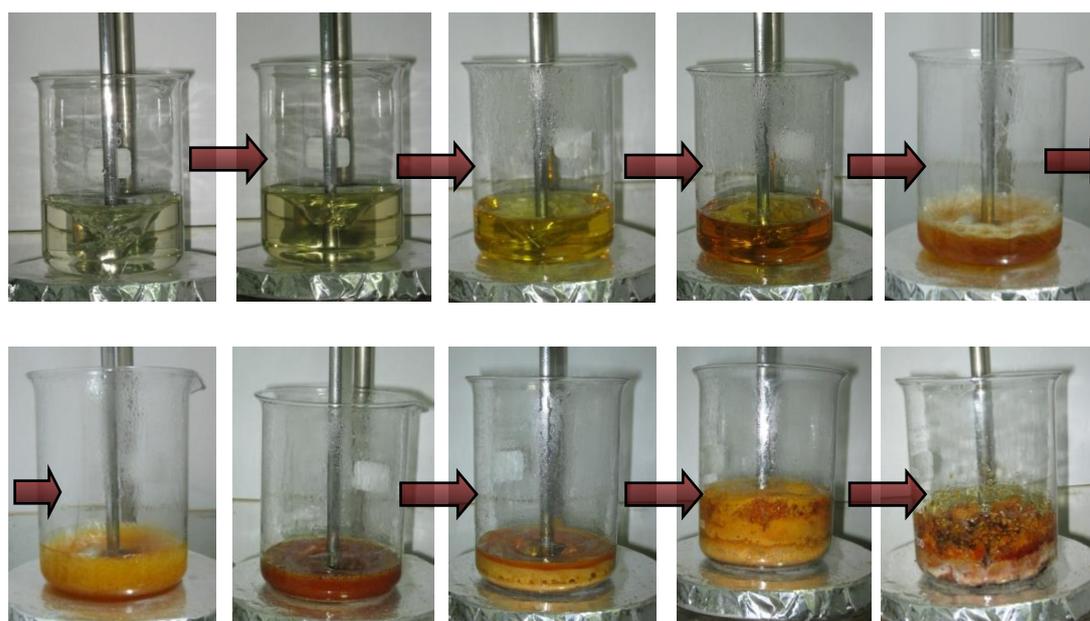
**Figura 22:** Etapas da síntese do eletrocatalisador LAO pelo método Pechini.



**Figura 23:** Etapas da síntese do eletrocatalisador LSAO pelo método Pechini.



**Figura 24:** Etapas da síntese do electrocatalisador LAMO pelo método Pechini.



**Figura 25:** Etapas da síntese do electrocatalisador LSAMO pelo método Pechini.

### 3.1.2. Produção da PaCOS Unitária

Na Tabela 4 estão relacionados os precursores utilizados na preparação das pilhas unitárias e a procedência.

**Tabela 4:** Precursores utilizados na produção da pilha unitária e procedência.

<b>Precursores</b>	<b>Procedência</b>
Dispersante (base de terpineol)	<i>Fuel Cell Materials</i>
Amido de Milho	-
Eletrólito Hionic™	<i>Fuel Cell Materials</i>
Suspensão de ouro	<i>ElectroScience Laboratories</i>
Fio e rede de ouro	<i>Goodfellow</i>
Suspensão de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	<i>Fuel Cell Materials</i>
Aremco 552	<i>Aremco Technologies LCC</i>

### 3.1.3. Produção da Suspensão Anódica

As suspensões cerâmicas, também denominadas barbotinas, são compostas por pós cerâmicos finos dispersos em solvente e alguns aditivos orgânicos (tais como, dispersantes, ligantes e plastificantes) que conferem a estas características importantes de viscosidade, homogeneidade e estabilidade.

As suspensões cerâmicas para fabricação dos anodos foram preparadas a partir da mistura dos pós cerâmicos (eletrocatalisadores), um dispersante comercial à base de terpineol (*Ink Vehicle* da empresa *Fuel Cell Materials*) e 25% (p/p) de formador de poros (amido de milho). A cominuição das partículas e a homogeneização das suspensões foram realizadas em um moinho planetário de bolas (RETSCH PM100 ou PM400 – Figura 26), visando à obtenção de uma suspensão coloidal viscosa, estável e com alto teor de sólidos homogeneamente distribuídos. Vasos de moagem com capacidade para 50 mL e corpos moedores (10 mm de diâmetro), ambos de zircônia, foram utilizados para este propósito.

É importante salientar que, para cada composição de material utilizada na produção de suspensão cerâmica deve-se avaliar a velocidade de rotação, tempo e sentido de inversão de rotação do moinho para a produção da suspensão. As condições utilizadas foram: rotação de 200 rpm por 360 minutos e inversão a cada 10 minutos.

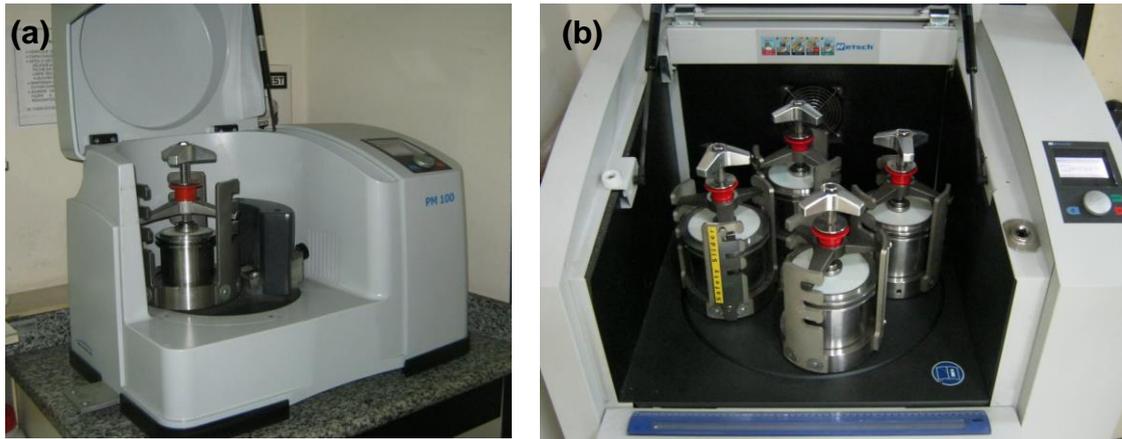


Figura 26: Foto do moinho planetário de bolas da Retsch modelos (a) PM 100 e (b) PM 400.

### 3.1.4. Eletrólito

Para a manufatura das pilhas unitárias foi utilizado como “suporte” o eletrólito comercial de zircônia estabilizada com escândia com espessura de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$  e geometria circular de 20 mm de diâmetro. Na Figura 27 estão apresentados o difratograma de raios X e a composição química (determinada por FRX) do eletrólito Hionic™. O difratograma de raios X do eletrólito *Hionic* evidencia a presença da estrutura cúbica (F m -3 m) tipo fluorita, com alta cristalinidade.

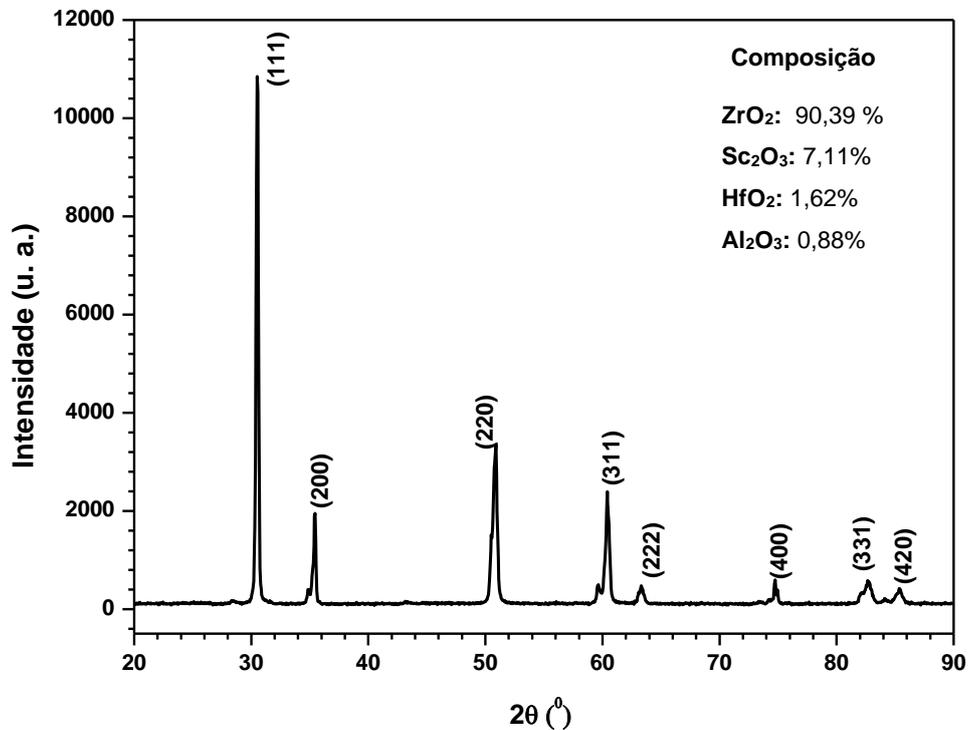


Figura 27: Difratograma de raios X do eletrólito Hionic™ da Fuel Cell Materials.

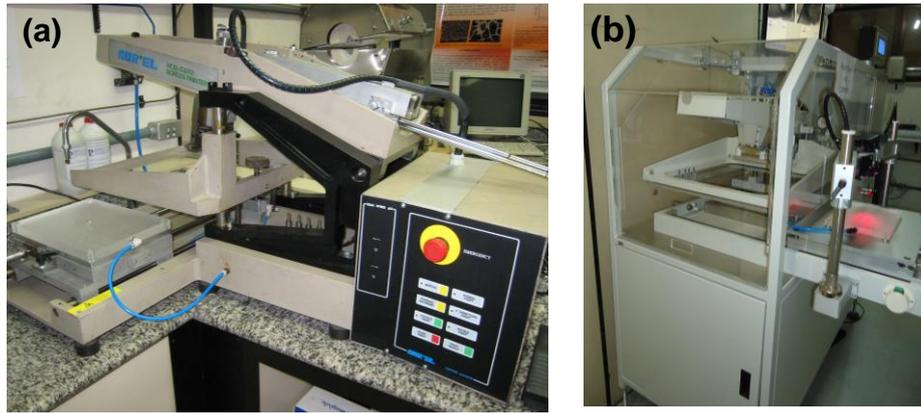
### 3.1.5. Processo de Deposição por Serigrafia

O método de serigrafia é utilizado para produzir filmes porosos ou densos, de pequenas ou grandes extensões e espessura da ordem entre 5 a 100  $\mu\text{m}$ . A deposição de filmes por serigrafia apresenta diversas vantagens em relação a outras técnicas, dentre as quais pode se destacar a reprodutibilidade e o baixo custo, que a torna potencialmente interessante para aplicações em escala industrial e semi-industrial. A principal desvantagem é a dificuldade de se trabalhar com filmes muito finos ( $<5 \mu\text{m}$ ) [79].

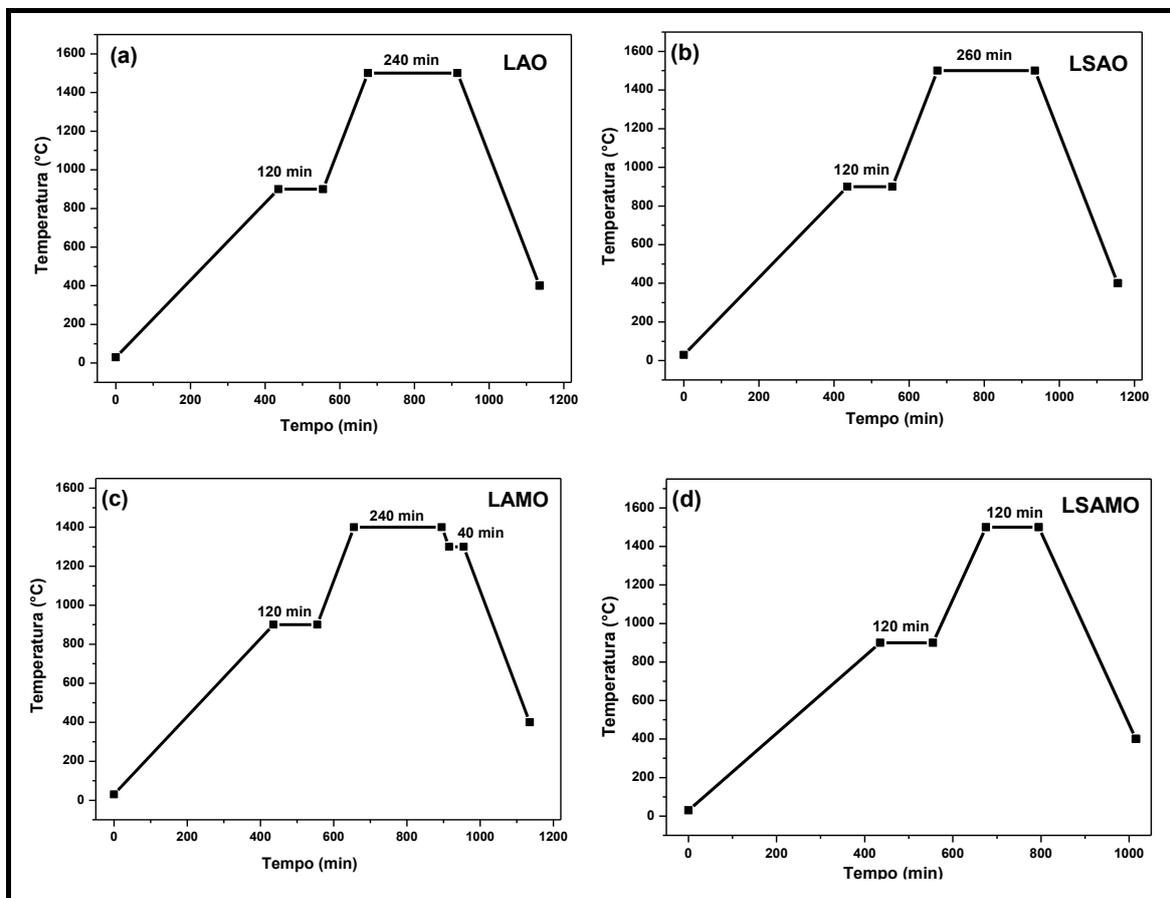
O processo basicamente consiste na preparação de uma suspensão altamente viscosa (contendo o pó cerâmico, plastificante e ligante). Em seguida, um rolo de borracha move a suspensão cerâmica sobre uma tela, cuja malha é previamente definida. Isto causa a diminuição da viscosidade da pasta, permitindo a passagem desta através das aberturas da tela, sendo depositada sobre o substrato [77, 79].

A deposição da suspensão cerâmica anódica foi realizada em equipamento de serigrafia marca Aurel, modelo C880 ou 900 (Figura 28), com telas de aço inox, abertura de 200 mesh. As suspensões foram depositadas sobre o eletrólito de maneira que os eletrodos fiquem centralizados neste, em formato de um disco de aproximadamente 1 cm de diâmetro e espessura aproximada de 50  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, alguns parâmetros devem ser controlados para a produção do filme da melhor maneira possível, para que este fique homogêneo e tenha uma boa adesão com o substrato ao final do processamento. A preparação do substrato é muito importante para que a suspensão possa molhar bem a superfície do mesmo, isto porque a presença de impurezas e gordura pode modificar a energia superficial do substrato diminuindo a molhabilidade da suspensão.

Após a deposição o conjunto eletrólito/anodo de cada material eletrocatalisador estudado foi sinterizado nas condições apresentadas na Figura 29.



**Figura 28:** Equipamentos de serigrafia da marca Aurel modelos (a) C8810 e (b) 900.



**Figura 29:** Condições de sinterização para os eletrocatalisadores (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO.

Após a caracterização e otimização das propriedades do conjunto anodo/eletrólito, a suspensão comercial catódica de LSM de composição  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  foi depositada por serigrafia sobre a outra face do eletrólito. Em

seguida, todo o dispositivo foi submetido ao programa de tratamento térmico apresentado no gráfico da Figura 30 para a sinterização do material cerâmico. Por fim, foram introduzidos os elementos coletores de corrente, fio, rede e suspensão de ouro para a realização dos testes de desempenho eletroquímico. O tratamento térmico para a fixação dos elementos coletores de corrente pode ser visto na Figura 31.

A Figura 32 (a-d) apresenta as fotografias das etapas de produção de uma pilha botão.

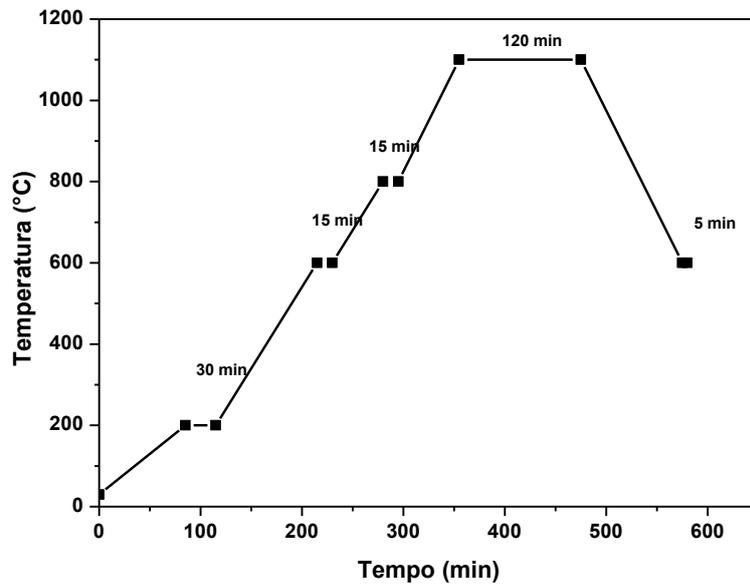


Figura 30: Patamar de temperatura de calcinação da suspensão do catodo comercial (LSM).

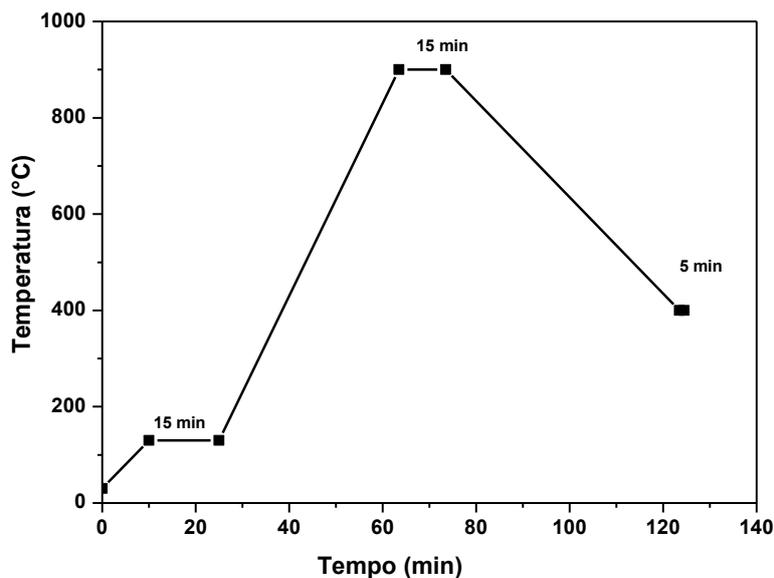
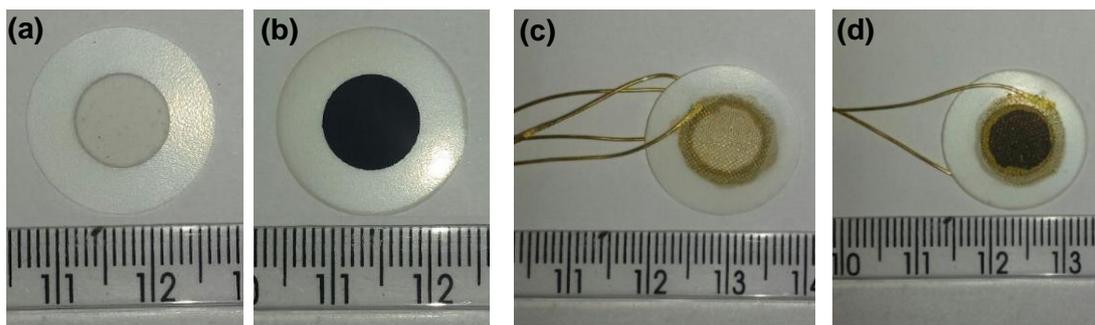


Figura 31: Patamar de temperatura de calcinação da suspensão de ouro.



**Figura 32:** Fotografias das etapas de produção da pilha botão LAO: (a) anodo, (b) catodo, (c) e (d) anodo e catodo com fio e rede de Au, respectivamente.

## 3.2. Técnicas de Caracterizações

### 3.2.1. Difração de Raios X (DRX) e Refinamento pelo Método de Rietveld

Os pós eletrocalisadores foram submetidos à difração de raios X para a identificação das fases cristalinas, dos parâmetros de rede das células unitárias das soluções sólidas e determinação do tamanho médio de cristalito. Após sinterização e os testes de desempenho eletroquímico também foram avaliados se as estruturas cristalinas dos materiais componentes mantiveram-se estáveis nas condições de operação da pilha e se não houve formação de fases indesejáveis, devido à decomposição de algum composto capaz de interferir no desempenho da mesma.

Esta técnica baseia-se no estudo do diagrama de difração produzido pela interferência das reflexões geométricas dos feixes de radiação monocromática de raios X incidentes sobre a amostra. A partir dos difratogramas das amostras analisadas foi calculado o tamanho médio de cristalitos através da equação de Scherrer (Equação 20) utilizando o programa FullProf.

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 20})$$

onde L é o tamanho médio do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda da fonte de raios X (para Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=0,15$  nm),  $\beta$  é a largura do pico a meia altura (em radianos) e  $\theta$  é o ângulo formado entre o feixe de raios X e a normal ao plano de reflexão ( $\theta=0^\circ$ ).

As análises por difração de raios X foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm) e filtro de Ni, com tensão de 40 kV e corrente 30 mA. Os espectros foram obtidos no modo passo a passo, no intervalo angular de 20 a 90° e amplitude de passo 0,05°.

A interpretação dos resultados foi realizada através do refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld que basicamente é uma técnica de refinamento que consiste em realizar ajuste em um padrão de difração da amostra a ser obtida em um processo de varredura passo a passo. O refinamento é simultâneo com os fatores instrumentais e os parâmetros estruturais característicos como parâmetros de rede, posições atômicas, tamanho de cristalino, entre outros. O programa utilizado foi *FullProf* e para a identificação das fases presentes e suas respectivas estruturas foi utilizado o bancos de dados ICSD (*International Crystal Structure Database*).

A qualidade do refinamento deve ser acompanhada através de índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento e que fornecem subsídio para avaliar a necessidade de prosseguir ou finalizar o refinamento. Os principais índices são o Rwp (erro ponderado associado a cada valor da intensidade em função do número de contagens) e o resíduo  $\chi^2$ , também chamado de Gof (Goodness of Fit), ambos obtidos a partir da diferença das intensidades observadas e calculadas. Estes parâmetros avaliam o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e calculado. Se o refinamento convergir adequadamente deve-se obter valores de  $\chi^2$  entre 1 e 2 e Rwp na faixa de 2 a 10%.

### **3.2.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-EDS)**

A fluorescência de raios X consiste em um espectrômetro que utiliza sinais de raios X para excitar os elétrons dos elementos químicos presentes no material a ser analisado. Ao retornar ao estado fundamental esses elementos emitem raios X característicos, que são detectados pelo equipamento, permitindo a determinação qualitativa e quantitativa dos elementos.

A análise química por fluorescência de raios X foi realizada para identificar e quantificar os elementos químicos presentes nos eletrocatalisadores e verificar, por meio desta, possíveis contaminações durante o processo de fabricação, e se os elementos de interesse permanecem na estequiometria desejada. Os resultados advindos da análise de fluorescência foram apresentados com precisão de duas casas decimais e na forma de porcentagem em p/p e em mol dos óxidos de cada elemento presente nas amostras.

As análises foram realizadas no Laboratório de Raios X do Instituto de Energia Nuclear (IEN) utilizando-se um espectrômetro da marca Shimadzu, dotado de tubo gerador de raios X de ródio (50 kV e 100 mA), filtro de molibdênio, colimador de 10 mm e detector de Si(Li).

### **3.2.3. Análise Térmica**

A análise térmica engloba um conjunto de métodos através dos quais são estudadas as modificações ocorridas em um material em função da variação da temperatura ou do tempo. Diversas propriedades podem ser avaliadas (físicas, termodinâmicas, mecânicas, óticas, magnéticas, elétricas, acústicas), mas as análises principais de interesse no âmbito desta tese são aquelas associadas às variações de massa, temperatura e dimensões. As técnicas relacionadas a cada uma destas propriedades estão apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5:** Principais técnicas de análises térmicas.

<b>Propriedades</b>	<b>Técnicas</b>
Massa	Análise Termogravimétrica – ATG
Temperatura	Análise Térmica Diferencial – ATD
Dimensões	Análise Dilatométrica

A análise termogravimétrica (ATG) é utilizada para verificar a variação de perda ou ganho de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, decorrentes de processos de oxidação, redução, decomposição e outros.

A análise térmica diferencial (ATD) consiste em aquecer um material juntamente com um padrão, a uma taxa constante, registrando-se pequenas variações de energia medidas por termopares entre a amostra de referência e a amostra analisada, em função das variações de temperatura. Nesta análise é observada uma diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, ocasionadas por reações endotérmicas e exotérmicas consequentes da variação de temperatura.

A dilatometria mensura a variação do comprimento da amostra (expansão e contração), durante uma operação de aquecimento e resfriamento, programados em um tratamento térmico. A expansão térmica é refletida por um aumento na separação interatômica média, a qual é uma consequência da natureza assimétrica do poço de potencial da curva da energia potencial em função do espaçamento interatômico. Quanto maior for a energia de ligação interatômica, menor será o coeficiente de expansão térmica. O coeficiente de dilatação térmica linear mede a variação de uma dada dimensão da amostra causada pela variação da temperatura (Equação 21).

$$\alpha_L = L^{-1} \cdot (dL/dT) \quad (\text{Equação 21})$$

As duas primeiras análises (ATG/ATD) podem ser realizadas simultaneamente no mesmo equipamento, com ou sem controle de atmosfera. O gráfico obtido registra as variações de energia e de massa, com a temperatura e a velocidade de

aquecimento. As transformações endotérmicas ou exotérmicas são registradas como deflexões em sentidos opostos na curva.

Neste trabalho, as análises termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (ATD) foram realizadas no Setor de Caracterização Tecnológica do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral). As curvas foram obtidas utilizando-se o equipamento SDT 2960, Simultaneous ATG-ATD, TA *Instruments*, em cadinho de platina e material de referência alumina. A faixa de aquecimento estudada foi de 25 °C a 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e fluxo de 50 mL/min de ar.

As análises dilatométricas dos eletrocatalisadores foram realizadas em um dilatômetro da marca Orton modelo TXD8135 no DEMa/UFSCar. As amostras foram confeccionadas na forma de paralelepípedo em prensa uniaxial, sinterizadas na temperatura entre 1400 e 1550°C por 2 a 4 horas e analisadas com velocidade de aquecimento de 5 °C/min, a temperatura de até 1300 °C, em fluxo de ar sintético e resfriamento natural.

#### **3.2.4. Análise de Área Superficial Específica (BET)**

A medida da área de superfície específica de um sólido, teoria proposta por Brunauer, Emmett e Teller, conhecida como BET, descreve a adsorção física de gases, geralmente N<sub>2</sub>, em superfícies sólidas. As amostras são aquecidas para eliminação da umidade, resfriadas, e expostas ao gás a ser adsorvido a uma temperatura fixa e pressão parcial variável. O aumento da adsorção física dos gases nos sólidos ocorre com a diminuição da temperatura e com o aumento da pressão. Os dados da quantidade de gás adsorvido versus a pressão, a uma dada temperatura, são utilizados para a construção da isoterma de adsorção. Os dados das curvas de adsorção são tratados e analisados de acordo com a teoria de adsorção para a determinação da área de superfície específica.

A partir do valor da área de superfície específica obtido foi possível estimar o tamanho médio das partículas, calculado pelo diâmetro de esferas equivalente, utilizando a Equação 22.

$$d = \frac{f}{\rho \cdot S} \quad (\text{Equação 22})$$

onde  $d$  é o diâmetro médio da partícula,  $f$  é o fator de forma (igual a 6 para partículas esféricas),  $\rho$  é a densidade teórica do pó (determinado por picnometria de gás hélio) e  $S$  a área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

As análises por BET foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) do PEMM/UFRJ, utilizando-se o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Os pós cerâmicos calcinados foram submetidos a tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$  sob vácuo de 80 mTorr por aproximadamente 1 h para a remoção de impurezas e água da superfície do pó. Em seguida, o material foi mantido sob fluxo de nitrogênio ultra puro (10psi). A análise foi efetuada com adsorção de Hélio (15psi) na temperatura de  $-196^\circ\text{C}$  (nitrogênio líquido).

### **3.2.5. Distribuição de Tamanho Médio de Partículas (DTMP)**

O conhecimento da distribuição do tamanho de partículas é um pré-requisito fundamental para muitas operações de produção e processamento envolvendo sistemas de materiais particulados. A distribuição do tamanho de partícula influi de maneira significativa em várias etapas de processamento e na microestrutura do material, afetando a resistência mecânica, a densidade, e as propriedades térmicas e elétricas dos produtos acabados.

Neste trabalho, a distribuição de tamanho de partículas foi determinada por dois equipamentos com princípio de funcionamento e faixas de detecção diferentes, visando analisar uma faixa mais completa de distribuição. As distribuições de tamanho médio das partículas foram determinadas utilizando o equipamento Horiba (Dynamic

light scattering particle size analyzer LB-550) que opera na faixa de 1 a 6000 nm, do Laboratório de Processo de Separação com Membrana (PAM-UFRJ) e o equipamento Malvern Mastersizer Micro “Plus”, MAF 5001 que opera na faixa de 0,1-2000 nm, do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM).

Cabe ressaltar, que a determinação de valores exatos de tamanho de partícula é extremamente difícil, pois frequentemente são observados aglomerados de partículas, sendo necessário um estudo detalhado de adição de defloculantes, tal como, pirofosfato de sódio. A visualização do pó por microscopias eletrônica de varredura e transmissão também auxilia na análise das partículas (ou aglomerados) e a esclarecer melhor os resultados encontrados de distribuição média de partículas.

### **3.2.6. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Pela análise por absorção da radiação infravermelha, é possível identificar ligações químicas presentes no material, possibilitando avaliar alterações nas estruturas químicas, ou seja, as mudanças nos tipos de ligações dos insumos em diferentes etapas do processamento. O estudo de materiais poliméricos, como no caso de materiais derivados da síntese pelo método Pechini, é possível acompanhar a sua decomposição durante as etapas de tratamento térmico, a partir da eliminação de bandas relacionadas com alguns tipos de ligações químicas e o deslocamento de outras.

Uma alteração na energia total de uma molécula devido à interação com a radiação eletromagnética pode ser observada como um espectro de absorção do material. A energia total consiste na soma das contribuições de energia rotacional, vibracional, eletrônica e eletromagnética. Uma condição básica para a absorção de radiação infravermelha é que a frequência da radiação absorvida deve corresponder à

frequência do modo normal de vibração. A posição das bandas de absorção é utilizada para a identificação qualitativa, pois cada grupo funcional químico apresenta bandas em frequências características. Desta forma, a técnica de FTIR permite obter informações, tais como, a estrutura molecular e as ligações químicas. As atribuições das principais bandas características dos possíveis grupos envolvidos neste trabalho estão apresentadas na Tabela 6.

Os espectros de absorção na região do infravermelho, obtidos por transformada de Fourier (FTIR) foram realizados no Instituto de Química da UFRJ, em um espectrômetro Nicolet modelo MAGNA IR-760, com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e varredura espectral de 400 a  $40000\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas na forma de pastilhas dispersas em KBr seco prensadas a 8 toneladas em uma proporção de 150 mg de KBr para cada 0,4 mg de amostra.

**Tabela 6:** Atribuições das bandas de absorção em alguns espectros dos possíveis grupos envolvidos no presente trabalho.

Ligação	Grupos	Frequência e Intensidade ( $\text{cm}^{-1}$ )
-OH	-OH em alcoóis, água ou ligação de hidrogênio	3600-3700 (F) estiramento de O-H
-OH	-OH em ácidos carboxílicos	2400-3100 (m, F) estiramento OH ligado a H
-CH	-CH <sub>3</sub> e -CH <sub>2</sub> -	2850-2990 (m, F) estiramento simétrico e assimétrico de C-H
C=O	C=O em ésteres	1760-1670 (F, l) estiramento do C=O
C=O	C=O em ácidos carboxílicos	1690-1710 (F) estiramento razoavelmente largo
COO-	sais de ácido carboxílicos	1310-1400 (F) estiramento simétrico
O-C=O	ácido carboxílico	465-550 dobra de C-C=O
M-O	metais ligados ao oxigênio	800-400 estiramento

F - forte; f - fraco; m – médio; l – largo

### **3.2.7. Picnometria por Gás Hélio**

A análise por picnometria por gás hélio consiste na obtenção do volume de um sólido pela redução do fluxo de gás em uma câmara de medida, causada pela presença de um sólido. O gás hélio penetra nas superfícies irregulares e nos poros, onde o volume obtido e massa determinada permitem o cálculo da densidade real de um sólido.

As análises de picnometria por gás hélio foram realizadas no Setor de Caracterização Tecnológica do CETEM, utilizando o aparelho AccuPyc 1330 Pycnometer a hélio da Micrometics Instrument Corporation. As amostras foram secas em estufa a 60°C até peso constante. Na cubeta do picnômetro colocou-se volume suficiente para encher 1/3 da capacidade do cadinho, aproximadamente equivalendo ao volume calibrado, cujo peso foi determinado em balança analítica. Os resultados obtidos são decorrentes da média de cinco leituras.

### **3.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), um feixe de elétrons é acelerado entre um catodo e um anodo que passa através de lentes condensadoras e varre a superfície da amostra contida em uma câmara mantida sob vácuo. A interação do feixe com a amostra promove a formação de elétrons secundários, retro-espalhados, elétrons Auger, emissão de raios X característicos e emissão de fótons. As interações analisadas são a emissão de elétrons secundários e retro-espalhados. Estes sinais são utilizados para examinar características morfológicas e microestruturais das amostras.

Para a análise dos pós eletrocatalisadores, as amostras foram suspensas em álcool isopropílico, submetidas ao tratamento em ultra-som na frequência de 50-60

MHz durante 20 minutos e uma alíquota da suspensão foi depositada sobre um porta-amostra de latão.

A análise da seção transversal foi realizada a fim de avaliar a sinterabilidade dos eletrocatalisadores, a contiguidade de poros, a aderência do anodo sobre o eletrólito, a espessura e o grau de porosidade dos eletrodos depositados. A análise de superfície contribuiu na avaliação dos aspectos físicos, tais como homogeneidade, rugosidade, presença de impurezas, tamanho médio de grãos e poros, e presença de imperfeições tais como trincas e defeitos.

As amostras analisadas por MEV foram recobertas com uma fina camada de ouro por pulverização catódica, em equipamento marca *Emitech* modelo K550, a fim de tornar a amostra boa condutora de elétrons e melhorar o sinal gerado pelo microscópio, e desta forma apresentar uma boa qualidade na resolução da imagem.

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do PEMM/UFRJ usando o equipamento Zeiss modelo Leo 940 A, acoplado a um analisador de composição química elementar por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). As medidas de tamanho médio de grão foram realizadas utilizando o programa Image Pro Plus 6.

### **3.2.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

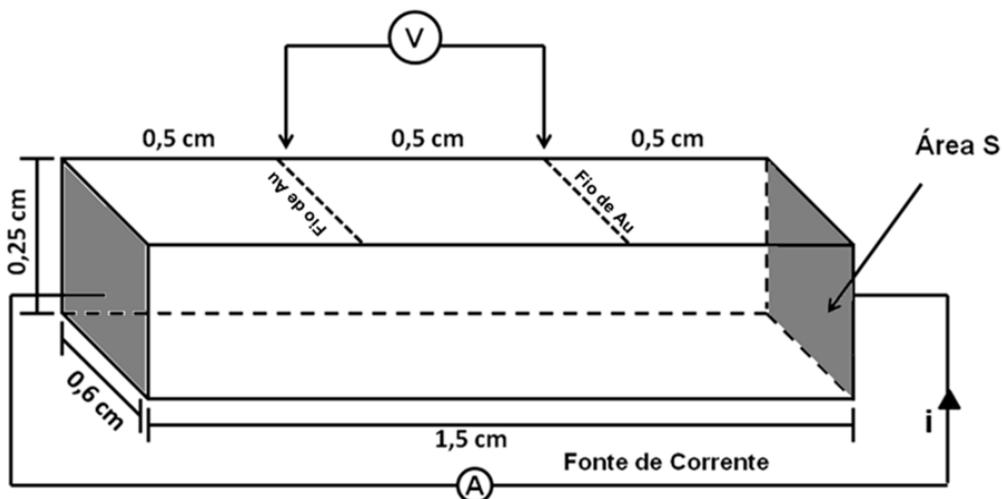
Na microscopia eletrônica de transmissão, a imagem é formada por um feixe de elétrons que passa através da amostra. Os detalhes das características da microestrutura interna tornam-se acessíveis à observação; os contrastes na imagem são gerados pelas diferenças produzidas entre os vários elementos da microestrutura no espalhamento ou difração do feixe. O feixe transmitido é projetado sobre uma tela fluorescente ou um filme fotográfico, de modo que a imagem possa ser vista.

A técnica de MET utiliza as propriedades dos elétrons, sendo muito útil na análise microscópica dos materiais, já que oferece uma alta resolução graças ao comprimento de onda dos elétrons, que é muito pequeno quando comparado a outras fontes de radiação.

A microscopia de eletrônica de transmissão foi utilizada para obter informações complementares a respeito do tamanho e morfologia do cristalito. Para este fim utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão modelo TECNAI 200-STEM FEI do Centro de Pesquisa de Energia Elétrica (CEPEL).

### **3.2.10. Medida de Condutividade Elétrica Total**

As medidas de resistividade elétrica total dos eletrocatalisadores foram realizadas usando o método quatro pontas em função da temperatura sob fluxo de oxigênio. O método de quatro pontas é a técnica mais amplamente utilizada para determinação da condutividade elétrica de sólidos semicondutores, nas mais diversas formas (cilíndrica, circulares, quadradas, entre outras), sendo o método recomendado pela norma ASTM (F4299) [80]. Conhecendo com precisão as dimensões do material, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico *dc* aplicado. Os pós cerâmicos foram conformados na forma de barra retangular, prensadas em prensa uniaxial a 100 MPa sem a adição de ligante e sinterizados na faixa de temperatura entre 1550 °C e 1700 °C por 8 h a 10 h. Em seguida, a pastilha foi lixada, polida e conectada quatro fios de ouro dispostos conforme mostrado na Figura 33.



**Figura 33:** Esquema ilustrativo da amostra utilizada para a medição de condutividade elétrica total pelo método quatro pontas.

O arranjo das “pontas” assim como o formato das amostras e sua disposição exercem grande influência na determinação da condutividade elétrica de materiais pelo método de quatro pontas. As sondas que monitoram a corrente e a tensão foram fixadas com pasta de ouro e posicionadas a uma distância equivalente uma das outras (0,5 cm). A tensão (V) foi monitorada com fios muito finos de ouro (0,5 mm) dispostos lado a lado, de forma paralela. Os contatos externos foram conectados a uma fonte de tensão dc que por sua vez é ligada em série com um multímetro que mede a corrente (i) entre as extremidades da amostra. Os fios nas extremidades foram fixados com pasta de ouro em toda a área transversal (S). Esse arranjo foi definido visando à manutenção de um fluxo constante e retilíneo dos elétrons, condições adequadas para a utilização da segunda lei de Ohm para amostras semicondutoras sem a utilização fatores de correção.

As medidas de condutividade foram realizadas na faixa de temperatura entre 200 a 950°C. Para a medição da resistência elétrica foi utilizado um multímetro da marca Fluke modelo 189 e a diferença de potencial foi medido por um nanovoltímetro da Agilent modelo 34420A. A padronização do sistema de medição foi realizada

usando um instrumento de medida programáveis LCR Meter HM8118 (Hameg Instrument GmbH, A Rohde & Schwarz Company).

Para determinar a resistividade do material, foi considerada a seguinte equação:

$$\rho = \frac{R \times S}{L} \quad (\text{Equação 23})$$

onde  $\rho$  é a resistividade,  $L$  é a espessura da pastilha,  $R$  é a resistência e  $S$  é a área de contato entre o eletrodo de ouro e a pastilha. Pode-se também definir a condutividade elétrica ( $\sigma$ ), que é o inverso da resistividade elétrica. Assim a equação toma a forma:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \Rightarrow \sigma = \frac{L}{R \times S} \quad (\text{Equação 24})$$

Para avaliar o comportamento elétrico dos eletrocatalisadores em função da temperatura utilizou-se a representação gráfica dos valores do logaritmo da condutividade elétrica do material em função do inverso da temperatura de acordo com o conceito de Arrhenius expressa pela Equação 25.

$$\sigma = \left( \frac{A}{T} \right) \times \exp\left( \frac{-E_a}{R \times T} \right) \Rightarrow \ln\left( \frac{A}{T} \right) - \frac{E_a}{R \times T} \quad (\text{Equação 25})$$

onde  $A$  é o fator pré-exponencial,  $R$  é a constante universal dos gases ideais e  $E_a$  é a energia de ativação.

Os valores de resistividade apresentados foram determinados a partir da média de quatro valores: com variação da posição do sentido do fluxo de corrente (a fim de eliminar efeitos de anisotropia) e medidas com a temperatura do sistema subindo e descendo.

### 3.2.11- Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes

A massa específica aparente das pastilhas, utilizadas nas medidas de condutividade elétrica, foi determinada pelo método de Arquimedes. O princípio de Arquimedes afirma que um corpo imerso em um fluido sofre a ação de duas forças, peso e empuxo, cuja intensidade do empuxo é igual e contrária ao peso do fluido deslocado pelo corpo. Por este método, a peça cerâmica é imersa em um líquido fervente durante um tempo suficiente para que o mesmo penetre nos vazios e poros abertos. A densidade hidrostática da cerâmica pode ser calculada pela Equação 26:

$$\rho = \left( \frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \times \rho_L \quad (\text{Equação 26})$$

onde,  $\rho$  é a densidade da peça cerâmica ( $\text{g/cm}^3$ ),  $m_s$  é a massa seca (g),  $\rho_L$  é densidade do líquido na temperatura de análise ( $\text{g/cm}^3$ ),  $m_u$  é a massa da peça úmida (g) e  $m_i$  é a massa da cerâmica imersa (g).

As amostras foram imersas em água deionizada em ebulição durante 1 hora, resfriadas e na sequência, foram feitas as medidas das massas das peças úmidas e imersas em temperatura ambiente. As medidas das massas secas foram realizadas após secagem em estufa a  $120^\circ\text{C}$  e resfriada em um dessecador.

### 3.2.12. Redução à Temperatura Programada (TPR)

Ensaio de redução à temperatura programada (TPR do inglês *Temperature Programmed Reduction*) foram realizados no Laboratório de Caracterização do Núcleo de Catálise (NUCAT) com o objetivo de avaliar a estabilidade química e de fase dos pós eletrocatalisadores em meio redutor.

Os ensaios de TPR foram realizados em um reator de quartzo utilizando uma massa de 10 mg e um fluxo de 30 ml/min de Argônio com 10% de  $\text{H}_2$ . A taxa de

aquecimento foi de 10 °C/min até 1000 °C. Antes da análise a amostra foi seca em fluxo de argônio a 150 °C por 30 minutos.

As curvas de redução à temperatura programada foram obtidas através da aquisição contínua da variação do potencial elétrico entre dois lados de um detector de condutividade térmica (TCD). O fluxo do gás na entrada do reator passa por um lado do TCD. Na saída do reator encontra-se um reator contendo sílica gel a fim de reter a água formada na redução dos óxidos, e finalmente o gás passa novamente no detector de condutividade térmica.

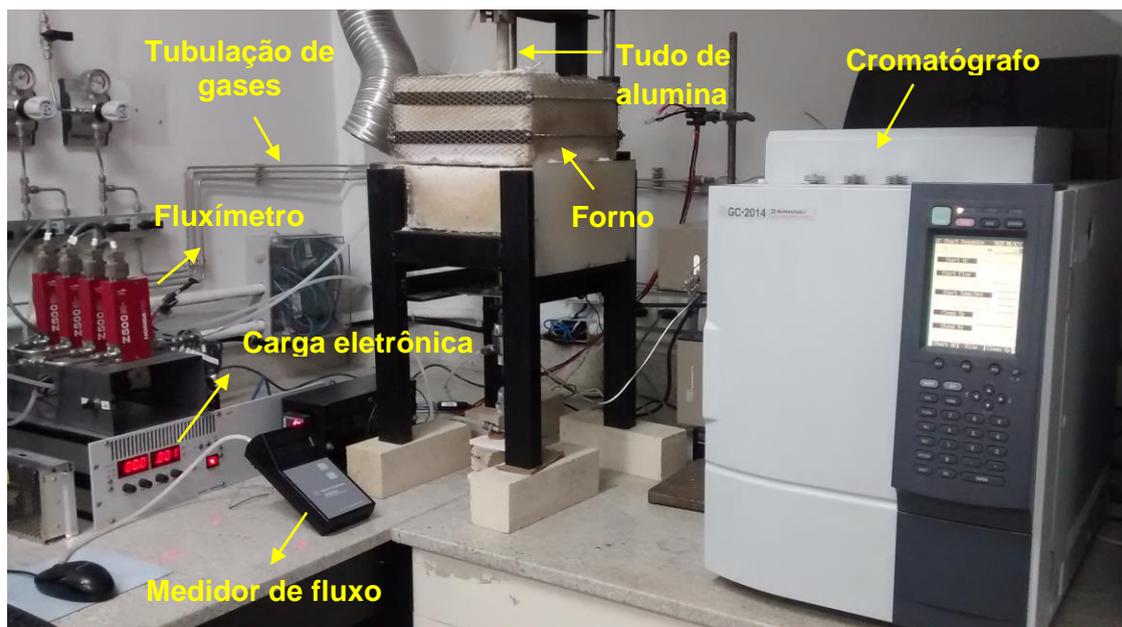
### **3.2.13. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)**

A técnica de XPS foi utilizada para analisar o estado de oxidação do manganês. A análise de XPS foi realizada no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Superfície do PEMM/ UFRJ usando um sistema SPECS equipado com um analisador hemisférico PHOIBOS-100 com uma fonte de raios X de AlK $\alpha$ . O vácuo da câmara foi mantido em aproximadamente 10<sup>-8</sup> Pa.

A análise dos picos foi realizada no programa Casa XPS e o tratamento de dados através do programa OriginPro 8 usando as formas tipo gaussiana e/ou lorentziana. O sinal do carbono C 1s, a 285 eV, foi selecionado para calibração da energia.

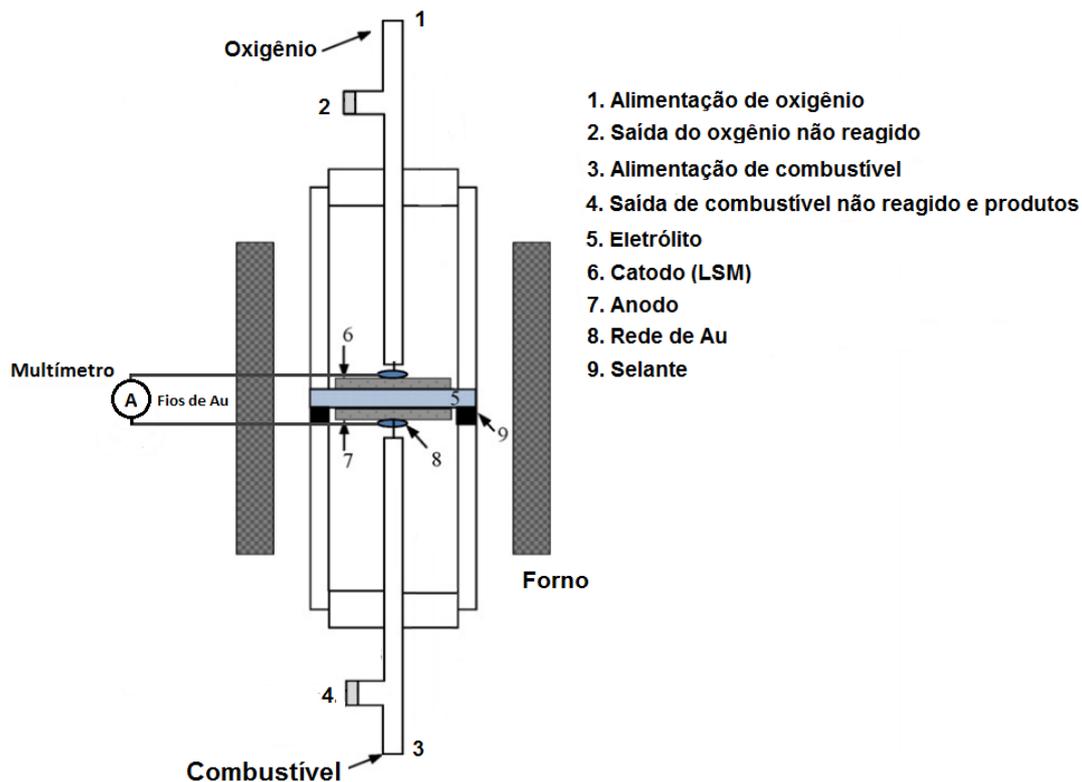
### **3.2.14. Teste de Desempenho Eletroquímico das PaCOS Unitárias**

As pilhas a combustível unitárias foram testadas quanto ao seu desempenho eletroquímico em uma bancada de testes desenvolvida no Laboratório de Hidrogênio (Figura 34) com um reator conforme o esquema ilustrativo apresentado na Figura 35.



**Figura 34:** Bancada de teste de desempenho eletroquímico e cromatográfico.

A bancada dispõe de um forno controlado eletronicamente que pode operar até 1000 °C onde se situa o reator de teste; tubulação e distribuição de gases; quatro controladores de fluxo da marca Horiba com conexão para nitrogênio, hidrogênio, oxigênio, ar e metano; um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu GC-2014, operando em linha com o reator; carga eletrônica Zentro Elektrik, modelo ELA 250/75/1, capaz de medir a tensão e a corrente elétrica produzidas pelas pilhas ao aplicar uma resistência no circuito; um sistema de controle e aquisição *National Instruments (CompactRio)*, utilizado para obter dados de tensão e controlar os fluxímetros.



**Figura 35:** Esquema do reator de teste de desempenho eletroquímico das PaCOS unitárias (adaptada da referência 81).

A montagem da bancada de testes consiste na centralização da PaCOS unitária sobre os dois tubos de alimentação de gases; a estanqueidade aos gases é feita pela vedação com um selante (Aremco 552) e suspensão de vidro cominuído; a corrente é coletada, por fios e redes de Au fixados sobre os eletrodos. Após a montagem do aparato experimental (reator/PaCOS unitária) é realizado um tratamento térmico para a “secagem” do selante e vedação do sistema a fim de evitar vazamento de gases, garantindo a estanqueidade durante a operação da PaCOS.

### 3.2.15. Análise Cromatográfica dos Efluentes Anódicos

Na análise cromatográfica, os produtos obtidos na conversão do metano em hidrocarbonetos  $C_2$  foram identificados utilizando um cromatógrafo a gás da marca

Shimadzu GC - 2014, com método de análise específico. Para calibração do método foram utilizadas três misturas de gases (cilindros padrões) com composições e concentrações semelhantes àsquelas encontradas experimentalmente. A Tabela 7 apresenta a composição de cada cilindro utilizado na calibração do cromatógrafo.

**Tabela 7:** Composição dos cilindros padrões utilizados na calibração do cromatógrafo.

Composto /Fórmula		Cilindro 1 (%)	Cilindro 2 (%)	Cilindro 3 (%)
Monóxido de carbono	CO	5	0,5	2
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	5	0,5	2
Metano	CH <sub>4</sub>	60	93,5	81
Etino	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5	0,5	2
Eteno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9	0,5	5
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5	0,5	2
Propeno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5	0,5	2
Propino	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	5	0,5	2
Propadieno	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1	3	2

O método desenvolvido para análise do efluente do reator PaCOS utiliza um detector de ionização de chama (FID) mantido a 200 °C, um detector de condutividade térmica (TCD) e duas colunas em paralelo, uma Carboxen™ 1006 Plot, 30 m x 0,32 mm, loop igual a 0,270 mL e outra Carboxen™ 1010 Plot, 30 m x 0,53 mm, loop de 0,50 mL. A temperatura das colunas é mantida a 40 °C por 5 min, sendo aquecidas a uma taxa de 10 °C/min até 220 °C onde permanece por 10 min. O gás de arraste utilizado é hidrogênio com pressão de 20 KPa.

A fim de estudar a reação de acoplamento oxidativo do metano em um reator tipo PaCOS, a conversão do metano e a seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> foram calculados conforme as Equações 27 e 28:

**Conversão do metano:**

$$\% \text{Conv.} = \frac{C_{\text{CH}_4 \text{ consumido}}}{C_{\text{CH}_4}^0} \times 100\% \quad (\text{Equação 27})$$

**Seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub>:**

$$S_{C_2} = \frac{2(\text{mols de } C_2H_4 + \text{mols de } C_2H_6 + \text{mols de } C_2H_2)}{\text{Mol de } CH_4 \text{ reagido}} \quad (\text{Equação 28})$$

Onde,

%Conv.= % de conversão de metano;

$C_{\text{CH}_4 \text{ obtido}}$  = concentração de metano obtido na análise do cromatograma;

$C_{\text{CH}_4 \text{ consumido}}$  = concentração de metano consumido;

$C_{\text{CH}_4}^0$  = concentração de metano inicial =  $C_{\text{CH}_4 \text{ obtido}} + C_{\text{CH}_4 \text{ consumido}}$

## RESULTADOS

Este capítulo aborda os resultados do estudo dos materiais precursores (pós cerâmicos) dos anodos desenvolvidos, incluindo as características físico-químicas, elétricas e microestruturais dos eletrocatalisadores, focando nas propriedades essenciais requeridas para aplicação em PaCOS. Adicionalmente, apresenta o estudo das características da pilha a combustível unitária utilizando os eletrocatalisadores propostos neste trabalho.

### 4.1. Caracterização dos Pós Eletrocatalisadores

#### 4.1.1. Composição Química por FRX-EDS

A composição química dos eletrocatalisadores preparados pelo método Pechini foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-EDS). O teor molar dos elementos químicos, teórico e experimental, calculados a partir do percentual mássico dos elementos químicos de cada amostra, estão apresentados na Tabela 8. A partir dos resultados obtidos para as diferentes amostras pode-se concluir que o método de Pechini possibilitou um controle adequado da estequiometria do material, uma vez que os resultados revelam desvios desprezíveis em relação à composição nominal.

**Tabela 8:** Teor molar dos elementos químicos teórico e experimental para os pós eletrocatalisadores.

Amostra	Experimental (% mol)				Teor Molar Teórico	Teor Molar Experimental
	La	Sr	Al	Mn		
LAO	0,60	-	0,59	-	LaAlO <sub>3</sub>	La <sub>1,01</sub> Al <sub>0,99</sub> O <sub>3</sub>
LSAO	0,51	0,12	0,70	-	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> AlO <sub>3</sub>	La <sub>0,81</sub> Sr <sub>0,19</sub> Al <sub>1,05</sub> O <sub>3</sub>
LAMO	0,56	-	0,28	0,28	LaAl <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	LaAl <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>
LSAMO	0,47	0,12	0,29	0,29	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Al <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Al <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>

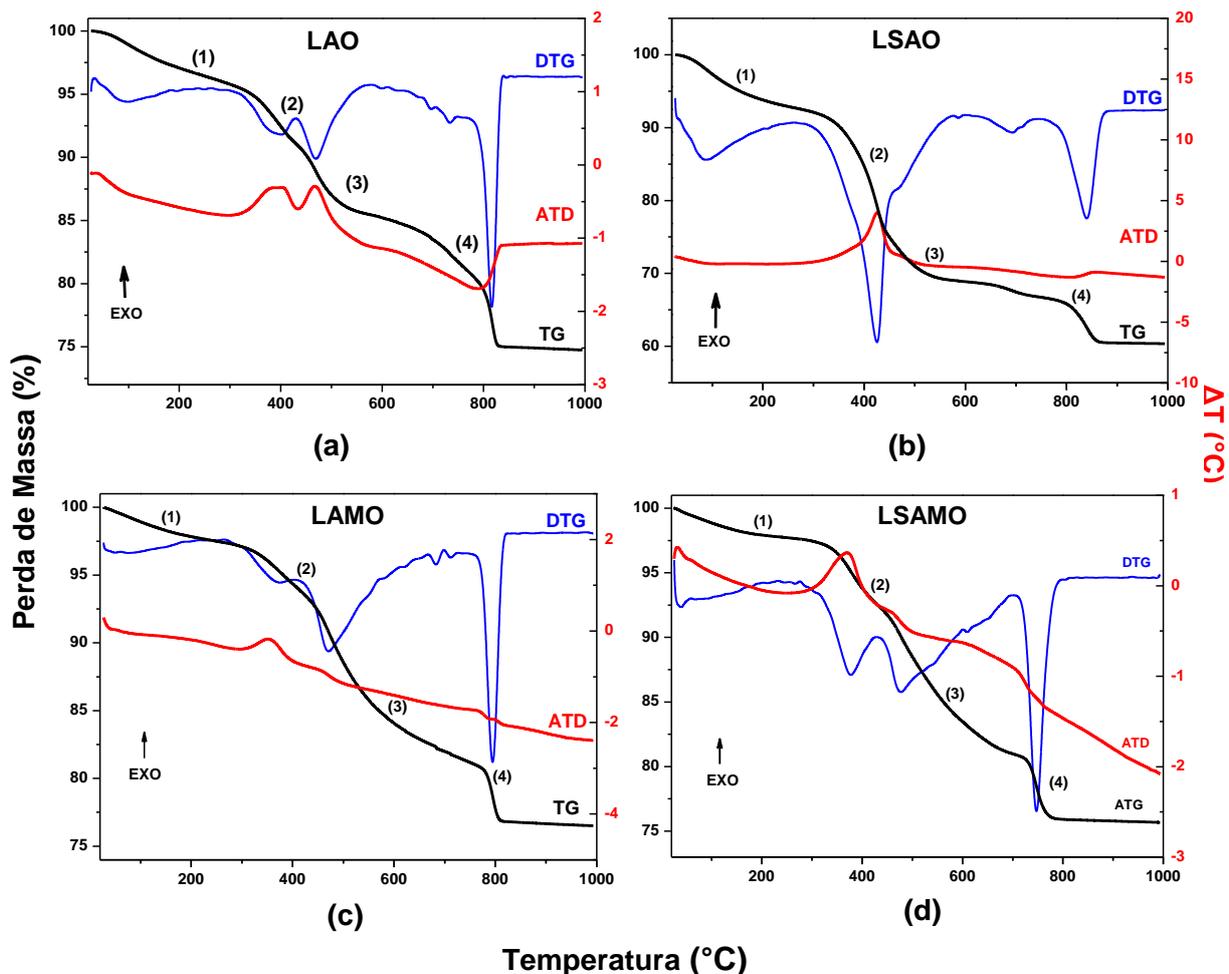
#### 4.1.2. Análise Térmica (ATG-ATD)

Os pós amorfos resultantes do tratamento térmico a 350°C foram desaglomerados em almofariz de ágata, peneirados e em seguida submetidos à análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) visando à identificação da temperatura mais adequada para o tratamento térmico de calcinação dos pós cerâmicos.

As curvas de ATG, DTG (derivada da ATG) e ATD dos eletrocatalisadores estudados estão apresentadas na Figura 36 (a-d) e apresentam perfis térmicos muito semelhantes com pequenas diferenças de intensidade dos eventos.

O processo de decomposição térmica ocorre em quatro etapas principais. A primeira etapa ocorre até aproximadamente 320 °C (1) é atribuída à perda de moléculas voláteis, associadas provavelmente à saída de água residual e à combustão e decomposição do excesso de etilenoglicol (EG, ponto de ebulição igual a 198 °C) e/ou ácido cítrico (ponto de ebulição igual a 175 °C).

A segunda etapa, entre aproximadamente 320 e 450 °C (2), refere-se à decomposição e eliminação de constituintes orgânicos remanescentes da resina polimérica, acompanhada pelo pico exotérmico na curva de ATD com posições máximas de temperatura que variam entre 350 e 470 °C. A terceira etapa, na faixa de temperatura entre 450 e 600 °C (3) é associada à pirólise de material orgânico residual, conduzindo a eliminação de CO<sub>2</sub>, além das carboxilas ligadas aos metais. A quarta etapa, acima de 600 °C (4) é atribuída à decomposição térmica dos carbonatos que foram formados como produtos intermediários. Pico de cristalização da fase perovskita não foi observado na curva de ATD.



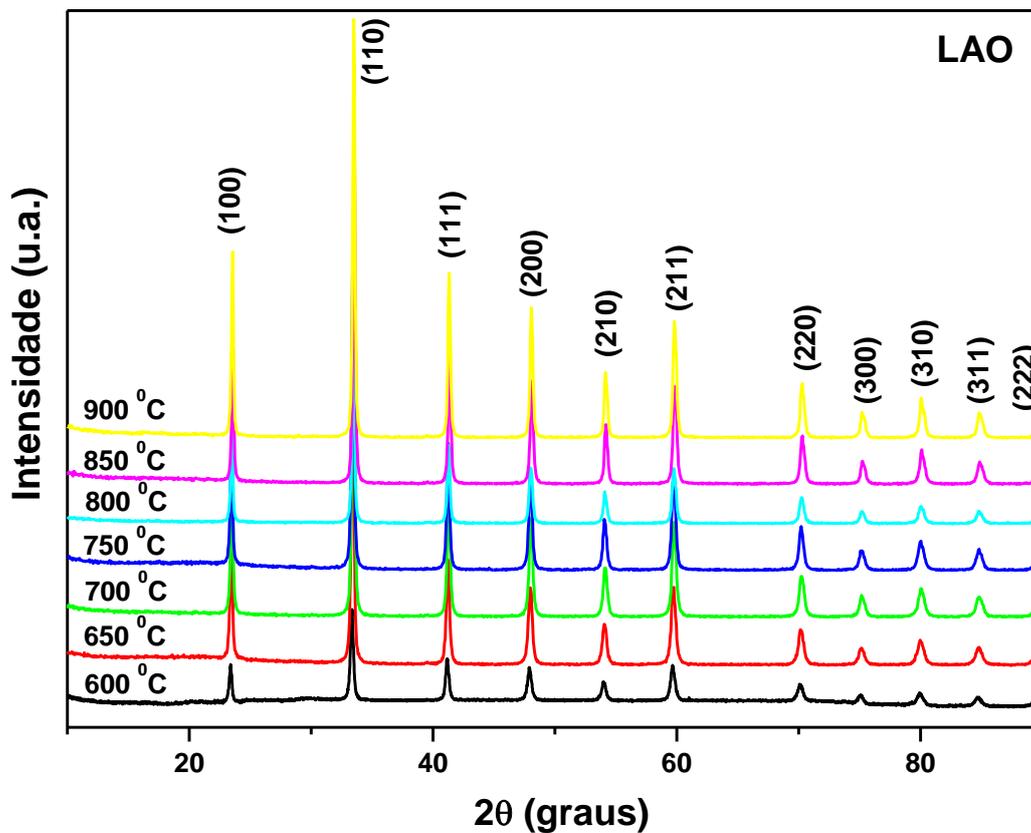
**Figura 36:** Curvas de ATG, DTG e ATD dos pós eletrocatalisadores (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO após tratamento térmico a 350 °C.

#### 4.1.3. Análise das Fases Cristalinas por Difração de Raios X e Refinamento pelo Método de Ritveld

A difração de raios X foi utilizada para constatar a formação da fase cristalina de interesse, observar possível presença de fases não desejadas e verificar a possibilidade de reação em estado sólido entre os componentes da pilha.

Inicialmente, foi realizado um estudo da evolução das fases cristalinas dos pós cerâmicos de aluminato de lantânio intrínseco e dopados nas temperaturas entre 600 e 900 °C, por 6 horas, visando à determinação da temperatura ótima para a obtenção de materiais com alta cristalinidade.

Nas Figuras 37-40 e 41 são apresentados os difratogramas de raios X e a evolução do tamanho médio de cristalito em função da temperatura de calcinação das amostras LAO, LSAO, LAMO e LSAMO, respectivamente. Através da análise dos resultados dos difratogramas pode-se inferir que o aumento da temperatura de calcinação promoveu o crescimento e estreitamento simultâneo dos picos devido à melhor cristalização e ao aumento do tamanho médio de cristalito, atribuído ao coalescimento das partículas.



**Figura 37:** Difratograma de raios X do electrocatalisador LAO calcinado a 600, 650, 700, 750, 800, 850 e 900 °C.

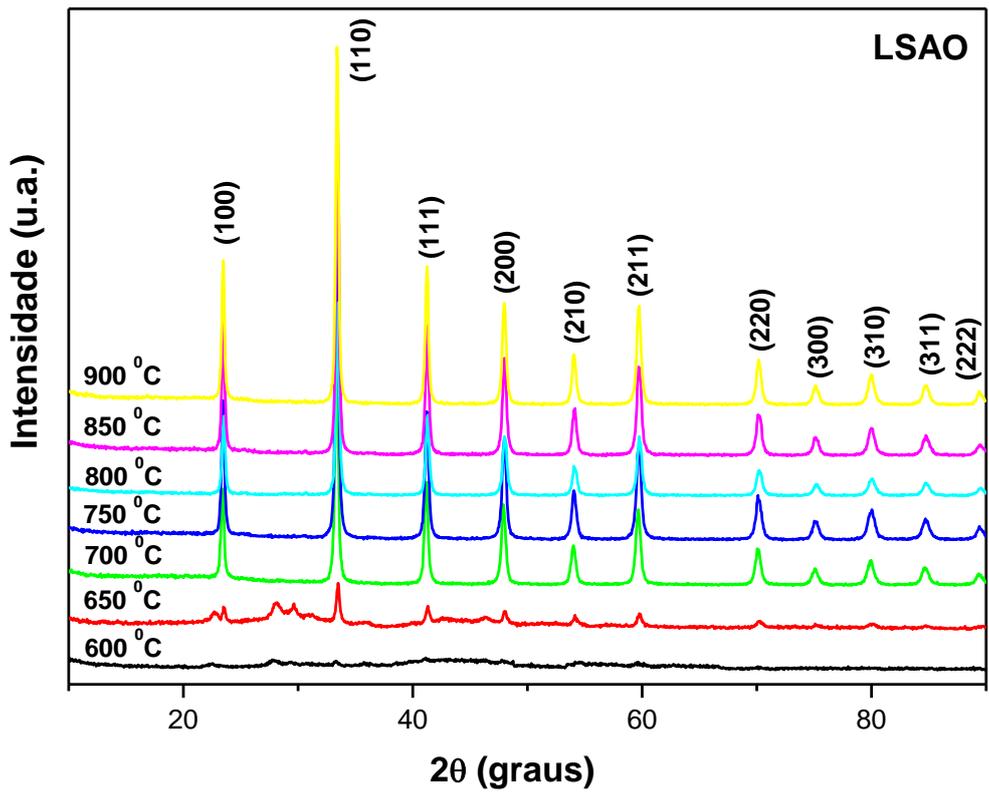


Figura 38: Difratoograma de raios X do eletrocatalisador LSAO calcinado a 600, 650, 700, 750, 800, 850 e 900 °C.

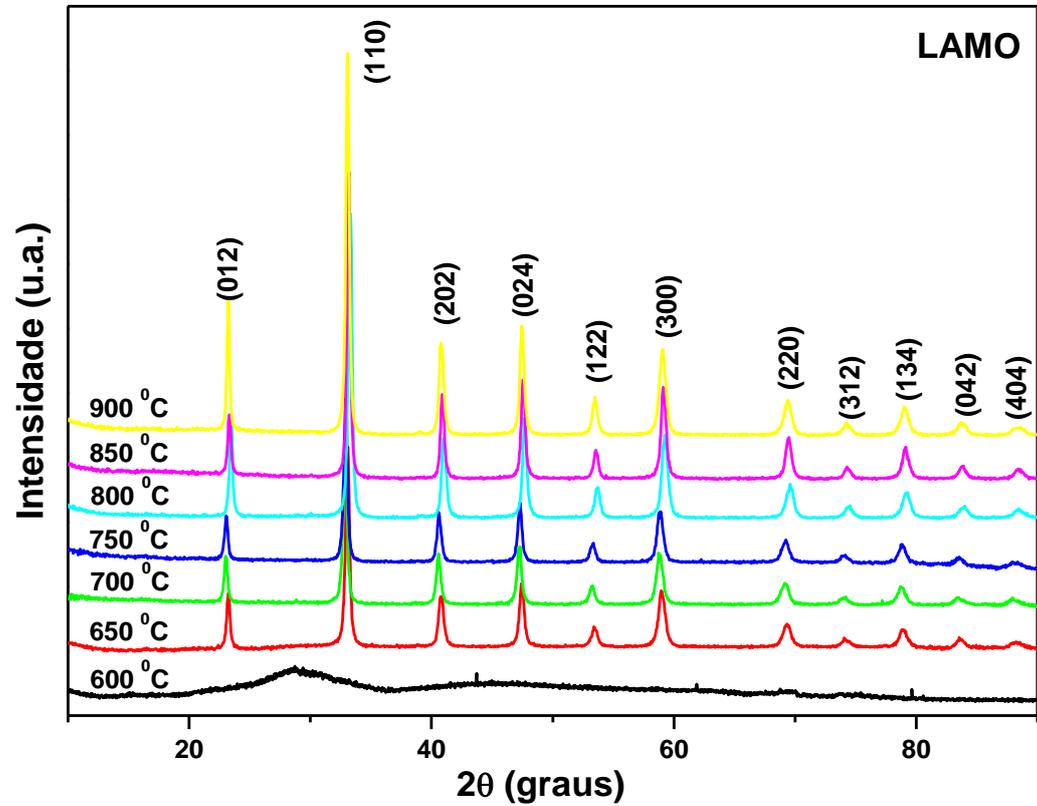
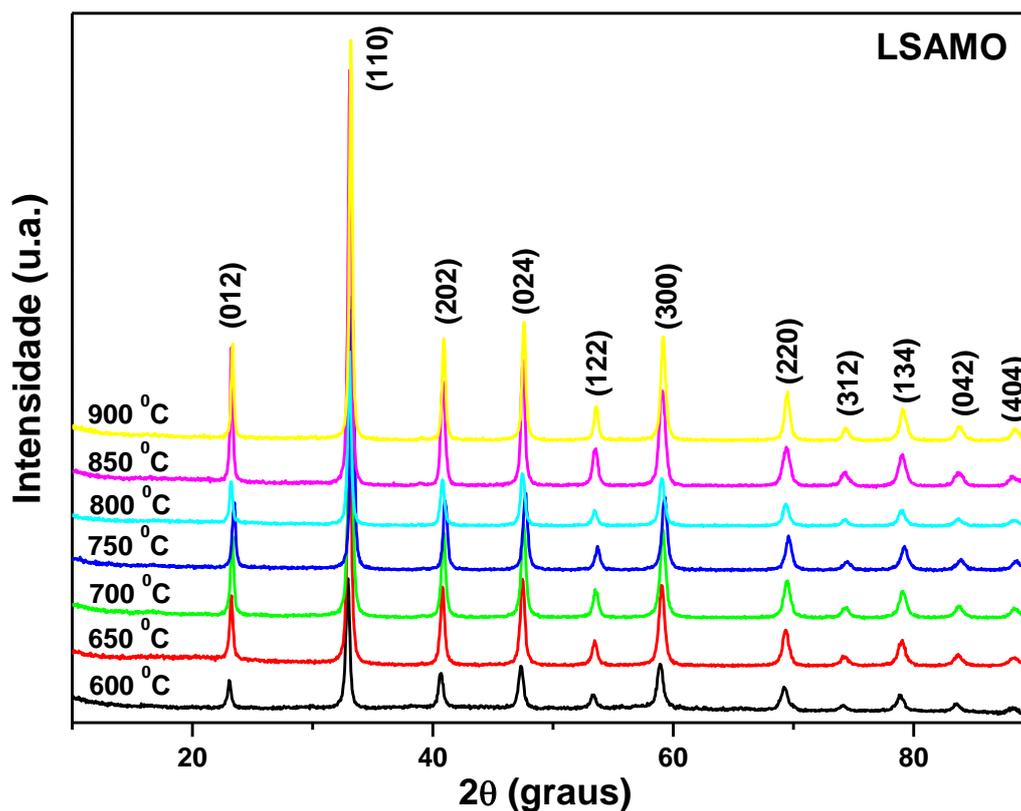


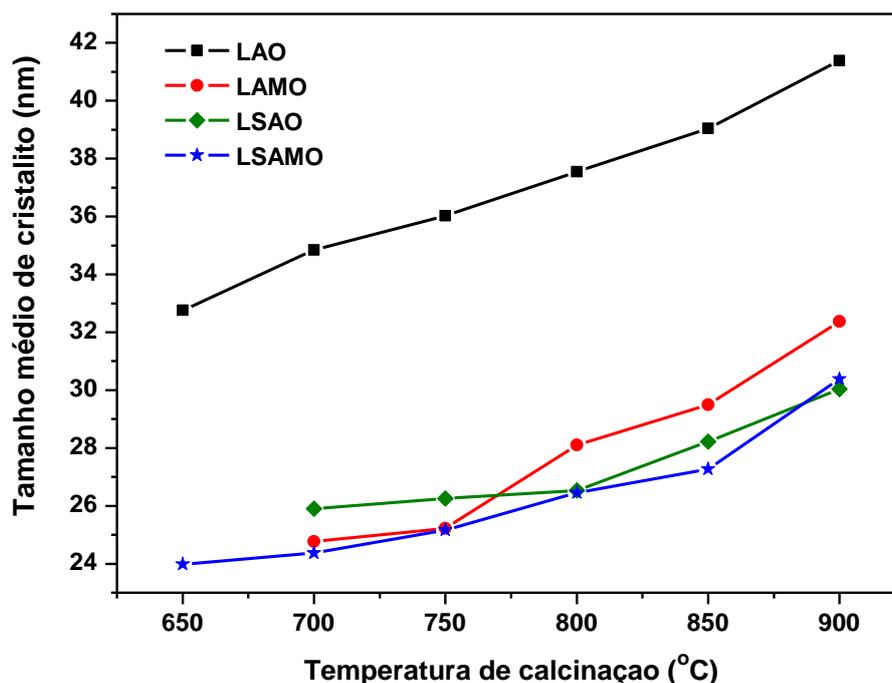
Figura 39: Difratoograma de raios X do eletrocatalisador LAMO calcinado a 600, 650, 700, 750, 800, 850 e 900 °C.



**Figura 40:** Difratograma de raios X do eletrocatalisador LSAMO calcinado a 600, 650, 700, 750, 800, 850 e 900 °C.

Os resultados evidenciam a formação de cristalitos em escala nanométrica (na faixa entre 22 a 42 nm). O eletrocatalisador intrínseco (LAO) apresentou os maiores valores de tamanho médio de cristalito. Este resultado está associado à substituição do sítio A e/ou B por elementos de menor raio iônicos e/ou devido à redução das forças eletrostáticas atribuída ao aparecimento de vacâncias de oxigênio.

A identificação das fases foi realizada através do refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld. O procedimento basicamente consiste no ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração de raios X, que seja o mais próximo do observado. Após o refinamento foram obtidos os parâmetros que avaliam o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e calculado.

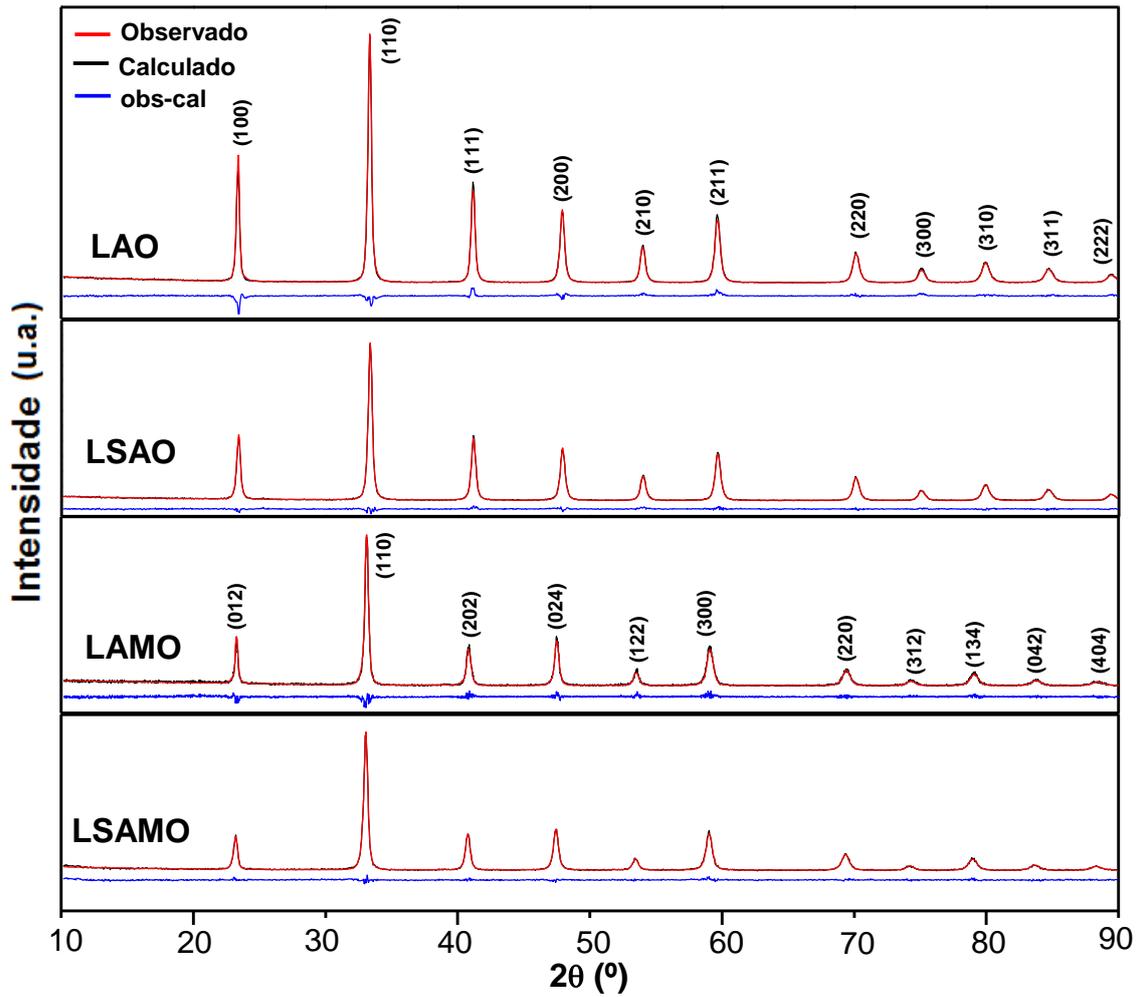


**Figura 41:** Evolução do tamanho médio de cristalito em função da temperatura de calcinação para os eletrocatalisadores estudados.

O refinamento por Rietveld dos dados de difração de raios X dos pós eletrocatalisadores estudados são apresentados na Figura 42. Na Tabela 9 são apresentados os resultados do refinamento (tais como, parâmetros de rede, estrutura cristalina, densidade teórica, parâmetros de refinamento e volume da célula unitária), e densidade experimental (determinada pelo método de picnometria a hélio).

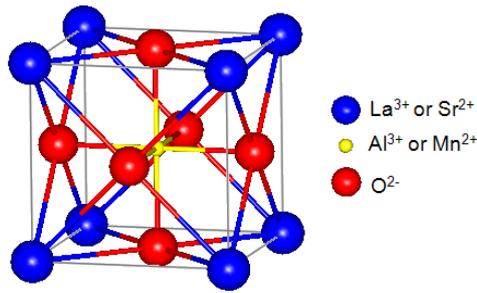
**Tabela 9:** Parâmetro de rede, estrutura cristalina, densidade teórica e experimental, parâmetros de refinamento e volume da célula unitária para os eletrocatalisadores estudados.

Amostra	Parâmetro de Rede (nm)			Estrutura Cristalina	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )		Parâmetro de Refinamento		Volume da célula unitária (nm <sup>3</sup> )
	a	b	c		Calc.	Exp.	R <sub>wp</sub>	S	
LAO	0,38	0,38	0,38	Cúbica	6,50	6,44	9,22	1,53	0,0546
LSAO	0,38	0,38	0,38	Cúbica	6,18	5,83	10,0	1,30	0,0547
LAMO	0,54	0,54	1,32	Trigonal	6,72	6,68	23,5	1,54	0,3374
LSAMO	0,54	0,54	1,33	Trigonal	6,41	6,19	14,9	1,30	0,3379

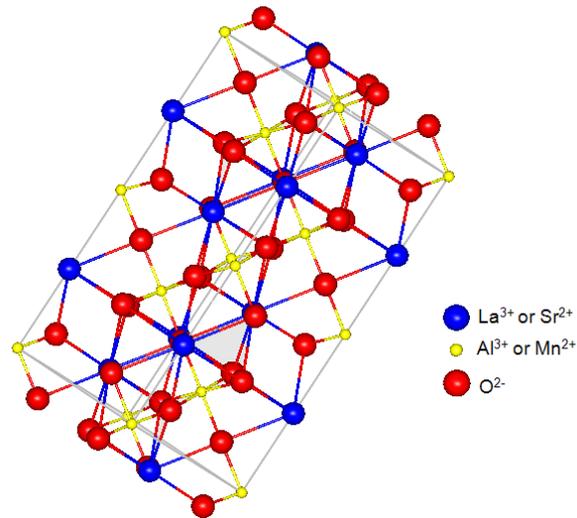


**Figura 42:** Padrão de difração calculado e observado para os pós cerâmicos calcinados a 900°C por 6h.

Os resultados do refinamento pelo método Rietveld evidenciam estrutura tipo perovskita com simetria cúbica (Figura 43) para as amostras LAO e LSAO, e simetria trigonal (Figura 44) para as amostras LAMO e LSAMO. As imagens tridimensionais das células unitárias foram obtidas do programa FullProf Não foi observada a formação de fases secundárias.



**Figura 43:** Imagem tridimensional da célula unitária cúbica ilustrando as posições dos íons.



**Figura 44:** Imagem tridimensional da célula unitária trigonal ilustrando as posições dos íons.

A substituição do íon alumínio por manganês promoveu a distorção dos octaedros da rede da estrutura cúbica da perovskita, conforme pode ser observado pelos resultados dos parâmetros de rede e volume da célula das amostras LAMO e LSAMO. Este comportamento já era esperado, visto que os íons dopantes (manganês) são maiores do que o íon (alumínio) formador da rede.

Os valores de densidade experimental, obtidos pela técnica de picnometria a hélio, são ligeiramente inferiores aos valores de densidade teórica, já que o cálculo para a determinação da densidade não considera a presença de poros nos pós, enquanto no experimental pela técnica de picnometria o hélio não atinge os poros internos.

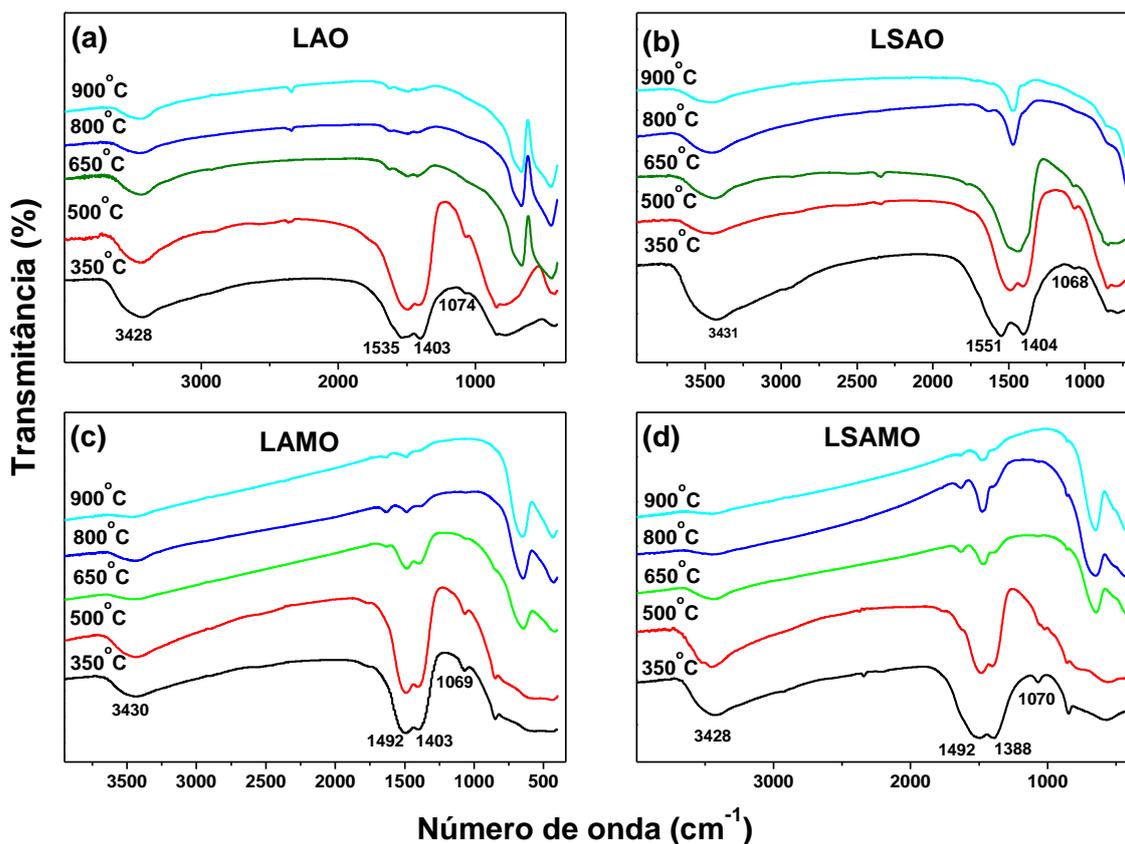
A substituição do sítio A ( $\text{La}^{3+}$ ) por estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) promoveu queda na densidade das amostras em relação ao aluminato de lantânio intrínseco ( $\text{LaAlO}_3$ ). Este resultado se deve ao fato do  $\text{Sr}^{2+}$  (87,6 u.m.a.) possuir peso atômico menor do que o  $\text{La}^{3+}$  (138,9 u.m.a.). A substituição do sítio B ( $\text{Al}^{3+}$ ) por manganês resultou no pequeno aumento da densidade devido ao maior peso atômico do  $\text{Mn}^{2+}$  (54,94 u.m.a) em relação ao  $\text{Al}^{3+}$  (26,98 u.m.a.).

Os valores dos resíduos, obtidos nos refinamentos para todas as amostras analisadas, mostraram uma boa aproximação entre os padrões calculados e os observados.

#### **4.1.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Por intermédio dos espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram analisados os produtos da decomposição do poliéster em determinada faixa de temperatura, para acompanhar a formação das ligações metal-oxigênio do óxido e de compostos intermediários.

Os espectros de FTIR para as amostras de aluminato de lantânio intrínseca e dopadas calcinadas na faixa de temperatura de 350 a 900 °C são mostrados na Figura 45 (a-d). Os espectros apresentam comportamento bastante semelhante com pequenas diferenças de intensidade das bandas.



**Figura 45:** Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO calcinadas em diferentes temperaturas.

Todas as amostras apresentaram uma banda larga na faixa de 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  causada por vibrações de estiramento do grupo hidroxila ( $-\text{OH}$ ) proveniente da água de hidratação aprisionada pela resina ou umidade do KBr usado na preparação da pastilha para análise.

O espectro do pó tratado termicamente a 350 °C apresenta bandas muito fracas em 2971 e 1310  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento e à vibração da ligação C-H do grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente. As bandas em 1566 e 1414  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-O dos grupos carboxílicos presentes na forma de um complexo bidentado proveniente do ácido cítrico que complexa íons polivalentes formando quelatos. As bandas fracas entre 500 e 900  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento metal-oxigênio do citrato-metálico (quelato) formado a partir

da reação entre o ácido cítrico e os cátions. As bandas nas regiões 1065 a 1080  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento da vibração MO-C (M= Al e La).

Nos espectros de FTIR dos pós calcinados a 500 e 650  $^{\circ}\text{C}$  duas bandas de alta intensidade em cerca de 1490 e 1410  $\text{cm}^{-1}$  são derivadas do estiramento assimétrica e simétrica dos íons carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) evidenciando a formação da espécie  $\text{LaAlO}_{3-x}(\text{CO}_3)_x$ . As bandas de transmitância em 840 e 784  $\text{cm}^{-1}$ , presentes nos espectros das amostras calcinadas a 650 e 800  $^{\circ}\text{C}$  são atribuídas aos modos de vibração dos íons carbonato. Com o aumento da temperatura de calcinação, as bandas características das espécies  $-\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{COO}^-$  diminuem acentuadamente.

Os espectros de FTIR dos pós tratados termicamente a 800 e 900  $^{\circ}\text{C}$  apresentam bandas intensas em 658 e 450  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem ao estiramento metal-oxigênio característico da estrutura perovskita. A primeira é associada ao modo vibracional da ligação La-O em que os cátions  $\text{La}^{+3}$  apresentam coordenação dodecaédrica ( $\text{LaO}_{12}$ ), ao passo que, a segunda é atribuída às vibrações de octaedros  $\text{AlO}_6$ .

A decomposição das espécies orgânicas e consequente eliminação dos produtos voláteis, resultando na formação de óxidos com estrutura cristalina, foi acompanhada pela diminuição das intensidades das bandas referentes às espécies orgânicas e aumento da intensidade das bandas referentes à ligação no óxido (M-O, M= Al e La).

#### **4.1.5. Área Superficial Específica e Distribuição de Tamanho de Partículas**

A área superficial específica, o diâmetro e a distribuição de tamanho de partículas estão listados na Tabela 10. A determinação da área superficial específica dos pós cerâmicos foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET).

**Tabela 10:** Área superficial específica, diâmetro e tamanho médio de partícula.

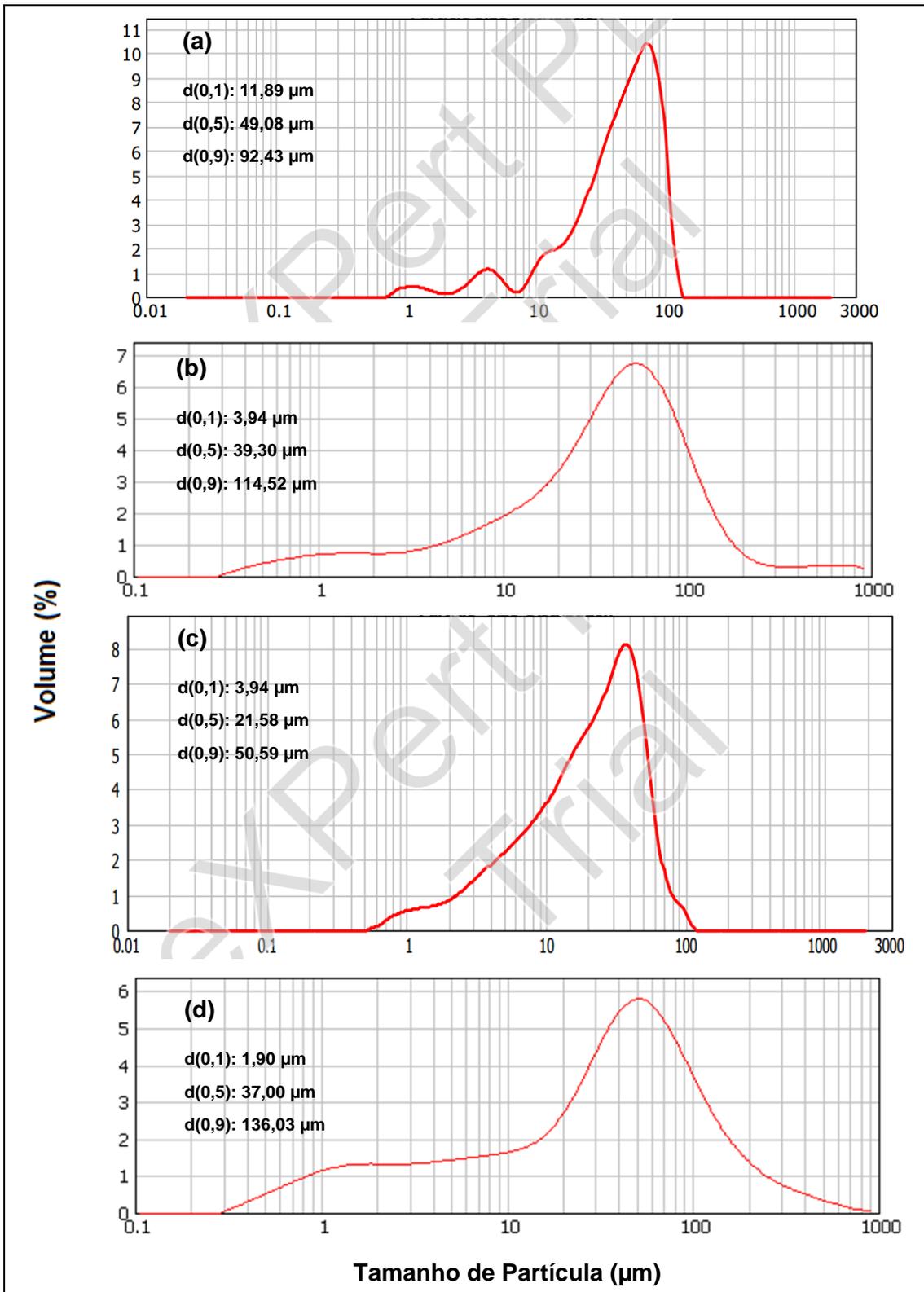
Amostra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$d_{BET}$ (nm)	Horiba	Malvern	
			$d_{50}$ (µm)	$d_{50}$ (µm)	$d_{90}$ (µm)
<b>LAO</b>	5,39	172,70	3,72	49,08	92,43
<b>LSAO</b>	16,24	57,38	3,82	39,30	114,52
<b>LAMO</b>	14,98	62,21	2,77	21,58	50,58
<b>LSAMO</b>	10,69	87,21	2,99	37,00	136,03

*S<sub>BET</sub> é a área de superficial específica; d<sub>BET</sub> é o diâmetro médio da partícula calculado a partir do BET; d<sub>50</sub> e d<sub>90</sub> representam o tamanho de partícula abaixo do qual mais de 50% e 90% do volume total do produto se encontra, respectivamente.*

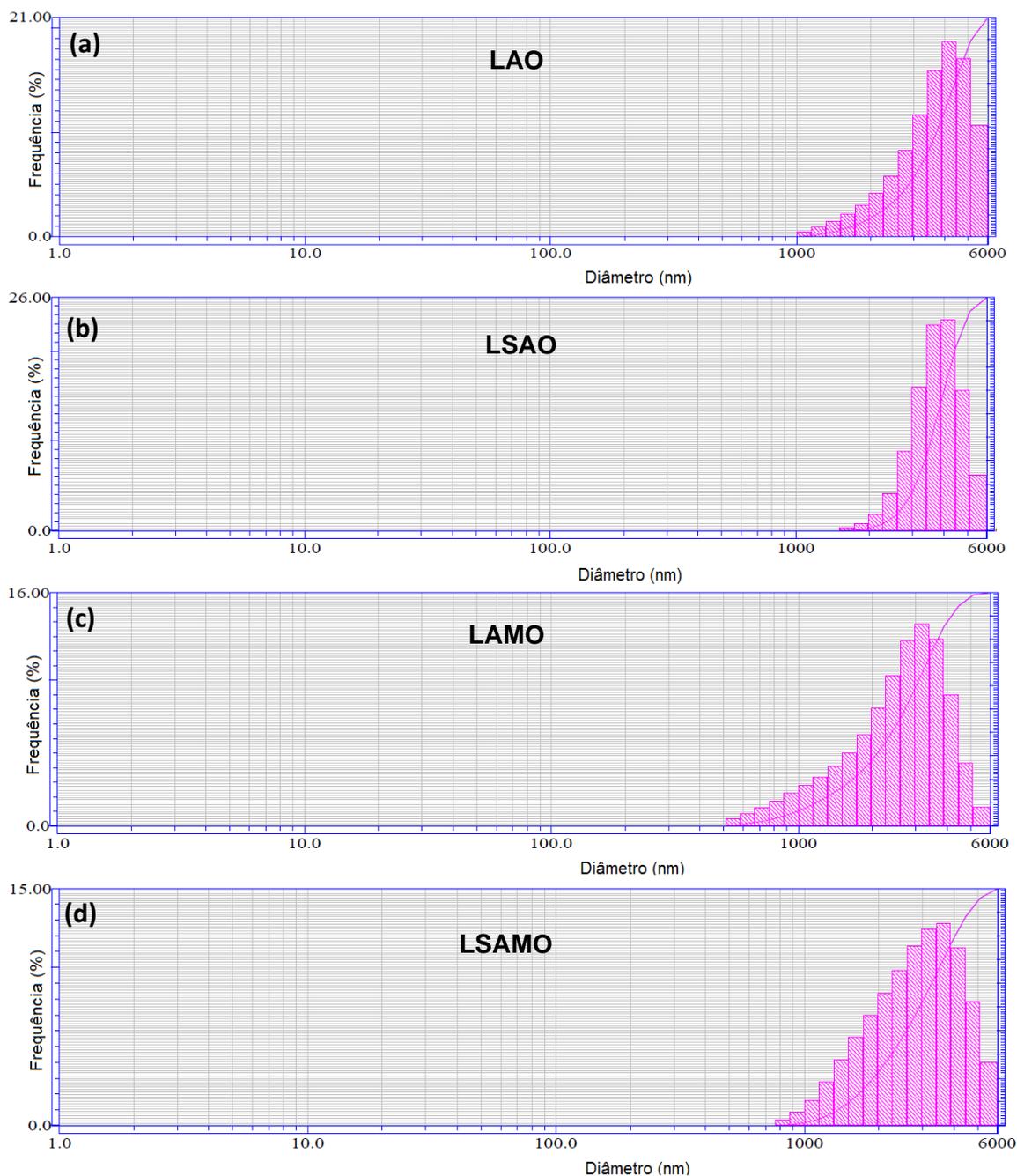
O método Pechini proporciona um controle relativamente limitado sobre o tamanho das partículas [82]. Desta forma, as distribuições de tamanho de partícula foram determinadas utilizando-se dois equipamentos com faixa de detecção diferentes. Partículas com tamanhos na escala nanométrica foram medidas utilizando o equipamento da Horiba (faixa de detecção de 0,001 a 6 µm) e as partículas micrométricas foram medidas utilizando o equipamento Malvern (faixa de detecção de 0,1 a 2000 µm).

As curvas e histogramas de distribuição granulométrica obtidas pelo equipamento Malvern e Horiba são apresentadas nas Figuras 46 e 47, respectivamente. Os resultados revelam que as amostras são compostas de partículas com uma forte tendência a formar aglomerados. Este comportamento está associado à obtenção de pós com partículas nanométricas, com áreas superficiais relativamente elevadas, que frequentemente aglomeram-se formando partículas secundárias a fim de minimizar a superfície total ou a energia interfacial do sistema. A aglomeração refere-se à adesão de partículas que ocorre devido às forças de atração de *Van der Waals*, as quais são significativamente maiores em nanopartículas.

Para avaliar melhor as características morfológicas e microestruturais dos pós eletrocatalisadores, microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET) foram realizadas.



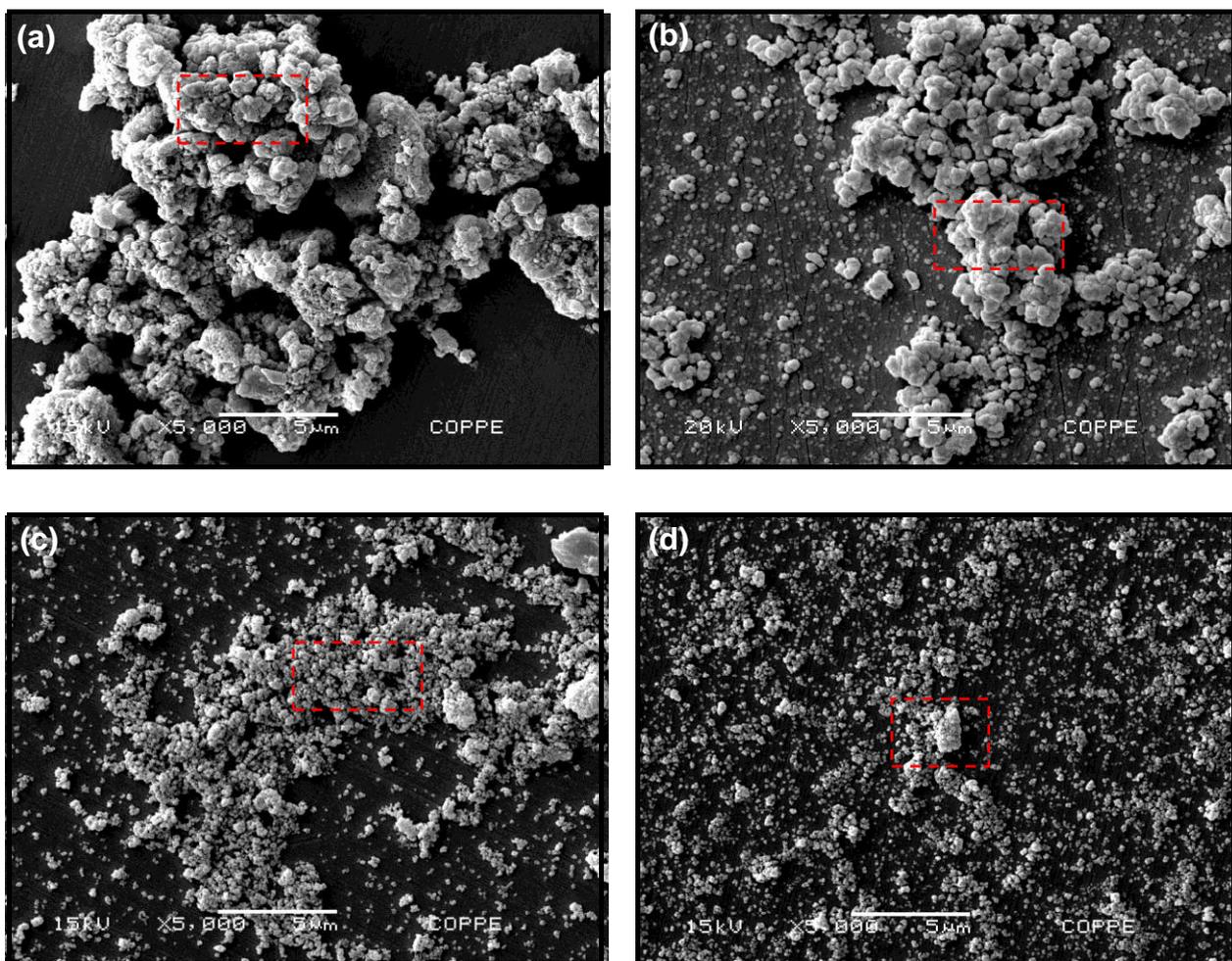
**Figura 46:** Curvas de distribuição granulométrica dos pós eletrocatalisadores (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO.



**Figure 47:** Histogramas de distribuição de tamanho de partícula obtidas pelo equipamento Horiba.

#### 4.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (MEV e MET)

As fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós eletrocatalisadores, sintetizados pelo método Pechini e calcinados a 900°C por 6h, podem ser visualizadas na Figura 48 (a-d). Para fins de comparação, as fotomicrografias são apresentadas com o mesmo aumento (5.000 vezes).



**Figura 48:** Fotomicrografias (MEV) dos pós eletrocatalisadores (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO.

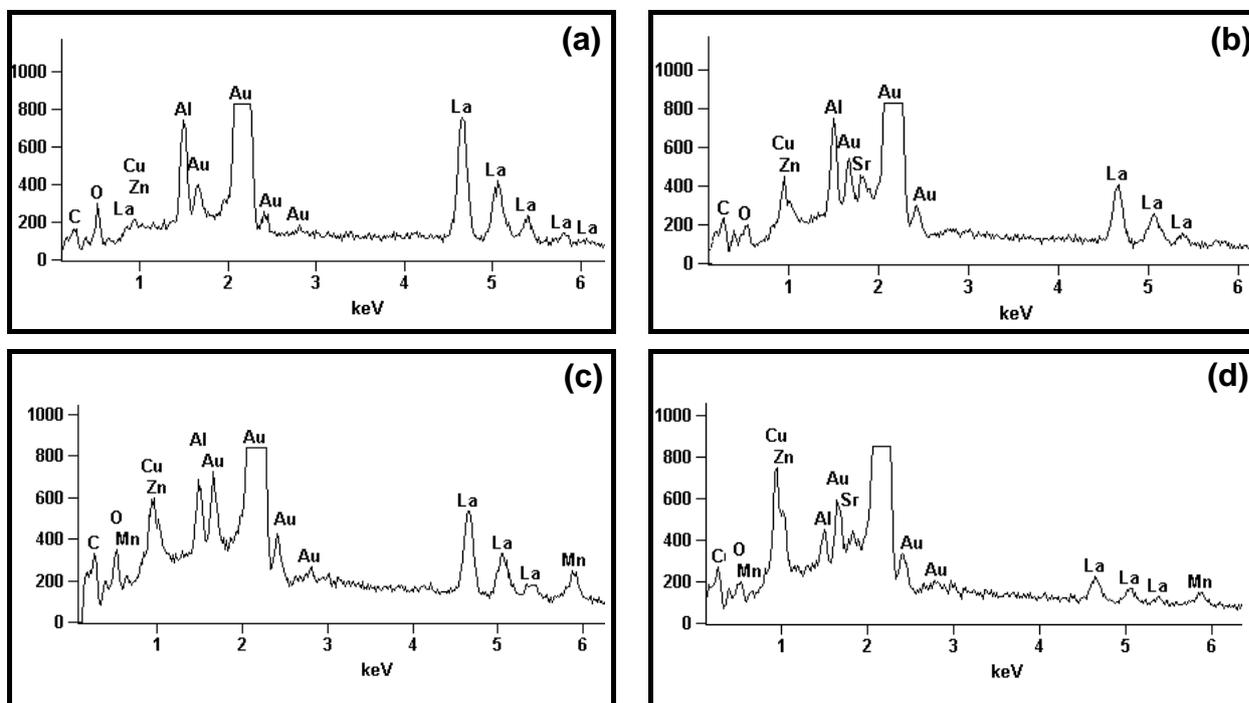
As características morfológicas e estruturais dos eletrocatalisadores intrínsecos e dopados são muito similares com diferença no grau de aglomeração das partículas.

As imagens mostram partículas muito finas de tamanho nanométrico, aglomerados de tamanho micrométrico e morfologia poliédrica, quase esférica. As imagens revelam uma distribuição bimodal dos aglomerados. Este comportamento é esperado uma vez que o método Pechini possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas que frequentemente aglomeram-se. Além disso, as partículas finas, quando submetidas ao tratamento térmico de calcinação, são gradualmente incorporadas pelas partículas maiores.

As micrografias mostram partículas com estruturas porosas, característica da morfologia tipicamente apresentada por materiais produzidos mediante a evolução de grande quantidade de gases oriundos da queima do material orgânico.

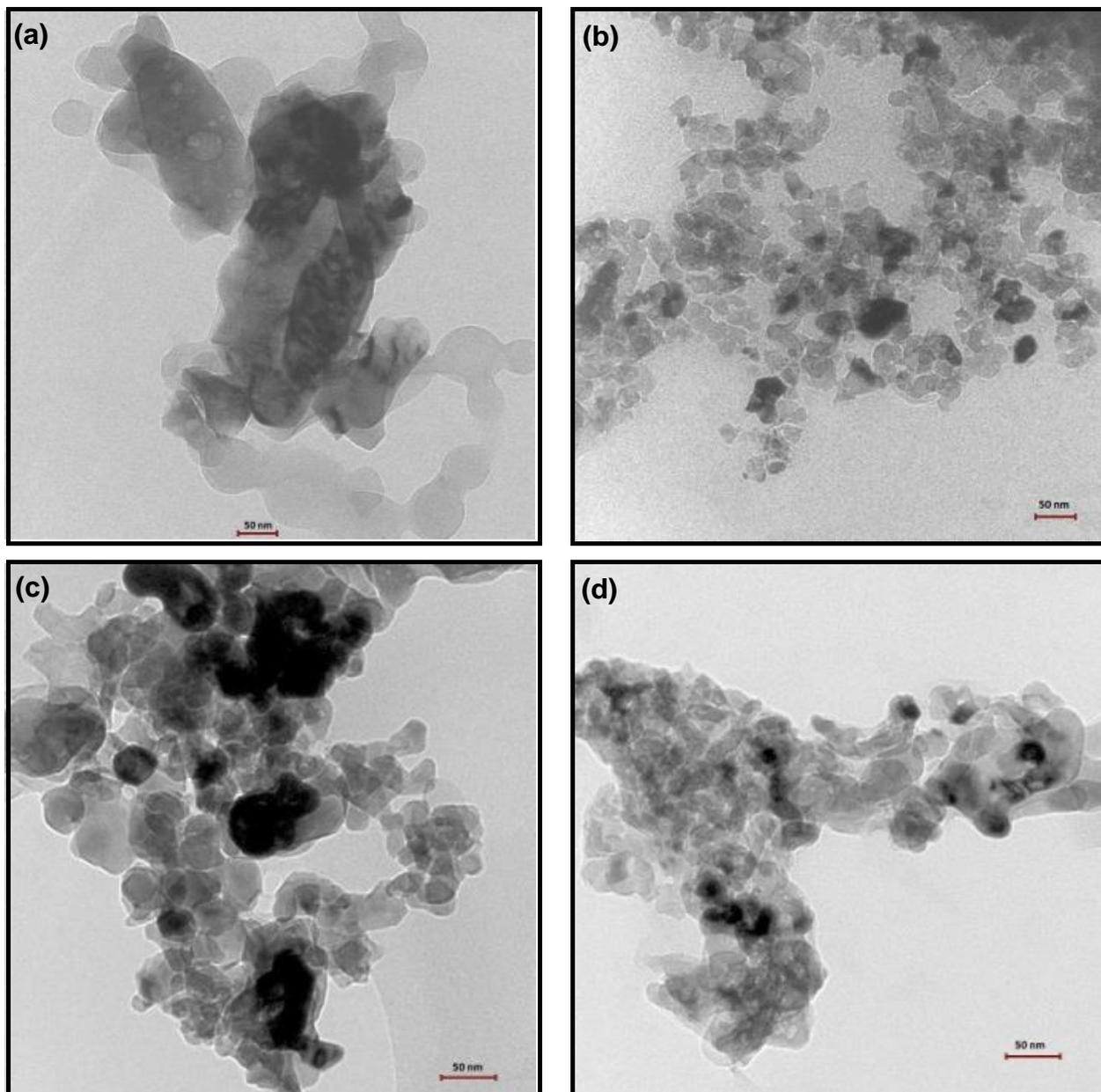
Em menor frequência observa-se a formação de agregados que se apresentam em forma de placas com formatos irregulares, representando o início de um processo de sinterização (pré-sinterização) da amostra.

Os espectros de EDS, considerando o mapeamento das regiões em destaque nas micrografias eletrônicas de varredura, apresentadas na Figura 49 (a-d) revelam picos correspondentes aos elementos químicos constituintes dos electrocatalisadores estudados, incluindo La, Al, Mn, Sr e O. Os picos intensos de Au provêm da película fina de ouro pulverizado na superfície das amostras, de modo a torná-las condutoras, para melhorar o sinal gerado pelo microscópio e conseqüentemente, a qualidade da imagem. Os picos referentes aos elementos Cu e Zn são provenientes do porta amostra de latão.



**Figura 49:** Espectros obtidos por EDS das amostras (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO.

A Figura 50 (a-d) apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos pós eletrocatalisadores calcinados. Para fins de comparação as fotomicrografias são apresentadas com a mesma escala (50 nm).



**Figura 50:** Micrografia eletrônica de transmissão para as amostras (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO (barra de escala de 50 nm).

Apenas uma imagem jamais será representativa de uma amostra, por isso o tamanho das partículas foi determinado em diferentes imagens de um mesmo pó eletrocatalisador e foram medidas utilizando o programa Image-Pro Plus.

A fotomicrografia da amostra LAO (Figura 50.a) mostra pós compostos de nanopartículas esféricas individuais com tamanhos na faixa entre 20-120 nm, além de partículas alongadas e aglomeradas com morfologia irregular. As partículas alongadas são formadas a partir do empescoçamento ao longo das regiões de contato entre as mesmas. A micrografia eletrônica de transmissão da amostra LSAO (Figura 50.b) mostra pós com formas e tamanhos mais homogêneos. As partículas são mais arredondadas e com distribuição média de tamanho de partícula variando entre 10 a 35 nm. A amostra LAMO é composta por aglomerados uniformes de nanopartículas (tamanho na faixa de 15 a 50 nm) e geometria poliédrica com morfologia quase esférica, como mostrado na Figura 50.c. A micrografia eletrônica de transmissão da amostra LSAMO (Figura 50.d) revela pequenos aglomerados de partículas alongadas e sem forma bem definida, com tamanho de partícula variando entre 13 a 60 nm. Os resultados de MET mostram claramente que a microestrutura dos pós, tais como tamanho, forma e grau de aglomeração é afetada pela dopagem.

#### **4.1.7. Coeficiente de Expansão Térmica**

O coeficiente de expansão térmica (CET) é um critério extremamente importante para a seleção de materiais para aplicação em PaCOS. A fim de evitar tensões devido à expansão térmica durante ciclos térmicos, os CET dos materiais que compõem a pilha devem ser compatíveis.

Na Tabela 11 são apresentados os valores de coeficiente de expansão térmica dos eletrocatalisadores estudados e dos materiais tradicionalmente utilizados como componente da PaCOS: eletrólito (8ZEI), anodo (Ni-8ZEI) e catodo ( $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ).

Neste trabalho foi utilizado como eletrólito o Hionic™ (produto patenteado) cuja composição e características físico-químicas não estão disponíveis. Contudo, de acordo com informações fornecidas pela empresa, o eletrólito Hionic™ é a base de zircônia estabilizada com escândia que apresenta coeficiente de expansão térmica

muito similar ao da ZEI, por exemplo, a zircônia estabilizada com 11% molar de escândia apresenta coeficiente de expansão térmica igual a  $10,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  [83]. As curvas dilatométricas dos materiais desenvolvidos e dos materiais convencionais utilizados em PaCOS são apresentados no Capítulo 5 na qual os resultados obtidos são avaliados e discutidos em comparação com os dados da literatura.

Os valores de CET dos materiais estudados corroboram com os resultados de materiais a base de aluminato de lantânio encontrados na literatura [3, 74]. Os resultados de CET apresentados pelos materiais eletrocatalisadores em estudo, em comparação com os CET dos materiais convencionalmente utilizados, indicam que os materiais a base de aluminato de lantânio são candidatos promissores para uso como anodo em PaCOS.

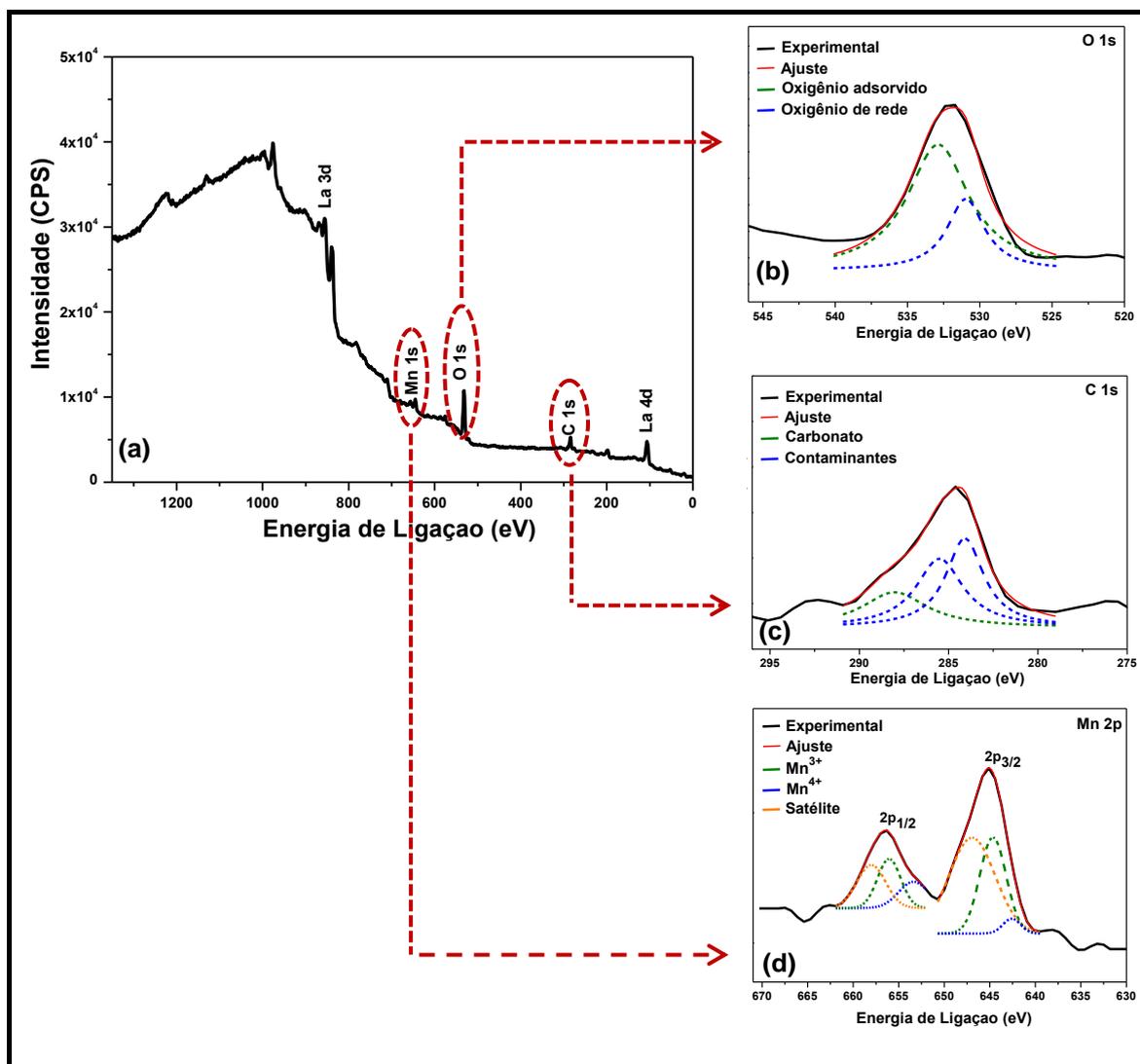
**Tabela 11:** Coeficiente de expansão térmica dos eletrocatalisadores estudados e de materiais convencionais utilizados em PaCOS.

<b>Amostras</b>	<b>Coeficiente de Expansão Térmica (<math>^{\circ}\text{C}^{-1}</math>)</b>
LAO	$11,4 \times 10^{-6}$
LSAO	$9,9 \times 10^{-6}$
LAMO	$11,6 \times 10^{-6}$
LSAMO	$11,4 \times 10^{-6}$
8ZEI	$10,9 \times 10^{-6}$ [84]
Ni-ZEI	$12,6 \times 10^{-6}$ [84]
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	$12,3 \times 10^{-6}$ [84]

#### **4.1.8. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)**

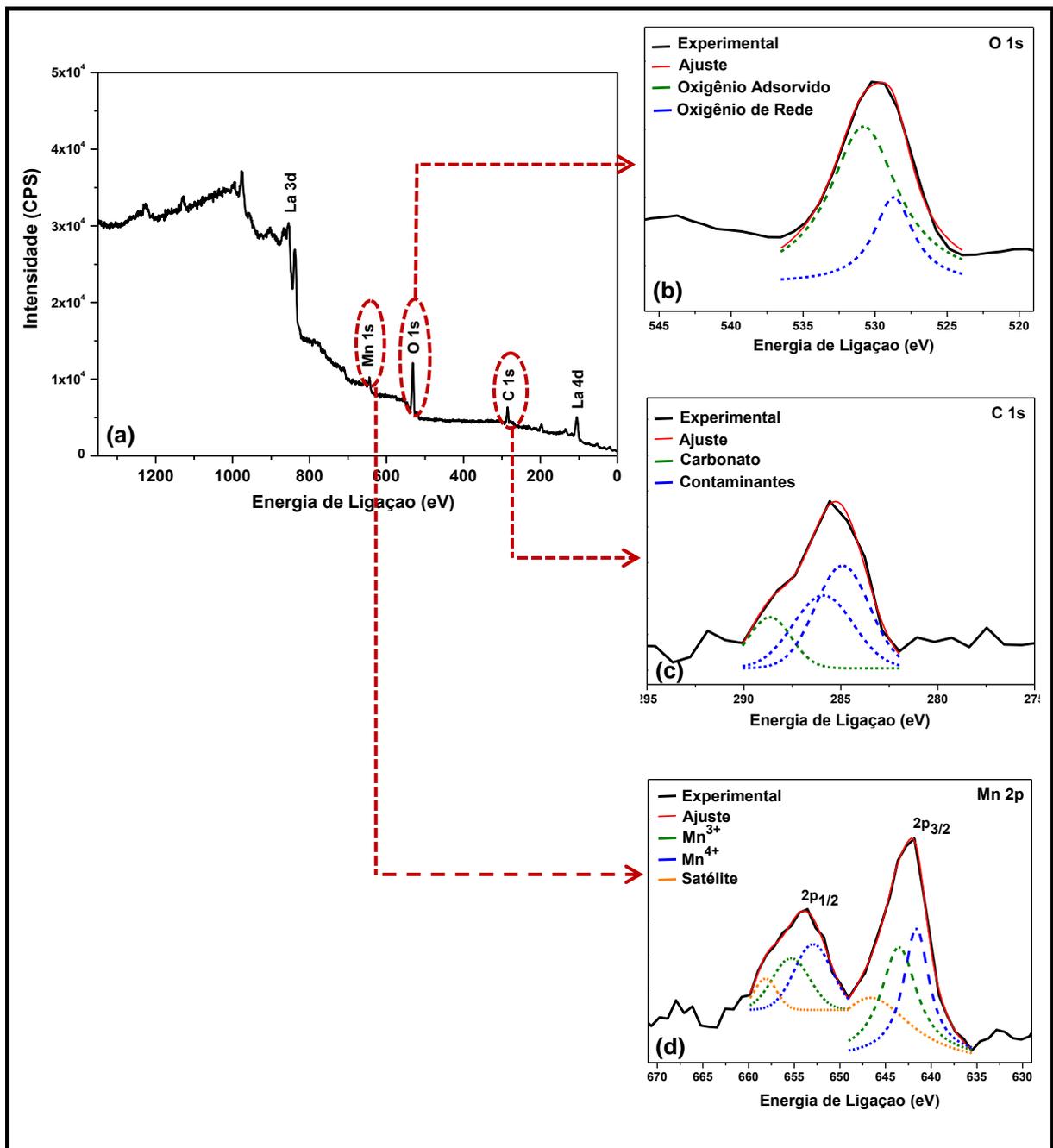
A técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) foi utilizada para identificar o estado de oxidação do manganês presente nas amostras LAMO e LSAMO. As Figuras 51 e 52 apresentam os espectros de XPS, com destaque para os picos de fotoemissão C 1s, O 1s e Mn 2p, para as amostras LAMO e LSAMO, respectivamente.

Para análise mais detalhada regiões específicas de energia referentes aos picos O 1s, C 1s e Mn 2p foram ampliadas e deconvoluídas em curvas Gaussianas e/ou Lorentzianas.



**Figura 51:** Espectro XPS (a) e decomposição dos picos (b) O 1s, (c) C 1s e (d) Mn 2p para a amostra LAMO.

Os espectros XPS do O1s (Figura 51.b e 52.b) foram ajustados em dois picos que correspondem a duas espécies de oxigênio. O pico de menor energia pode ser associado ao oxigênio da rede na forma de O<sup>2-</sup> (ligação oxigênio-metal), enquanto o de maior energia pode ser atribuído às espécies de oxigênio absorvidas (tais como O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> ou O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) provenientes da água, de grupos hidroxilas e carbonatos [85, 86].



**Figura 52:** Espectro XPS (a) e decomposição dos picos (b) O 1s, (c) C 1s e (d) Mn 2p para a amostra LSAMO.

Os espectros dos sinais C1s foram deconvoluídos em três picos conforme apresentado nas Figuras 51.c e 52.c. Os dois primeiros picos, no intervalo de 284 e 286 eV, são atribuídos aos contaminantes atmosféricos absorvidos (tais como CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos) e o terceiro pico em aproximadamente 288 eV é típico de grupos carbonatos presentes devido à contaminação atmosférica na superfície da

amostra, uma vez que as perovskitas à base de lantânio e estrôncio possuem sítios básicos, sendo facilmente carbonadas em ar [87].

As Figuras 51.d e 52.d apresentam os espectros deconvoluídos na região do Mn 2p. Os espectros apresentam dois sinais largos nas regiões correspondentes às linhas de fotoemissão  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  do manganês. A assimetria dos picos devido à sobreposição de sinais indica que o composto apresenta valência mista. A deconvolução resultou em três picos atribuídos aos íons  $Mn^{+4}$  e  $Mn^{+3}$ , e ao sinal satélite. Os sinais em aproximadamente 641,5 e 643,5 eV correspondem ao íon  $Mn^{+3}$ , e aqueles em 552,9 e 655,3 eV estão associados ao íon  $Mn^{+4}$ . Estes resultados estão em conformidade com os valores de energia de ligação encontrados na literatura [88-90].

As Tabelas 12 e 13 mostram os valores das energias de ligação correspondentes às linhas O 1s, C 1s e Mn 2p. O valor teórico da diferença de energia de ligação dos multipletos dos níveis Mn  $p_{3/2}$  e Mn  $p_{1/2}$  encontrados na literatura é igual a 11,7 eV [91, 92]. Os dados obtidos neste trabalho estão em conformidade com a literatura apresentando valores muito próximos do teórico. Desta forma, pode-se concluir que os eletrocatalisadores LAMO e LSAMO coexistência de íons de manganês em estados de valência 3+ e 4+.

**Tabela 12:** Energias de ligação (eV) dos espectros do O 1s e C 1s para as amostras LAMO e LSAMO.

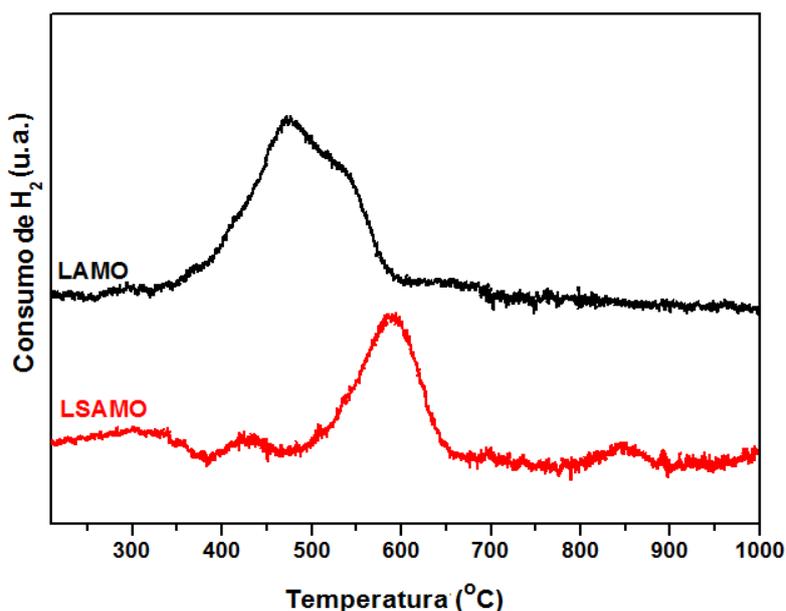
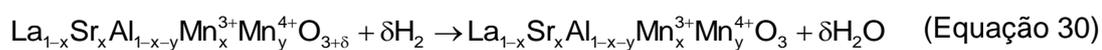
Amostra	O 1s		C 1s		
	O <sub>L</sub>	O <sub>ad</sub>	Contaminates		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
LAMO	530,9	532,8	284,11	285,57	288,04
LSAMO	528,7	530,8	284,89	285,96	288,66

**Tabela 13:** Energias de ligação (eV) do espectro Mn 2p para as amostras LAMO e LSAMO.

Amostra	Mn 2p <sub>3/2</sub>			Mn 2p <sub>1/2</sub>		
	Mn <sup>+3</sup>	Mn <sup>+4</sup>	Splitting	Mn <sup>+3</sup>	Mn <sup>+4</sup>	Splitting
LAMO	641,50	652,96	11,46	643,54	655,33	11,49
LSAMO	641,61	652,86	11,25	643,51	655,32	11,81

#### 4.1.9. Redução à Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)

Os perfis de TPR-H<sub>2</sub> dos eletrocatalisadores LAMO e LSAMO estão apresentados na Figura 53. O perfil de redução da amostra LAMO mostra um pico largo em torno de 470 °C, com um ombro em aproximadamente 535 °C. O perfil de TPR da amostra duplamente dopada (LSAMO) mostra um pico principal centrado em 590 °C. Estes picos estão associados à redução da Mn<sup>4+</sup> para Mn<sup>3+</sup> (Equação 29) e/ou a remoção do excesso de oxigênio não estequiométrico contido na estrutura (Equação 30).



**Figure 53:** Perfis de TPR das amostras LAMO e LSAMO.

As curvas de TPR mostram que a temperatura de redução do Mn<sup>4+</sup> para Mn<sup>3+</sup> depende dos elementos que ocupam o sítio A da estrutura perovskita. A temperatura de redução aumentou ligeiramente quando estrôncio substituiu parcialmente o lantânio, portanto pode-se inferir que a presença do estrôncio no sítio A da perovskita influencia na força de ligação entre os átomos, dificultando rompimento da ligação Mn-O.

A redução do Mn<sup>3+</sup> para Mn<sup>2+</sup> dá origem a um pico próximo a temperatura de 850 °C [93]. Este pico não foi observado no perfil de TPR para os eletrocatalisadores estudados por isso pode-se dizer que os eletrocatalisadores LAMO e LSAMO são resistentes à redução sob as condições de análise.

#### 4.1.10. Condutividade Elétrica Total

Os valores de condutividade elétrica total obtidos a 800 °C e 900 °C, as energia de ativação (E<sub>a</sub>) calculadas a partir do coeficiente angular da curva de Arrhenius e a densidade relativa para os eletrocatalisadores estudados estão listadas na Tabela 14.

**Tabela 14:** Condutividade elétrica total e energia de ativação dos materiais estudados.

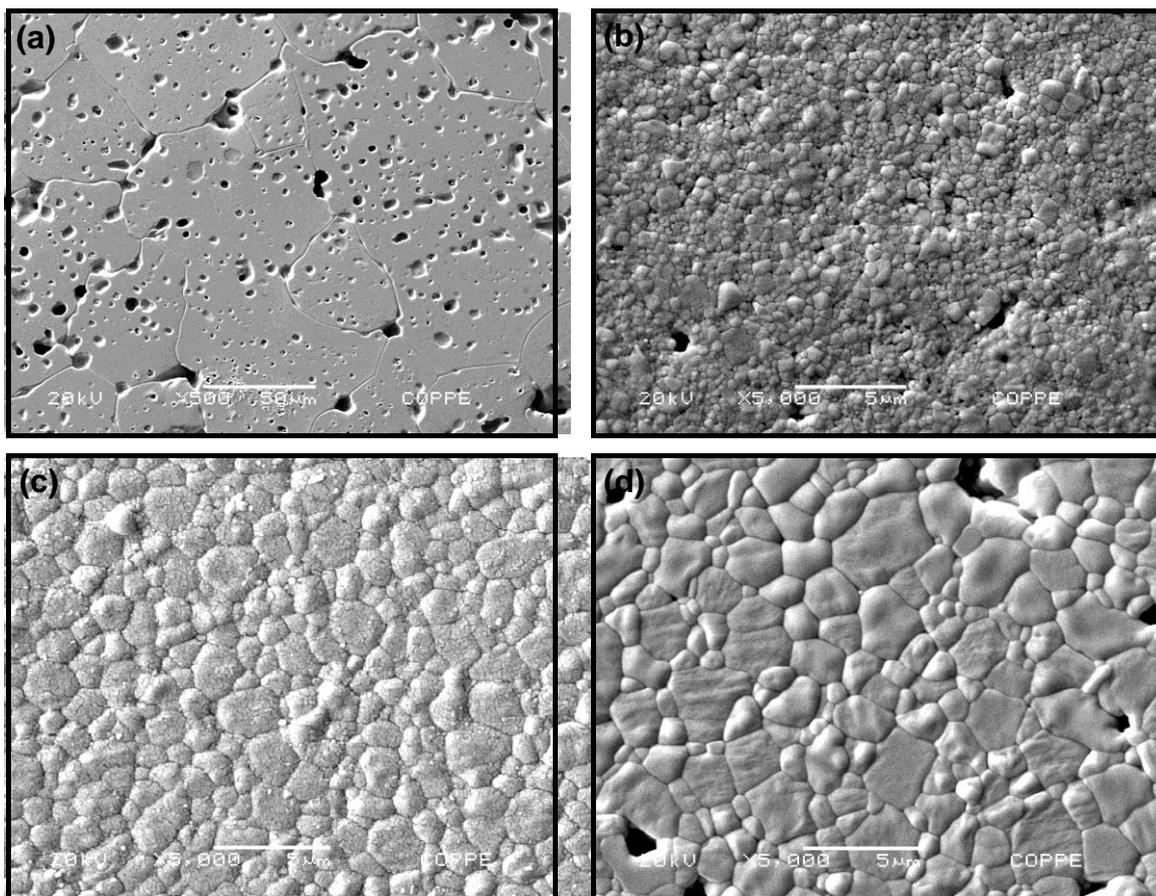
Amostra	Temperatura (°C)	Densidade (%)	$\sigma$ (S/cm)	E <sub>a</sub> (eV)
LAO	900	93,07	$1,11 \times 10^{-6} \pm 1,17 \times 10^{-7}$	1,83
LSAO	800	98,51	$6,02 \times 10^{-3} \pm 0,00123$	1,06
	900		$1,48 \times 10^{-2} \pm 0,0029$	
LAMO	800	95,42	$4,71 \pm 0,185$	0,217
	900		$5,81 \pm 0,243$	
LSAMO	800	95,42	$8,61 \pm 0,267$	0,146
	900		$9,76 \pm 0,179$	

Figura 54 (a-d) apresenta as micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal das pastilhas com o intuito de avaliar o grau de densificação das amostras. Para a revelação dos contornos de grão foram realizados ataques térmicos aquecendo-se as amostras a taxas elevadas ( $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) até  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  mantendo nesse patamar por 30 minutos, e rapidamente resfriado.

A condutividade total aumenta com a elevação da temperatura e com a substituição parcial tanto no sítio A quanto no sítio B da estrutura perovskita, enquanto a energia de ativação diminui com a dopagem.

O aluminato de lantânio intrínseco tem um comportamento dielétrico, isto é, o material tem condutividade elétrica muito baixa ( $\sigma = 11,1\text{ }10^{-6}\text{ S cm}^{-1}$  a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Esta alta resistividade está associada com a baixa sinterabilidade do material. De modo que para a obtenção do LAO com densidade relativa superior a 95% (geralmente densidade desejada para avaliar com precisão a condutividade elétrica de um óxido) a pastilha foi submetida a condições extremas de sinterização ( $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 10 horas), alcançando densidade relativa máxima de 93%. Essa condição resulta no crescimento de grão, diminuição da resistência mecânica (não foi medida) e diminuição da condutividade elétrica do material cerâmico. O perfil microestrutural da amostra LAO apresentado na Figura 54.a mostra grãos grandes e porosidades inter e intragranulares. Alta densidade do aluminato lantânio intrínseco, sem o excessivo crescimento de grãos, geralmente é conseguida usando prensagem isostática.

Os eletrocatalisadores de  $\text{LaAlO}_3$  dopados são altamente densos, como evidenciado pelas micrografias eletrônicas de varredura e pelos valores de densidade relativa obtidos pelo método de Arquimedes. Assim, pode-se inferir que a substituição parcial do sítio A e/ou B da estrutura perovskita melhora a sinterabilidade do material, promove redução do tamanho do grão e aumenta a condutividade elétrica total.



**Figura 54:** Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies polidas e atacadas termicamente das pastilhas (a) LAO, (b) LSAO, (c) LAMO e (d) LSAMO.

A substituição parcial do lantânio pelo estrôncio aumentou a condutividade da amostra LSAO para  $1,48 \times 10^{-2}$  S/cm em comparação com valor exibido pela amostra intrínseca (LAO)  $11,1 \times 10^{-6}$  S/cm a  $900^\circ\text{C}$ .

A incorporação do manganês melhora consideravelmente a condutividade elétrica da perovskita. Os materiais contendo manganês (LAMO e LSAMO) apresentaram condutividade elétrica, duas a três ordens de grandeza mais elevadas em relação o material dopado apenas no sítio A (LSAO).

O eletrocatalisador duplamente dopado (LSAMO) exibiu condutividade de  $9,76$  S/cm a  $900^\circ\text{C}$ , enquanto a amostra dopada apenas no sítio B (LAMO) exibiu condutividade de  $5,81$  S/cm. Este comportamento é razoável, uma vez que o material LSAMO tem a contribuição da substituição parcial de ambos os sítios A e B.

## 4.2. Estudo das Pilhas Unitárias

Os eletrodos foram preparados e caracterizados, individualmente, por: difração de raios X, para verificar as fases presentes nas amostras após sinterização em altas temperaturas; análise morfológica, para avaliar o grau de adesão dos eletrodos ao eletrólito, o nível de porosidade dos eletrodos e a eventual presença de defeitos estruturais como microtrincas.

### 4.2.1. Estrutura Cristalina por Difração de Raios X

Na Figura 55 são apresentados os difratogramas de raios X dos anodos após sinterização. Os ciclos de sinterização cujos anodos foram submetidos estão detalhados na Tabela 15.

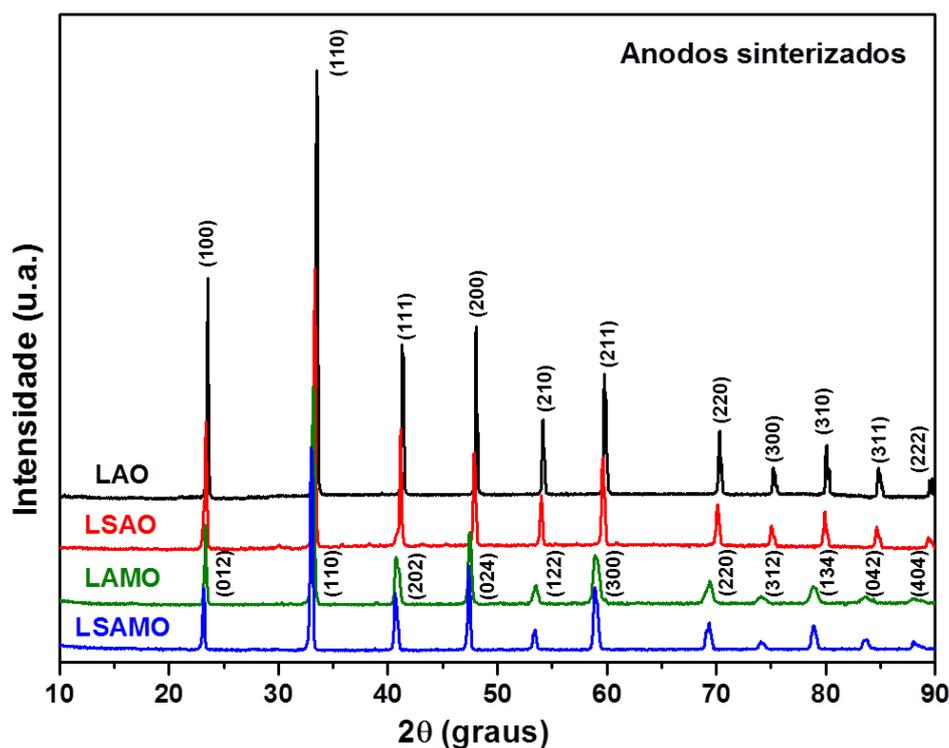


Figura 55: Difratograma de raios X dos anodos após sinterização.

Nota-se que os picos dos difratogramas de raios X dos anodos estudados após sinterização apresentaram intensidades maiores. Os difratogramas de raios X dos anodos revelaram que após condições severas de tratamento térmico de sinterização

os materiais mantiveram-se íntegros, apresentando estrutura tipo perovskita com simetria cúbica (Pm-3m) para as amostras LAO e LSAO e simetria trigonal (R-3c) para as LAMO e LSAMO.

As condições de sinterização foram estabelecidas a partir de um estudo sistemático da relação entre os parâmetros de tratamento térmico de sinterização (taxa de aquecimento, temperatura e permanência) e a morfologia dos anodos analisada por microscopia eletrônica de varredura. Diversas condições de sinterização foram testadas para alcançar as características morfológicas adequadas para aplicação como anodo em PaCOS.

**Tabela 15:** Ciclo de sinterização dos anodos estudados.

Amostra	Condição de sinterização		
	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Permanência (min)
LAO	900	2	120
	1500	5	240
	400	5	1
LSAO	900	2	120
	1500	5	260
	400	5	1
LAMO	900	2	120
	1400	5	240
	1300	5	40
	400	5	1
LSAMO	900	2	120
	1500	5	120
	900	5	1

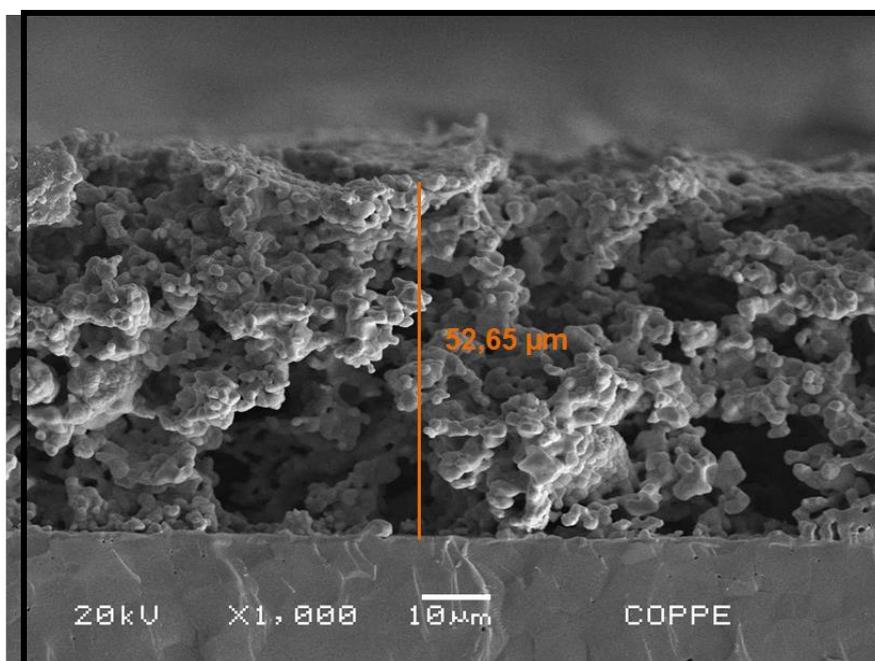
#### 4.2.2. Análise Morfológica do Anodo

As suspensões cerâmicas dos eletrodos foram depositadas pela técnica de serigrafia sobre o eletrólito em condições adequadas para a obtenção de eletrodos com espessura de aproximadamente 50 µm. Eletrodos com espessura superior ao

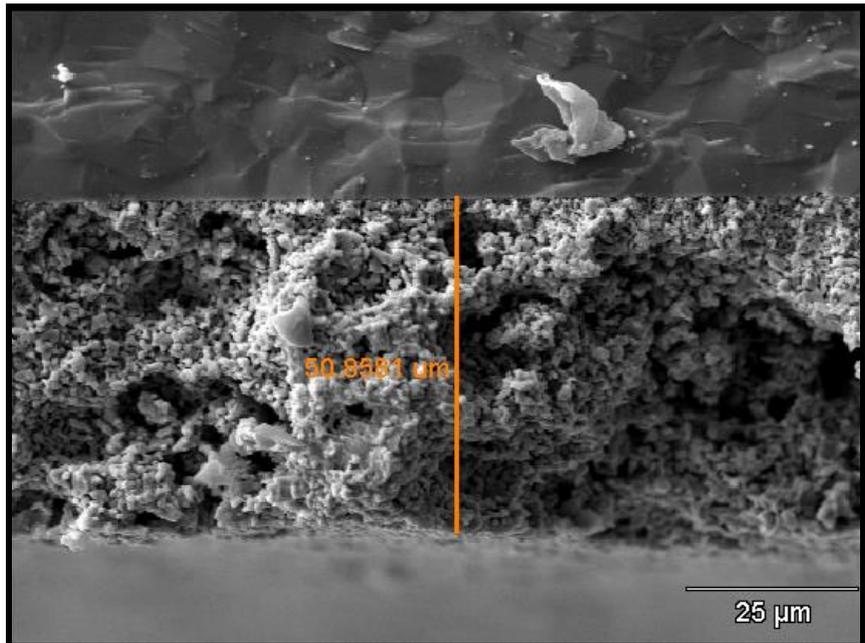
valor especificado contribuem para as perdas de polarização por concentração e espessuras inferiores diminuem a extensão da região de tripla fase.

As Figuras 56 e 57 apresentam as micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal do anodo LAMO e do catodo LSM, com destaque para a espessura dos eletrodos cujo objetivo almejado foi alcançado (aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  de espessura). Observa-se uma microestrutura com quantidade aparentemente significativa de poros necessária à difusão dos gases reagentes e produtos. Os poros são oriundos da pirólise do formador de poros (amido de milho). A evolução dos gases de decomposição cria um caminho e conseqüentemente obtém-se uma microestrutura com poros interconectados e tortuosos.

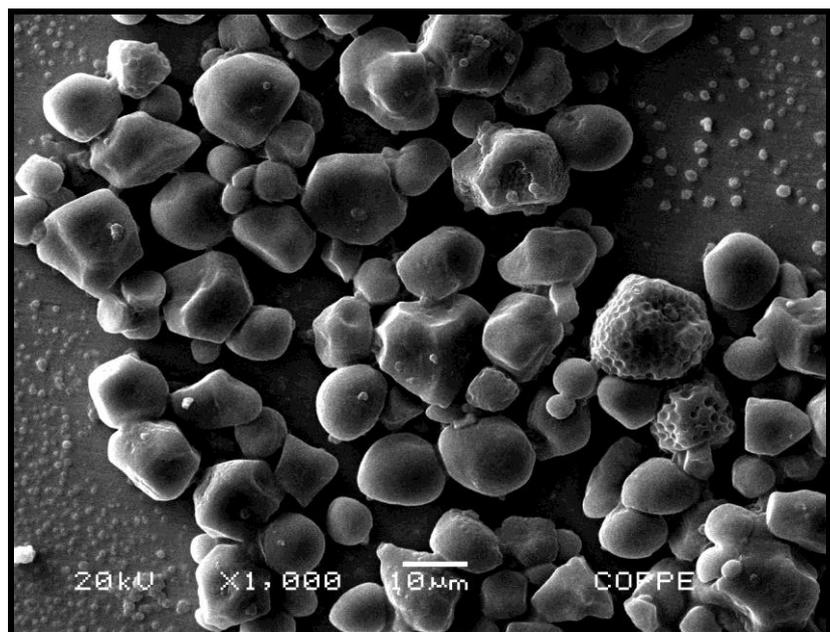
Poros maiores foram provavelmente formados pela aglomeração do amido de milho ou grãos podem ter sido “arrancadas” no preparo da amostra para análise. Os poros apresentam formato aproximadamente esférico, característico das partículas do amido de milho, conforme mostrado na micrografia apresentada na Figura 58.



**Figura 56:** Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal do anodo LAMO.

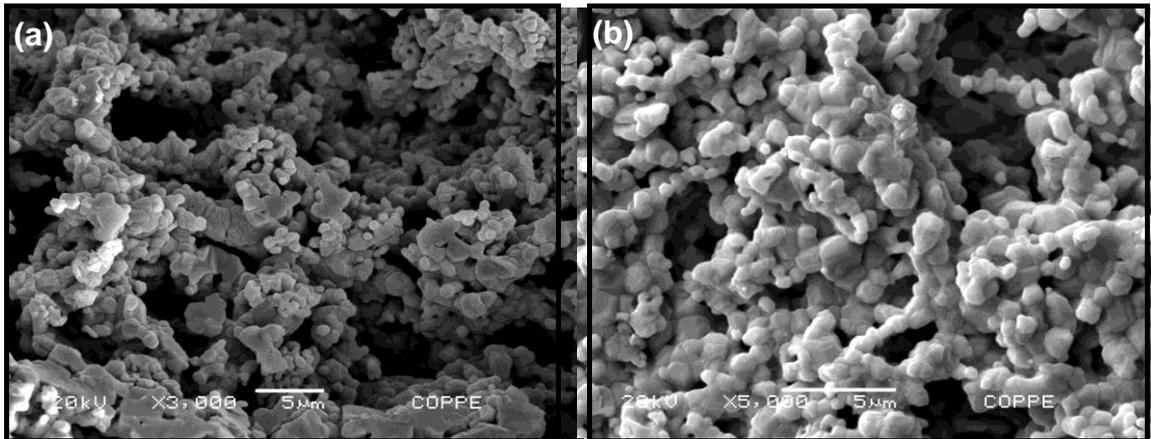


**Figura 57:** Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal do catodo.

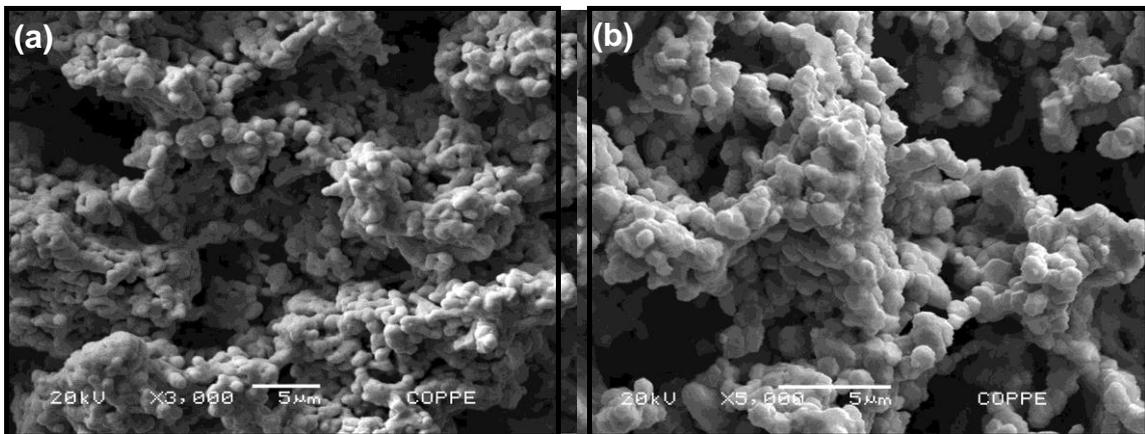


**Figura 58:** Micrografia eletrônica de varredura do formador de poros (amido de milho).

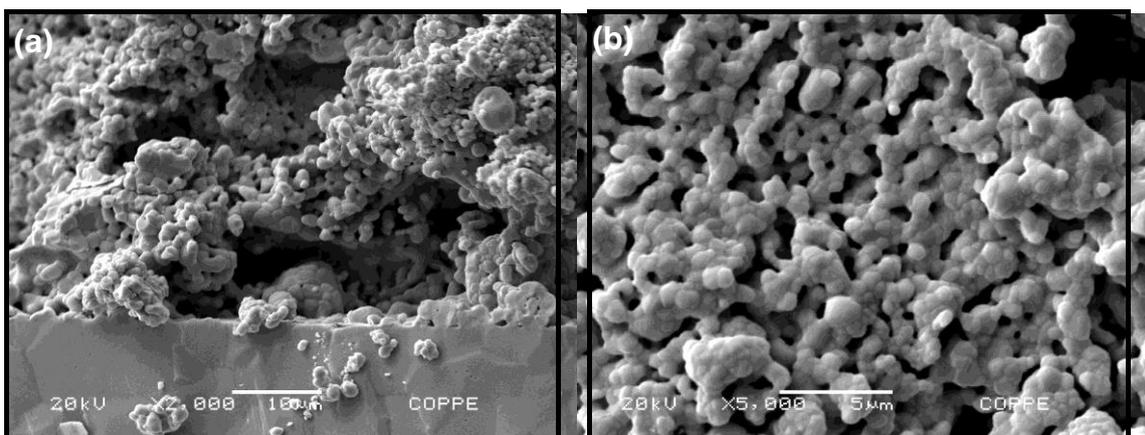
As Figuras 59, 60, 61 e 62 apresentam as micrografias dos anodos LAO, LSAO, LAMO e LSAMO, respectivamente, após deposição por serigrafia e sinterização. Todas as micrografias eletrônicas de varredura exibem microestrutura homogênea, livre de defeitos, com distribuição uniforme de poros e interconectividade entre os mesmos, o que favorece a difusão dos gases até a região de tripla fase.



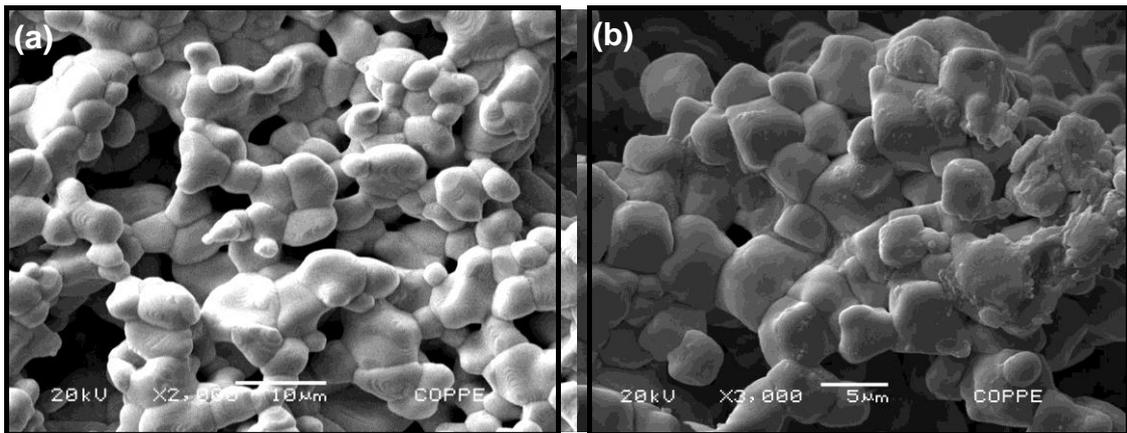
**Figura 59:** Micrografia eletrônica de varredura do anodo LAO (a) da seção transversal e (b) superfície.



**Figura 60:** Micrografia eletrônica de varredura do anodo LSAO (a) da seção transversal e (b) superfície.



**Figura 61:** Micrografia eletrônica de varredura do anodo LAMO (a) da seção transversal e (b) superfície.



**Figura 62:** Micrografia eletrônica de varredura do anodo LSAMO (a) da seção transversal e (b) superfície.

Na micrografia de seção transversal (Figura 61.a) pode-se observar uma boa aderência do eletrodo sobre o eletrólito, com vários pontos de contato, favorecida pela proximidade entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais, aumentando a compatibilidade térmica com o eletrólito e melhorando a adesão.

No perfil microestrutural das amostras LAO, LSAO e LAMO nota-se claramente grãos arredondados, com tamanho médio na faixa entre 0,3 e 1,6  $\mu\text{m}$  e verifica-se a formação de “pescoços” ou contornos entre os grãos, gerando maior resistência mecânica à cerâmica.

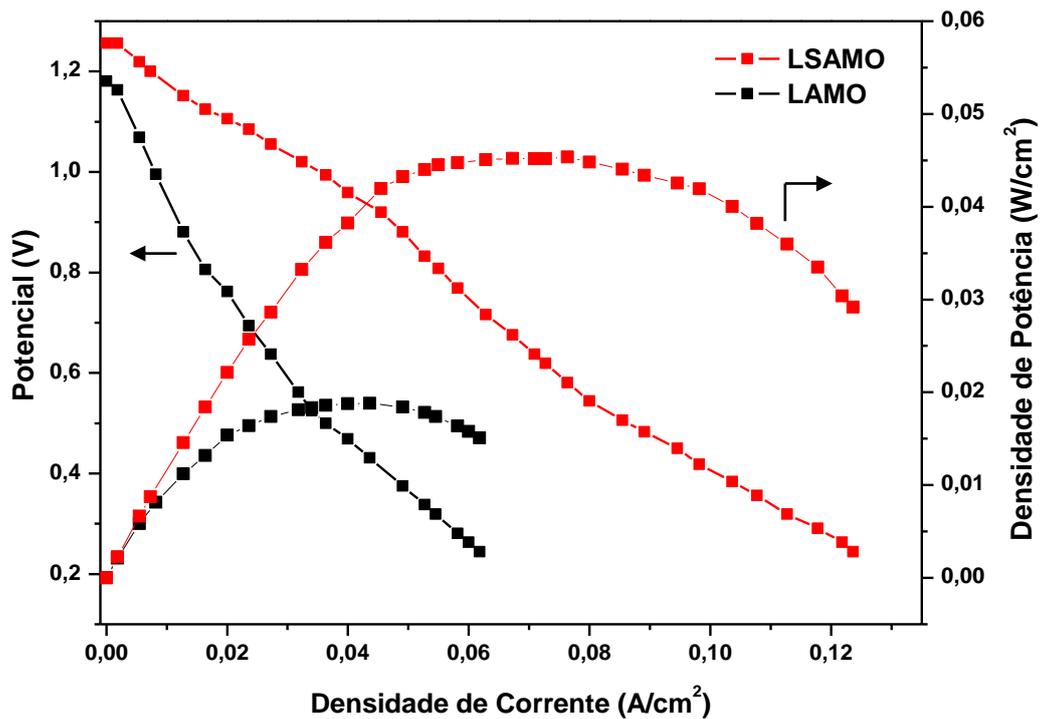
O eletrocatalisador LSAMO apresentou mais baixa sinterabilidade em relação aos demais materiais estudados. A Figura 62 apresenta a micrografia eletrônica de varredura destacando-se grãos com tamanho médios maiores, na faixa de 2,5 a 8,3  $\mu\text{m}$ . O expressivo crescimento dos grãos está associado às condições de sinterização em que o material foi submetido, ou seja, elevada temperatura e/ou tempo de tratamento térmico, acarretando no aumento dos grãos. Contudo, condições mais brandas (temperaturas e/ou tempos menores) testadas não foram satisfatórias, sendo observado visualmente o desprendimento do pó cerâmico sobre o eletrólito.

### 4.2.3. Teste de Desempenho Eletroquímico

O valor limite de condutividade de um material cerâmico para aplicação como anodo de PaCOS encontrado na literatura deve ser igual ou superior a 1 S/cm [63]. Os resultados das medidas de condutividade elétrica total revelaram que os eletrocatalisadores LAMO e LSAMO apresentam condutividade suficiente para aplicação em PaCOS, tendo como proposta a produção de calor, energia elétrica e cogeração de hidrocarbonetos  $C_2$ .

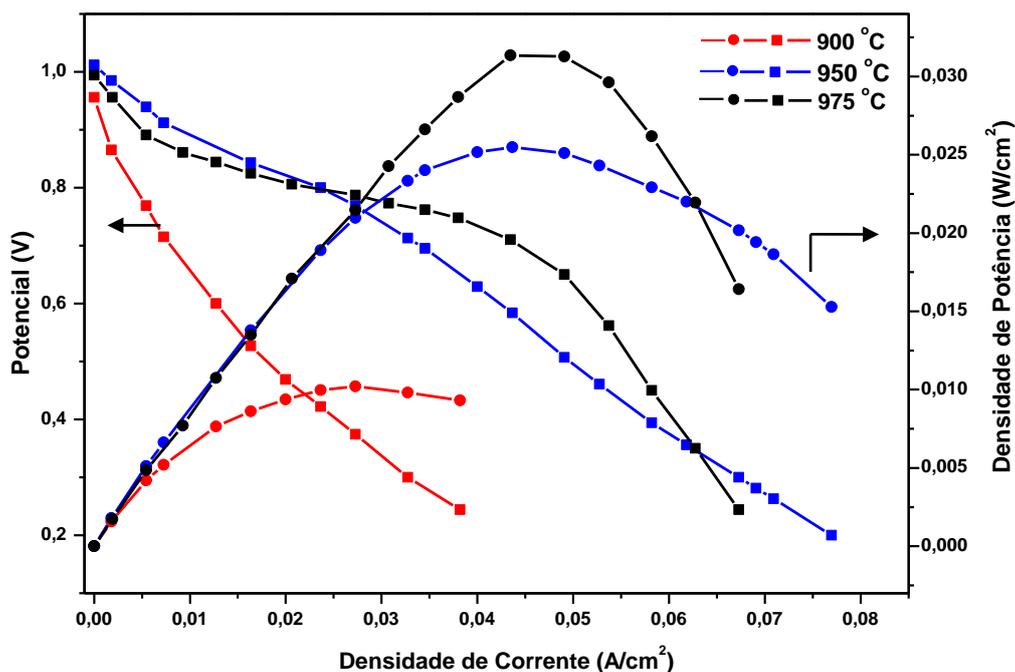
Neste sentido, os testes de desempenho eletroquímico foram realizados apenas nas pilhas produzidas com os eletrocatalisadores LAMO e LSAMO. Para as pilhas LAO e LSAO, conforme esperado, à medida que se aplica carga ao sistema verifica-se um acentuado decréscimo da tensão corroborando com os resultados provenientes das caracterizações elétricas.

Os resultados dos testes de desempenho eletroquímico para as pilhas LSM / ZEE / LAMO e LSM / ZEE / LSAMO operadas com 80 mL/min de  $H_2$  e  $O_2$  a temperatura de 850 °C estão apresentados na Figura 63. As tensões máximas em circuito aberto foram de 1,18V e 1,26V para as pilhas compostas com os anodos LAMO e LSAMO, respectivamente. As densidades de corrente e de potência máximas alcançadas foram de 43,63 mA/cm<sup>2</sup> e 18,8 mW/cm<sup>2</sup> para a pilha LAMO e 76,36 mA/cm<sup>2</sup> e 45,37 mW/cm<sup>2</sup> para a pilha LSAMO.

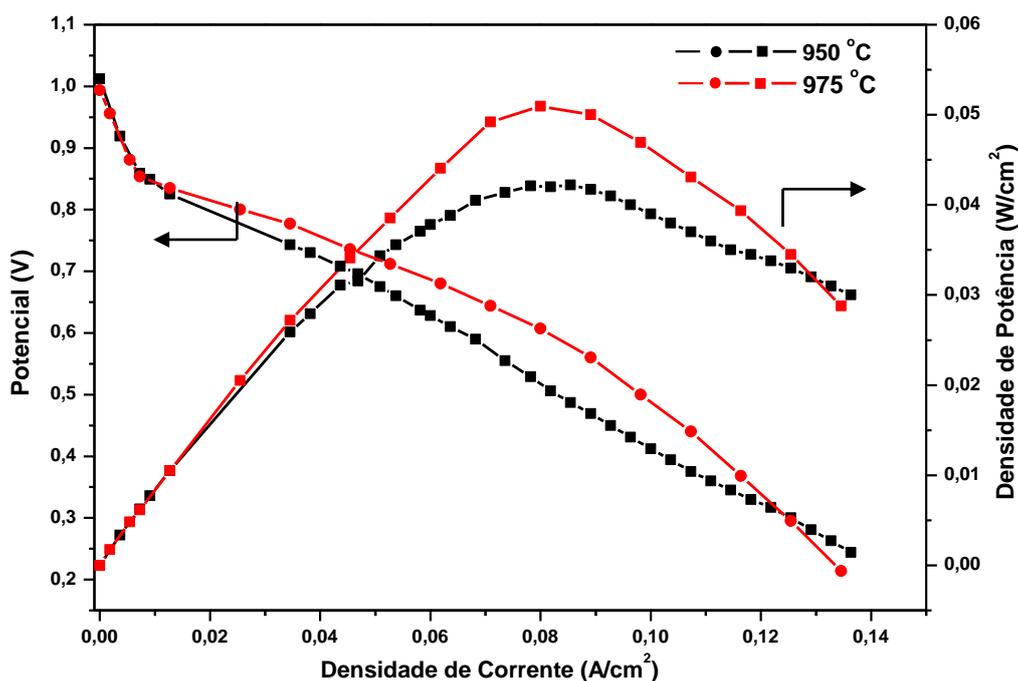


**Figura 63:** Teste de desempenho eletroquímico das PaCOS LSM / ZEE / LAMO e LSM / ZEE / LSAMO operadas com 80 mL/min de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> a 850 °C.

A Figura 64 apresenta as curvas de potencial e densidade de potência versus densidade de corrente quando a PaCOS unitária LSM / ZEE / LAMO foi operada com 5 mL/min de CH<sub>4</sub> e 10 mL/min de O<sub>2</sub>, a 900, 950 e 975 °C. Nota-se claramente que à medida que se eleva a temperatura de operação, o desempenho da PaCOS melhora consideravelmente. Comportamento semelhante foi observado para a PaCOS unitária LSM / ZEE / LSAMO operada com 5 mL/min de CH<sub>4</sub> e 5 mL/min de O<sub>2</sub>, 950 e 975 °C (Figura 65).



**Figura 64:** Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEE / LAMO operada 5 mL/min de CH<sub>4</sub> e 10 mL/min O<sub>2</sub>, a 900, 950 e 975 °C.



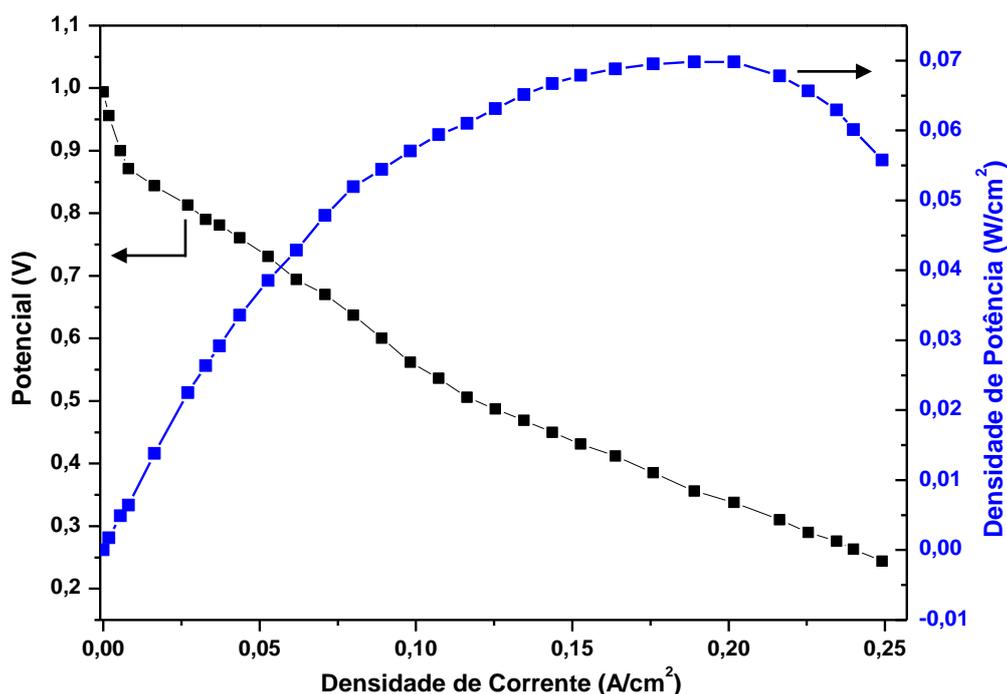
**Figura 65:** Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEE / LSAMO operada 5 mL/min de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, a 950 e 975 °C.

A pilha LSM / ZEE / LSAMO apresentou melhor desempenho em relação a pilha LSM / ZEE / LAMO, o que é justificável uma vez que a condutividade elétrica do

eletrocatalisador duplamente dopado aumenta significativamente quando ambos os sítios da estrutura perovskita são parcialmente substituídos.

Os testes revelaram uma significativa redução das densidades de corrente e de potência das pilhas operadas com CH<sub>4</sub> em relação às operadas com H<sub>2</sub> (a temperatura de 850 °C), o que pode estar relacionado ao maior peso das moléculas de CH<sub>4</sub>, o que induz uma difusão mais lenta do gás combustível provocando maior polarização por concentração [94].

Neste estudo, o melhor resultado de desempenho eletroquímico obtido foi com a pilha LSM / ZEE / LSAMO operada com 7,5 mL de CH<sub>4</sub> e 5 mL de O<sub>2</sub> a temperatura de 975 °C (Figura 66). A tensão máxima em circuito aberto foi de 0,994 V e a densidade de corrente e de potência máximas foram de 216,36 mA/cm<sup>2</sup> e 69,02 mW/cm<sup>2</sup>, respectivamente.



**Figura 66:** Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEE / LSAMO operada com 7,5 mL/min de CH<sub>4</sub> e 5 mL/min de O<sub>2</sub> a 975 °C.

Os resultados apresentados foram obtidos com o sistema operando por aproximadamente 336 horas (duas semanas) e durante o período de teste não foram

observadas variações significativas de desempenho nas mesmas condições de operação.

#### **4.2.4. Conversão de metano e seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub>**

Os efluentes das reações eletroquímicas das pilhas LSM / ZEE / LAMO e LSM / ZEE / LSAMO alimentadas diretamente com metano, em diferentes temperaturas e fluxos de gás oxidante e combustível foram analisados através do cromatógrafo gasoso. A partir do tratamento dos dados dos cromatogramas obtidos foram determinados os valores de conversão de metano ( $C_{CH_4}$ ), seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> ( $S_{C_2}$ ) e rendimento ( $\eta$ ).

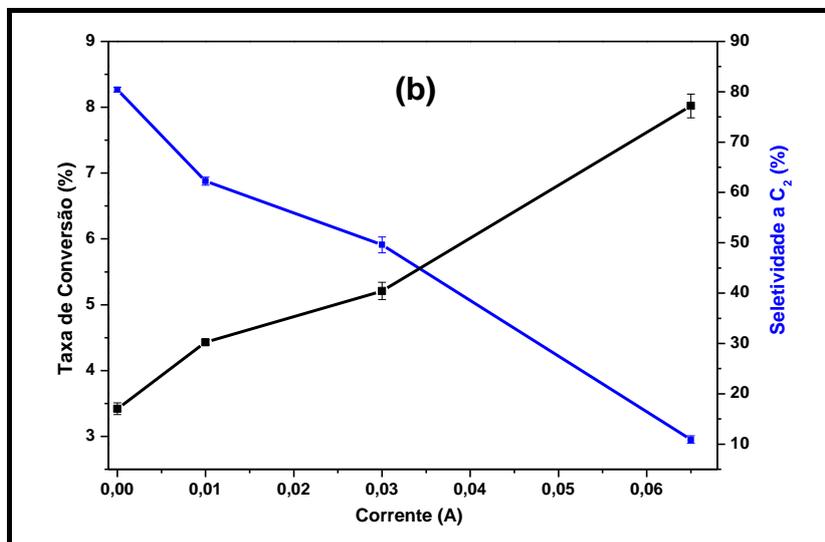
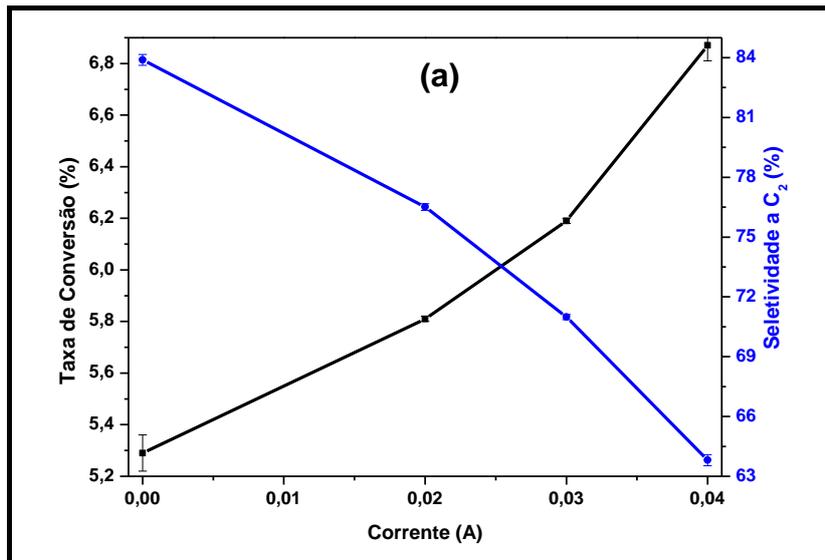
Nas Tabelas 16 e 17 são apresentados os principais resultados de conversão de metano, seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> e rendimento em diferentes condições de operação para as pilhas compostas pelos anodos LSAMO e LAMO, respectivamente. Os resultados obtidos são decorrentes da média de três valores obtidos após um período de estabilização do sistema a cada mudança de condições de operação.

A partir da análise dos resultados obtidos de conversão de CH<sub>4</sub> e seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> permitiram formular as seguintes conclusões:

- (1) O aumento da temperatura acarreta em maior conversão de metano e maior seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub>;
- (2) Melhores resultados de conversão e seletividade foram alcançados em circuito aberto.
- (3) Em circuito fechado quanto maior a corrente fornecida pela pilha maior é a conversão do metano, contudo a seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> diminui, conforme pode ser observado na Figura 67;
- (4) Maior fluxo de metano aumenta a seletividade e a conversão sofre pouca influência.

**Tabela 16:** Valores de conversão de CH<sub>4</sub>, seletividade a C<sub>2</sub> e rendimento em diferentes condições de operação para a pilha LSM / ZEE / LAMO.

T (°C)	Corrente (A)	Fluxo de CH <sub>4</sub> (mL/min)	Fluxo de O <sub>2</sub> (mL/min)	C <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	S <sub>C<sub>2</sub></sub> (%)	η (%)
850	CA	5	5	2,53 ± 0,14	15,32 ± 1,78	0,39 ± 0,07
900	CA	5	5	3,63 ± 0,05	18,37 ± 0,47	0,67 ± 0,03
	CA	5	10	3,79 ± 0,07	48,25 ± 0,61	1,83 ± 0,06
	0,015	5	10	4,60 ± 0,13	37,97 ± 0,44	1,74 ± 0,07
	0,018	5	5	5,26 ± 0,50	10,43 ± 0,90	0,55 ± 0,10
950	CA	2,5	5	7,38 ± 0,01	49,74 ± 0,34	3,67 ± 0,03
		2,5	10	7,14 ± 0,18	51,99 ± 1,61	3,71 ± 0,21
		5	10	4,99 ± 0,05	73,53 ± 0,97	3,67 ± 0,09
	0,03	2,5	10	11,06 ± 0,10	32,99 ± 0,38	3,65 ± 0,07
	0,021	5	10	5,96 ± 0,01	60,27 ± 0,15	3,59 ± 0,1
975	CA	4	10	5,67 ± 0,07	79,59 ± 2,13	4,51 ± 0,18
		5	10	5,29 ± 0,02	83,89 ± 0,27	4,44 ± 0,03
		6	10	5,20 ± 0,01	87,90 ± 0,35	4,57 ± 0,03
		8	10	5,14 ± 0,02	91,85 ± 0,23	4,72 ± 0,03
		10	10	5,03 ± 0,02	92,21 ± 0,35	4,64 ± 0,04
	0,02	5	10	5,81 ± 0,01	76,51 ± 0,17	4,45 ± 0,02
	0,03	5	10	6,19 ± 0,01	70,99 ± 0,13	4,39 ± 0,01
	0,04	5	10	6,87 ± 0,06	63,81 ± 0,28	4,38 ± 0,06



**Figura 67:** Taxa de conversão a CH<sub>4</sub> e seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> em função da corrente para as pilhas (a) LAMO e (b) LSAMO.

**Tabela 17:** Valores de conversão de CH<sub>4</sub>, seletividade a C<sub>2</sub> e rendimento em diferentes condições de operação para a pilha LSM / ZEE / LSAMO.

T (°C)	Corrente (A)	Fluxo de CH <sub>4</sub> (mL/min)	Fluxo de O <sub>2</sub> (mL/min)	C <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	S <sub>C<sub>2</sub></sub> (%)	η (%)
850	CA	5	5	2,23 ± 0,05	7,73 ± 0,26	0,17 ± 0,01
950	CA	5	5	4,52 ± 0,13	65,50 ± 2,24	2,96 ± 0,19
		5	7,5	3,59 ± 0,04	78,80 ± 0,23	2,83 ± 0,04
		5	10	3,74 ± 0,02	74,38 ± 0,31	2,78 ± 0,03
		7,5	5	3,42 ± 0,09	80,42 ± 0,49	2,75 ± 0,09
		10	5	2,79 ± 0,01	79,55 ± 0,17	2,22 ± 0,01
	0,01	7,5	5	4,43 ± 0,04	62,25 ± 0,80	2,76 ± 0,06
	0,03	7,5	5	5,21 ± 0,13	49,58 ± 1,57	2,58 ± 0,15
	0,065	7,5	5	8,02 ± 0,18	10,91 ± 0,75	0,87 ± 0,08
975	CA	3	5	5,83 ± 0,02	89,34 ± 0,07	5,21 ± 0,02
	CA	4	5	5,72 ± 0,04	90,70 ± 0,22	5,19 ± 0,05

## CAPÍTULO 5

### DISCUSSÃO

Este capítulo dedica-se a apresentar, descrever, comentar e analisar os resultados experimentais obtidos; discutindo-se os principais aspectos à luz dos conhecimentos e conceitos apresentados no capítulo 2. Este capítulo representa o núcleo da tese, pois fornece ferramentas para verificar a aplicabilidade do

eletrocatalisador como anodo a partir da avaliação do desempenho eletroquímico do sistema e determinação da conversão do metano e seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub>.

### **5.1. Caracterização dos Pós Eletrocatalisadores**

A escolha racional da rota de síntese permite não somente sinalizar o tamanho e a forma das partículas, mas consequentemente permite um controle direto sobre as propriedades do material. A escolha do método e metodologia utilizados é importante para a otimização das características do produto final.

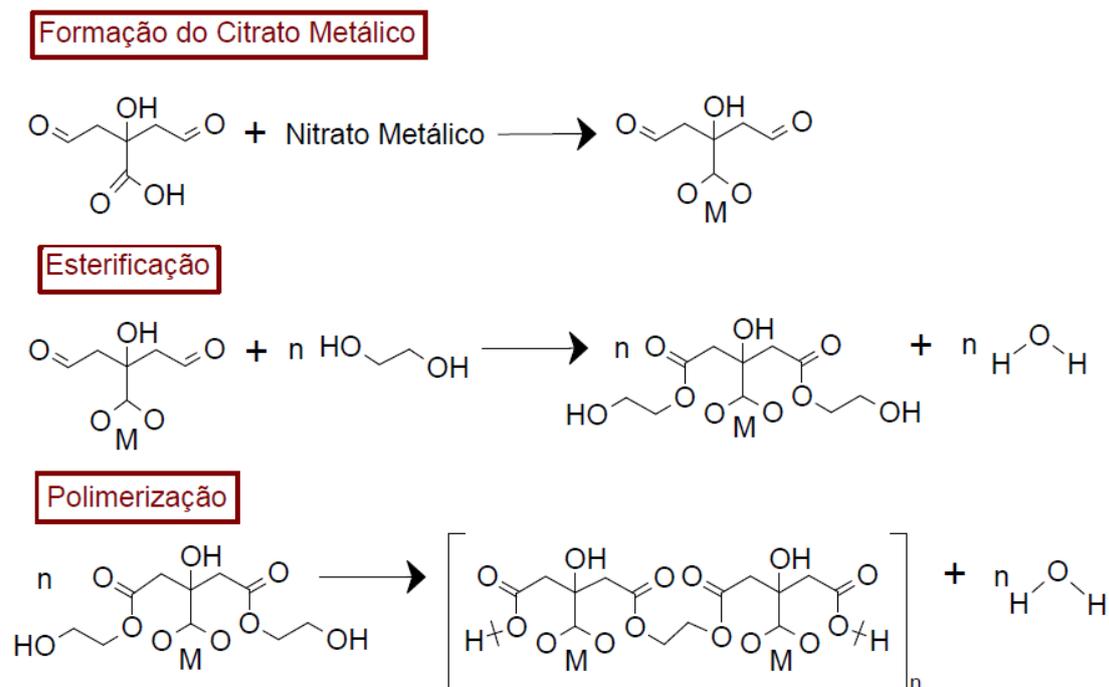
O processo de síntese de materiais cerâmico “ideal” deve permitir o controle da composição química, do tamanho e forma das partículas, e distribuição granulométrica, possibilitando assim o controle da microestrutura da cerâmica sinterizada, levando a um corpo cerâmico com propriedades físicas reprodutíveis. Adicionalmente, o método deve produzir pós com alta pureza, pouco ou nenhuma presença de agregados, aglomerados apenas com baixa resistência mecânica, tal que possam se desintegrar facilmente, e alta sinterabilidade, que possibilite a sinterização em temperaturas relativamente baixas.

O método Pechini, também chamado método dos precursores poliméricos, apresenta características peculiares, podendo ser empregado na obtenção de diversos óxidos complexos com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis. Este método de síntese possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas, área superficial relativamente alta, elevada pureza, sendo simples (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), de custo baixo, e normalmente leva a produtos com estruturas e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais (geralmente nitratos) em água.

As características química, térmica, dimensional, microestrutural, morfológica e elétrica apresentadas nesta tese mostram que o procedimento de síntese foi adequado para a produção de pós cerâmicos eletrocatalisadores com requisitos essenciais para a aplicação como anodo em PaCOS, tais como grau de sinterabilidade adequado para este tipo de material, controle do tamanho de cristalito e partícula, coeficiente de expansão térmica semelhante aos demais componentes da pilha, área superficial relativamente alta, estabilidade química, controles estequiométrico e da morfologia das partículas.

O método Pechini permitiu a preparação de óxidos de metal multicomponentes com alta homogeneidade possibilitando um controle adequado da estequiometria do eletrocatalisador, conforme observado nos resultados obtidos por FRX-EDS.

A distribuição homogênea dos cátions através da estrutura polimérica advém do princípio da reação química envolvida que basicamente consiste na reação de desidratação de um ácido carboxílico e um álcool, ou seja, a esterificação. As reações químicas e as etapas envolvidas no processo Pechini estão ilustradas na Figura 68.



**Figura 68:** Esquema da reação e etapas envolvidas no processo Pechini [95].

Resumidamente, o ácido cítrico é usado como um agente de complexação com vários precursores catiônicos formando um ácido polibásico (citrato metálico - quelato). Na presença do etilenoglicol este quelato reage para formar ésteres. Quando a mistura é aquecida, ocorre a formação de um éster (poliesterificação) devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido que conduz a uma solução homogênea, na qual íons metálicos são uniformemente distribuídos por toda a matriz orgânica. O oligômero obtido contém um grupo terminal hidroxílico do álcool e outro grupamento carbonila do ácido carboxílico. Estas terminações podem reagir novamente com outras moléculas ácido e álcool, respectivamente conduzindo à formação de uma molécula polimérica como representado.

O aquecimento da resina polimérica a 350 °C resulta na quebra do polímero e na expansão da resina causada pela eliminação de parte dos gases provenientes da decomposição do material orgânico, formando um material “esponjoso”, frágil, constituído de um resíduo semicarbonizado (preto). Após o tratamento térmico inicial a resina polimérica obtida encontra-se amorfa, sendo, portanto calcinada para a remoção dos constituintes orgânicos residuais.

Idealmente, eletrocatalisadores ativos precisam ser preparados em temperaturas tão baixas quanto possível, uma vez que menores temperaturas de síntese levam à produção de material com maior área superficial. Além disso, a temperatura de calcinação não deve ser elevada, as condições de tratamento térmico devem promover a decomposição por oxidação dos materiais orgânicos, e consequente eliminação dos produtos voláteis, e a formação da estrutura cristalina, sem o crescimento excessivo das partículas.

Com base nos resultados obtidos de análise térmica (ATG/ATD), FTIR e DRX foram definidas as condições de tratamento térmico de calcinação. A partir da análise das curvas de ATG e DTG pode-se inferir que para todos os pós cerâmicos estudados,

os compostos orgânicos são “completamente” removidos na temperatura acima de 850 °C resultando na formação da fase inorgânica (óxidos do tipo perovskita).

A análise por espectroscopia FTIR foi fundamental na avaliação da decomposição das espécies orgânicas, permitindo acompanhar a eliminação dos produtos voláteis com a elevação da temperatura. Nos espectros dos eletrocatalisadores tratados a 800 °C (Figura 45) ainda observam-se bandas referentes à presença de grupos carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) evidenciando a presença das espécies  $\text{LaAlO}_{3-x-y}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2y(s)}$  e/ou  $\text{LaAlO}_{3-x}(\text{CO}_3)_x$ . YU *et al.* [96] estudaram o comportamento térmico dos pós de  $\text{LaAlO}_3$  sintetizados pelo método citrato e observaram a formações das mesmas espécies intermediárias.

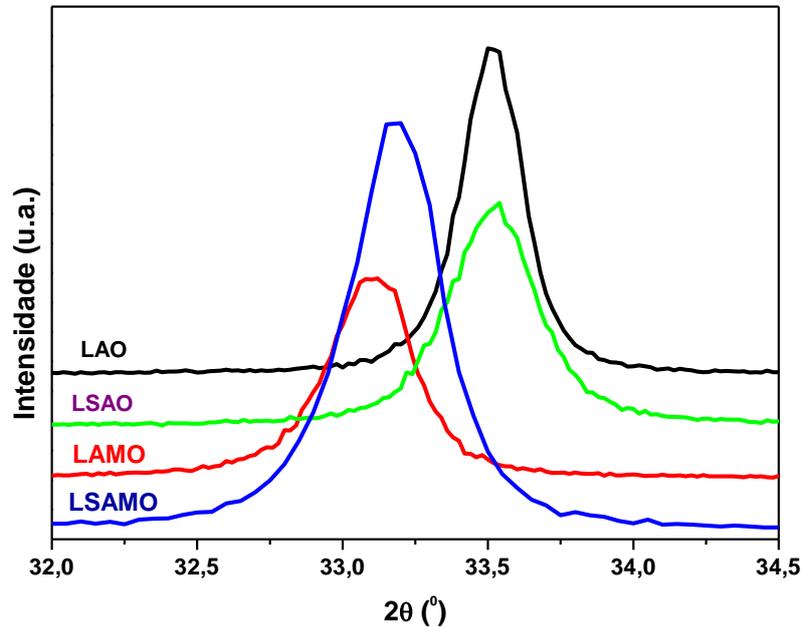
O aumento da temperatura de calcinação para 900 °C promoveu a diminuição das intensidades das bandas referentes às espécies orgânicas e aumento da intensidade das bandas referentes à ligação metal-oxigênio característico da estrutura perovskita (M-O, M= Al e La).

Em conformidade com os resultados apresentados os pós eletrocatalisadores foram calcinados a 900 °C por 6 h. Os resultados dos difratogramas dos materiais após calcinação apresentaram picos estreitos e características de elevada cristalinidade, o que está relacionado às intensidades e simetria dos picos. Os resultados evidenciam a formação de cristalitos em escala nanométrica (na faixa entre 22 a 42 nm) e foram observados picos correspondentes à fase única do aluminato de lantânio (estrutura perovskita), não sendo verificada a presença de fases secundárias.

A Figura 69 apresenta os difratogramas de raios X dos pós eletrocatalisadores com ampliação da escala entre 32,0° e 34,5°. Os picos de difração das amostras dopadas com manganês sofreram deslocamento para ângulos menores em relação à composição da amostra intrínseca. Este deslocamento está de acordo com a lei de Bragg (Equação 31) e corrobora com a literatura [97, 98].

$$n\lambda = 2d.\text{sen}(\theta) \quad (\text{Equação 31})$$

onde  $n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidente,  $d$  é o espaçamento interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X.



**Figura 69:** Ampliação dos difratogramas no intervalo de ângulo de 32,0° e 34,5°. O espaçamento interplanar aumenta devido à substituição dos íons alumínio ( $r_{Al^{3+}} = 0,0535$  nm) por íons de raio iônico maiores, íon manganês ( $r_{Mn^{3+}} = 0,058$  nm). Como o comprimento de onda ( $\lambda$ ) é constante, logo para manter a igualdade da lei de Bragg, o ângulo  $\theta$  diminui.

As estruturas cristalinas dos eletrocatalisadores estudados foram determinadas a partir do refinamento pelo método de Rietveld. As amostras LAO e LSAO revelaram estrutura tipo perovskita com simetria cúbica e as amostras LAMO e LSAMO evidenciam simetria trigonal. A diferença na estrutura cristalina das amostras estudadas pode ser explicada pelo fator de tolerância de Goldschmidt ( $t$ ) calculado de acordo com a equação abaixo [97].

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \begin{cases} r_A = (1-a) r_{AIII} + a r_{AII} \\ r_B = (1-b) r_{BIII} + a r_{BII} \end{cases}, \text{ para perovskita } A_{1-a}^{III}A_a^{II}B_{1-b}^{III}B_b^{II}O_{3-\delta}$$

A Tabela 18 apresenta os valores dos raios iônicos dos elementos que compõem os eletrocatalisadores estudados e o fator de tolerância para cada amostra estudada.

**Tabela 18:** Raio iônico dos elementos, fator de tolerância e estrutura cristalina dos eletrocatalisadores estudados.

Íons	Raio iônico (nm)	Amostra	t	Estrutura Cristalina
La	0,136	LAO	1,006	Cúbica
Sr	0,126	LSAO	1,000	Cúbica
Al	0,054			
Mn	0,067	LAMO	0,973	Trigonal
O	0,140	LSAMO	0,966	Trigonal

As amostras LAO e LSAO apresentaram estrutura ideal cúbica de um óxido do tipo perovskita, consistentes com os valores de fator de tolerância calculados ( $t \cong 1$ ) para ambas as composições. Os eletrocatalisadores dopados no sítio B com manganês apresentaram valores de fator de tolerância menores que a unidade, o que confirma a distorção da estrutura cristalográfica de simetria diferente da cúbica.

Desta forma, os valores de fator de tolerância calculados confirmam os resultados de estrutura cristalográfica obtidas pelo refinamento dos difratogramas. Entretanto, cabe ressaltar que o fator de tolerância não é o único indicador do grupo espacial de determinada perovskita, uma vez que outros fatores como grau de covalência, interações metal-metal, efeito Jahn-Teller e efeitos de par ordenado são também responsáveis pela organização dos íons na estrutura.

Outro fator importante que influencia as características do produto final, especialmente a atividade eletrocatalítica do material, é a distribuição de tamanho médio de partícula. A partir dos resultados obtidos por equipamentos com diferentes faixas de detecção pode-se inferir que os pós sintetizados pelo método pechini apresentam uma distribuição de tamanho médio de partícula bimodal. Este comportamento mostra-se vantajoso uma vez que a distribuição não deve ser

demasiado estreita, pois uma pequena variação em torno de um valor médio de tamanho de partícula baixo auxilia no maior contato entre as partículas. Pequenas partículas se encaixam nos interstícios das partículas maiores, conduzindo a maior densidade de interação entre as mesmas, o que facilita a sinterização do material, reduzindo assim a temperatura e o tempo necessários no tratamento térmico de sinterização.

Os precursores orgânicos, utilizados na síntese, não atuam somente como agentes quelantes e formadores da resina, mas também fornecem calor de combustão para a calcinação. A matéria orgânica normalmente queima na forma de chamas, o que resulta na formação de partículas aglomeradas. Em casos extremos (utilização de excesso de material orgânico) pode ocorrer ainda a formação de cristalitos maiores fortemente ligados (agregados) [82].

Tamanhos médios de “partículas” relativamente elevados foram encontrados e este comportamento está associado a forte tendência das partículas produzidas pelo método Pechini se aglomerarem. Desta forma, as técnicas experimentais de determinação de tamanho médio de partícula foram realizadas apenas para efeito de comparação, visto que, os resultados obtidos não são de tamanho médio de partícula, mas sim diâmetro médio de aglomerados.

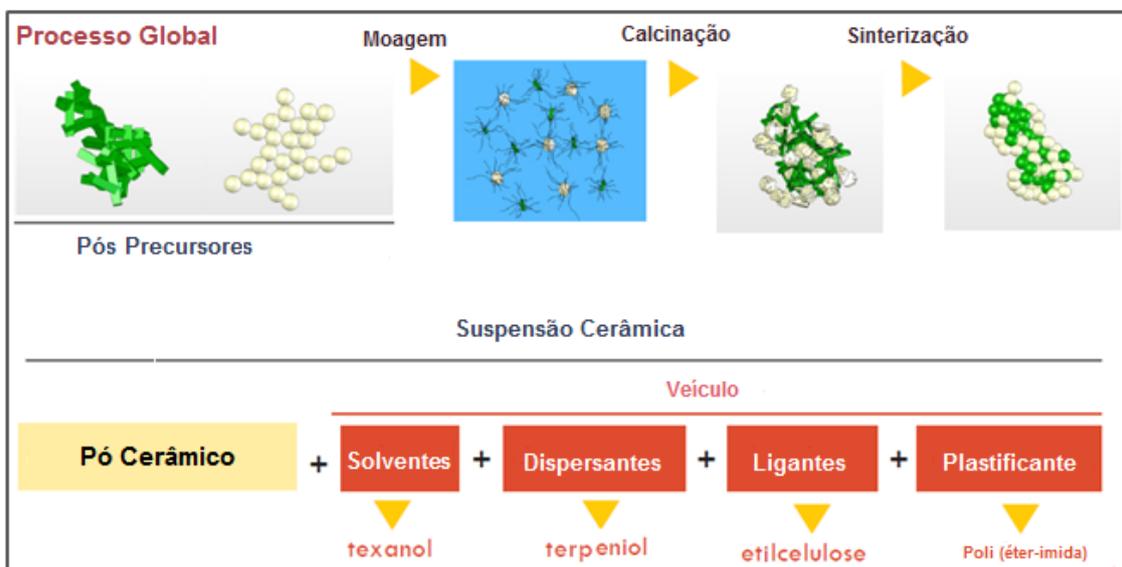
Idealmente, para a obtenção de resultados mais fidedignos seria imprescindível a realização de um estudo minucioso para a determinação de um defloculante e concentrações adequados para promover o máximo grau de desaglomeração possível entre as partículas.

Contudo, convém ressaltar que os aglomerados presentes nos pós obtidos pelo método Pechini estão fracamente ligados e podem ser facilmente quebrados em um moinho ou almofariz. O estágio seguinte do processo de produção da pilha consiste na produção de uma suspensão composta pelo pó cerâmico e de um dispersante orgânico, que se adsorve na superfície das partículas impedindo que as mesmas se

aglomerem novamente, mantendo-as dispersas na suspensão, que resulta em um anodo com microestrutura homogênea.

A Figura 70 mostra uma representação esquemática do processo utilizado na preparação de suspensões cerâmicas, a partir de pós fracamente aglomerados, para a produção de um anodo com microestrutura homogênea.

As micrografias eletrônicas de varredura e transmissão contribuíram para uma avaliação visual mais real a acerca das características morfológicas e microestruturais do pó cerâmico produzido. As imagens confirmam a interpretação dada aos resultados de distribuição média de partícula corroborando a tendência das partículas se aglomerarem espontaneamente devido às forças atrativas de Van der Waals. As imagens estão muito consistentes com as medições de distribuição de tamanho de partícula em que dois tipos de partículas são observados. Segundo Lessing [99], é impossível obter pós não aglomerados, como resultado da calcinação de precursor de polímero denso e rígido, como ocorre no método Pechini.



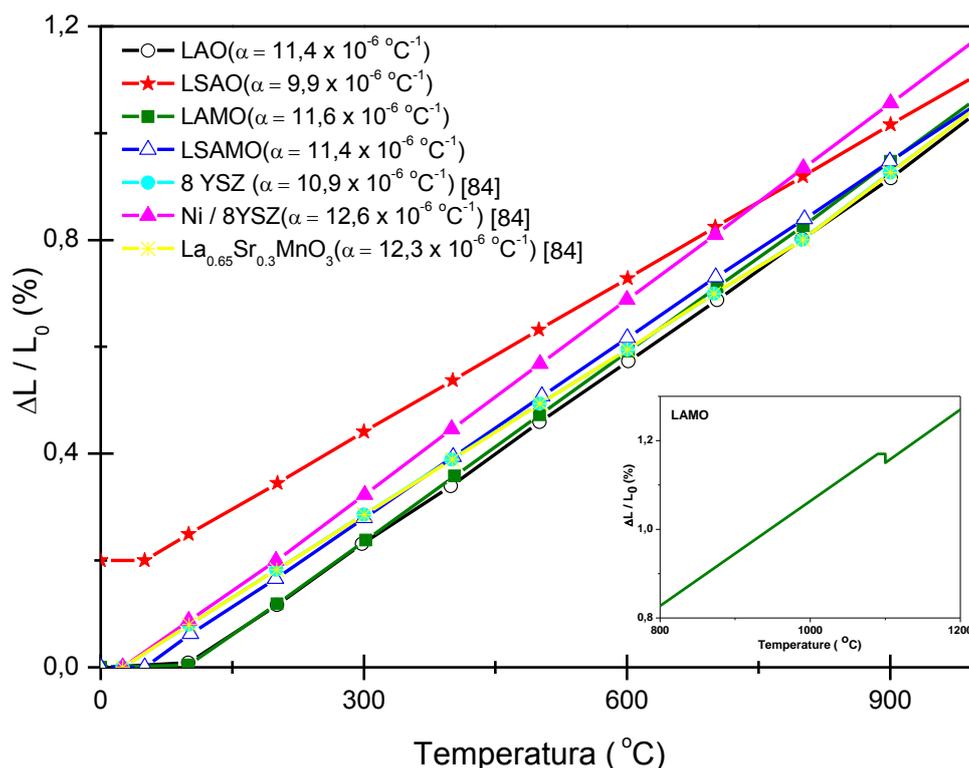
**Figura 70:** Representação esquemática das etapas de preparação para suspensão cerâmica (adaptada da referência 100).

As micrografias revelam nitidamente aglomerados com elevado grau de porosidade, resultante da evolução de grande quantidade de gases oriundos da queima de material orgânico. Esta porosidade reforça a fragilidade dos aglomerados formados, sendo susceptível a quebra. A morfologia apresentada mostra que as condições de calcinação estabelecidas foram adequadas. A temperatura de calcinação dos materiais orgânicos é decisiva, pois temperaturas mais baixas deixam resíduos de orgânicos no pó precursor e temperaturas elevadas convertem os aglomerados em agregados cujas partículas encontram-se fortemente ligadas, resultando em uma microestrutura heterogênea.

Nas micrografias eletrônicas de varredura e transmissão sobressaem-se as características morfológicas ligeiramente mais aciculares, ou seja, o pó cerâmico é constituído de partículas de forma regular, com grãos equiaxiais, sem orientações preferenciais. Tais partículas conferem ao pó boas propriedades de fluência e de manuseio, permitindo uma boa compactação e maior número de pontos de contatos entre as partículas, favorecendo a cinética de sinterização.

Além dos requisitos microestruturais que devem ser atendidos, os eletrocatalisadores devem apresentar coeficiente de expansão térmica similar aos demais componentes da pilha para evitar tensões mecânicas especialmente durante os ciclos térmicos.

Na Figura 71 estão apresentados as curvas dilatométricas e os valores dos coeficientes de expansão térmica das amostras em estudo e dos materiais tradicionalmente utilizados como componente da PaCOS: eletrólito (8ZEI), anodo (Ni-8ZEI) e catodo ( $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ). Os resultados revelam que o coeficiente de expansão térmica dos materiais a base de aluminato de lantânio é dependente da natureza do elemento dopante. Neste sentido, a concentração e tipo de dopante podem ser alterados a fim de tornar o CET dos eletrocatalisadores compatíveis com os demais componentes da pilha.



**Figura 71:** Curva dilatométrica e coeficiente de expansão térmica dos materiais convencionais utilizados em PaCOS e dos eletrocatalisadores estudados.

A dopagem do aluminato de lantânio com estrôncio (LSAO) promoveu a diminuição do CET, aumentando a sua incompatibilidade com o eletrólito. A dopagem no sítio B com manganês (LAMO) resultou em um pequeno aumento do CET, com uma histerese causada pela ciclagem térmica. Os ensaios foram realizados em barras densas, no entanto os eletrodos de uma PaCOS são porosos e, portanto, não ocorrem variações geométricas durante os ciclos térmicos. A amostra duplamente dopada no sítio A e B (LSAMO) apresentou o mesmo valor de CET do material instrínseco (LAO).

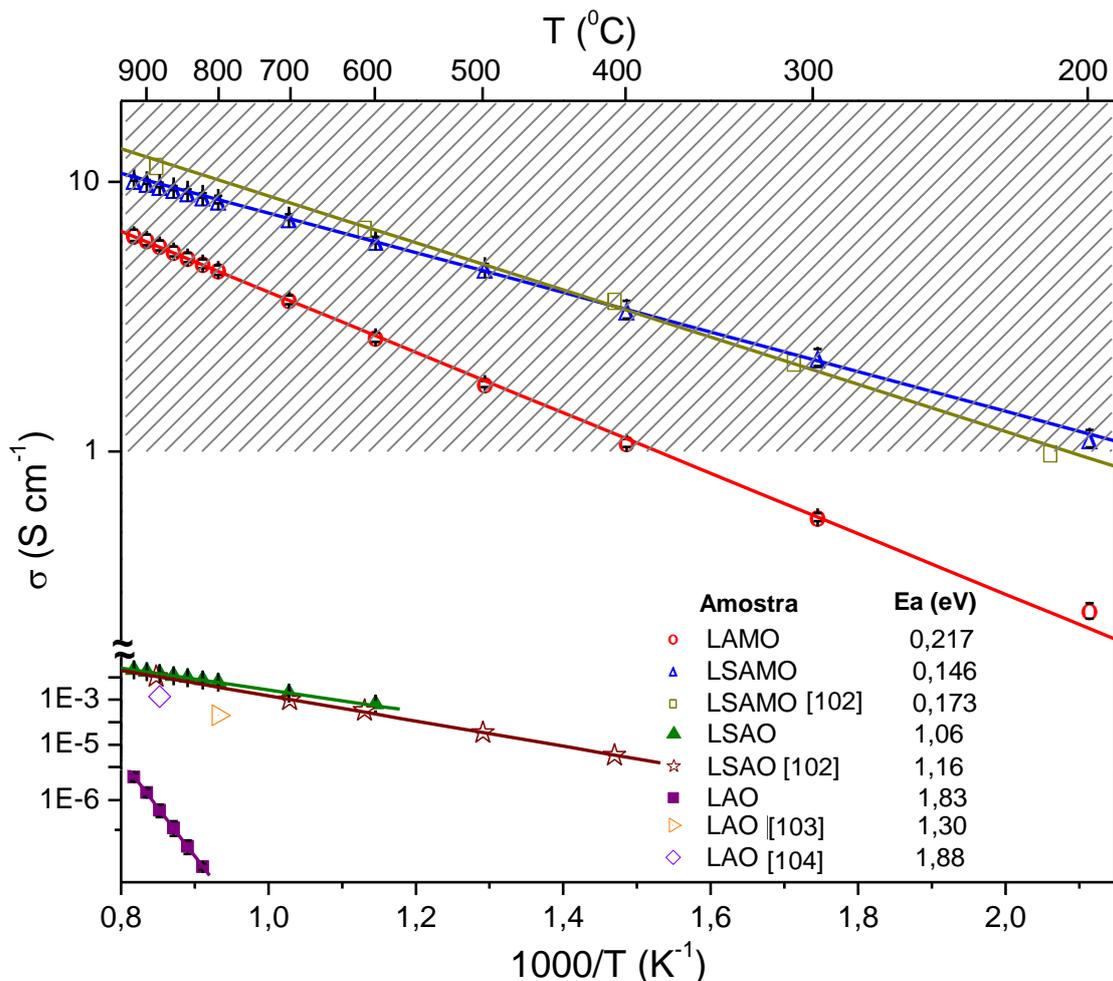
Os resultados de CET apresentados pelos eletrocatalisadores em estudo, em comparação com os CET dos materiais convencionalmente utilizados, indicam que os materiais a base de aluminato de lantânio são candidatos promissores para uso como anodo em PaCOS.

O material selecionado para aplicação como anodo em PaCOS também deve possuir condutividade iônica e eletrônica (condutividade mista) para a condução dos

íons oxigênio até os sítios reativos, e facilitar o deslocamento dos elétrons associados a essa reação. Cerâmicas a base de aluminato de lantânio quando apropriadamente dopadas apresentam condutividade iônica e condutividade eletrônica suficientes para desempenho adequado do sistema.

A Figura 72 mostra os gráficos de Arrhenius de condutividade total e energia de ativação dos eletrocatalisadores estudados, incluindo os dados da literatura para efeito de comparação.

Os resultados de condutividade elétrica total apresentados neste trabalho e aqueles da literatura utilizados para fins de comparação foram determinados sem considerar o mecanismo de interação elétron-fônon de pequenos polarons [101], sendo utilizada, portanto a equação de Arrhenius convencional (Equação 25) sem fatores de correção.



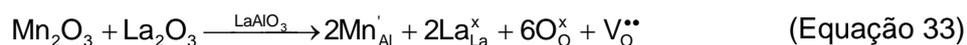
**Figura 72:** Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total e energia de ativação para os materiais estudados e dados da literatura.

A condutividade elétrica total da amostra LSAO é quatro ordens de grandeza maior que aquela apresentada pela amostra intrínseca (LAO). A substituição do sítio A (íon  $\text{La}^{3+}$ ) por cátions de menor valência ( $\text{Sr}^{2+}$ ) resultou na criação de vacâncias de oxigênio e consequentemente a condutividade iônica é significativamente melhorada. Os dopantes SrO podem ser incorporados na estrutura  $\text{LaAlO}_3$  de acordo com a seguinte reação de defeito (Equação 32) escrita na notação de Kroger e Vink. A carga negativa é compensada pela formação de carga positiva (vacância de oxigênio).

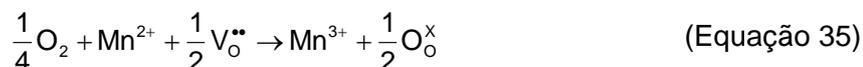


onde, V = vacância e •, ', x corresponde a carga efetiva positiva, negativo e neutra, respectivamente. Assim, o eletrocatalisador LSAO é um material condutor iônico e mostra um comportamento de semicondutor tipo p em ambiente oxidante.

Os eletrocatalisadores parcialmente dopados no sítio B com manganês (LAMO e LSAMO) apresentaram condutividade elétrica, duas a três ordens de grandeza mais elevadas em relação o material dopado apenas no sítio A (LSAO). Este comportamento é esperado uma vez que a troca parcial de alumínio no sítio B pelo manganês também cria vacâncias de oxigênio de acordo com a Equação 33. Adicionalmente, a alta condutividade eletrônica das amostras LAMO e LSAMO é atribuída à valência mista do manganês que pode ser descrita pelas equações 34 e 35 [105]:



ou



O eletrocatalisador duplamente dopado foi o material semicondutor que exibiu maior condutividade elétrica total. Este comportamento é esperado, uma vez que o material LSAMO tem a contribuição da substituição parcial de ambos os sítios A e B. Em outras palavras, assume-se que as vacâncias de oxigênio são geradas para compensar o desequilíbrio de carga gerada após a substituição do  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  resultando em condutividade iônica e a substituição do íon  $\text{Al}^{3+}$  pelo  $\text{Mn}^{3+}$  contribui para a condutividade eletrônica devido à variação da valência do íon manganês.

Os resultados de condutividade elétrica e energia de ativação obtidos para os materiais estudados corroboram com os valores relatados na literatura.

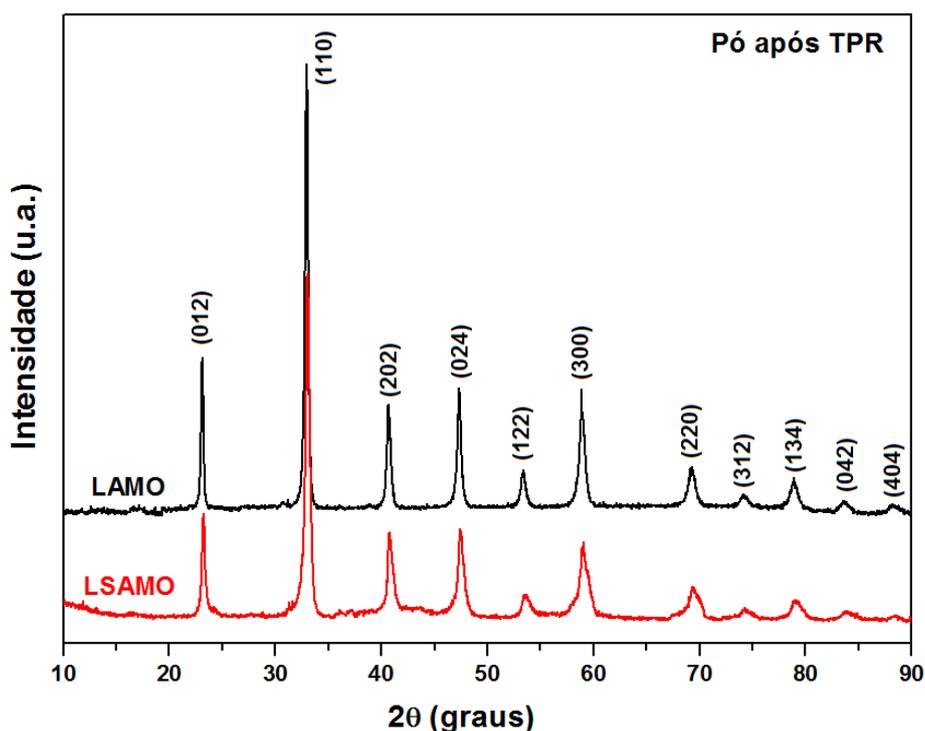
O valor limite de condutividade de um material cerâmico para aplicação como anodo de PaCOS encontrado na literatura deve ser igual ou superior a 1 S/cm [63]. A região sombreada do gráfico (Figura 72) indica que os materiais LAMO e LSAMO são materiais condutores mistos promissores capaz de transportar ambos os íons  $O^{2-}$  e elétrons (condutores mistos) com potencial para aplicação como material de anodo de PaCOS.

A variação do estado de oxidação (nox) do elemento manganês contribui consideravelmente para a condutividade elétrica do material cerâmico. Para melhor entendimento acerca da “real composição” dos eletrocatalisadores LAMO e LSAMO foi realizada a análise de XPS e TPR.

A partir da análise dos resultados de XPS, pode-se inferir que a substituição parcial do sítio B pelo manganês acarretou na coexistência de íons manganês em estado de valência 3+ e 4+. Assim, as composições químicas reais dos eletrocatalisadores LAMO e LSAMO são  $LaAl_{1-x-y}Mn_x^{3+}Mn_y^{4+}O_{3-\delta}$  e  $La_{0,8}Sr_{0,2}Al_{1-x-y}Mn_x^{3+}Mn_y^{4+}O_{3-\delta}$ , respectivamente. Assim, estes materiais com estado de oxidação misto apresentam relativa facilidade no processo redox, podendo se esperar aumento global da atividade eletroquímica e condutividade eletrônica.

Os resultados TPR confirmam a existência e variação do nox do elemento manganês na estrutura perovskita. Óxidos de manganês de valência mista criam uma alta concentração de defeitos, melhorando assim a mobilidade dos íons  $O^{2-}$ , e tal mobilidade pode explicar a excelente habilidade de estocar e liberar oxigênio, que depende da capacidade dos cátions de manganês se alternarem entre os estados de oxidação 4+ e 3+. Essa propriedade também pode favorecer a oxidação de hidrocarbonetos.

A Figura 73 apresenta os difratogramas de raios X dos pós eletrocatalisadores que contem manganês em sua composição (LAMO e LSAMO) após análise de TPR.



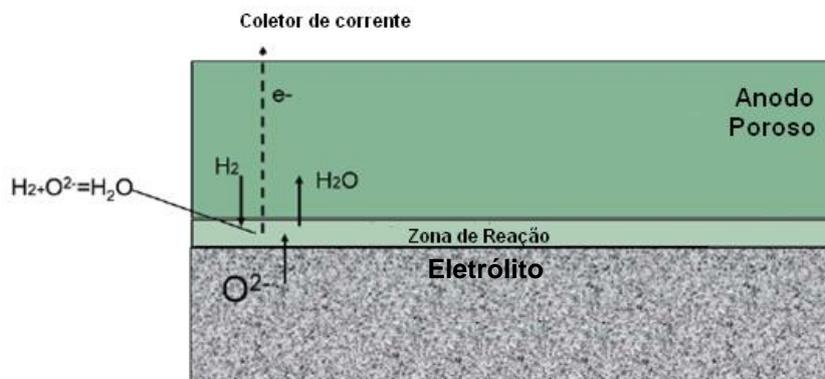
**Figura 73:** Difractogramas de raios X dos pós eletrocatalisadores após análise de TPR.

Os espectros de raios X revelam que as amostras se mantiveram estáveis após serem submetidas em meio redutor, mantendo sua estrutura tipo perovskita original. Desta forma, pode-se inferir que os eletrocatalisadores LAMO e LSAMO são resistentes à redução sob as condições de análise, até mesmo depois de 2 horas a 1100 °C. Assim, os eletrocatalisadores contendo o íon  $Mn^{3+}$  são estáveis conforme requisito exigido para aplicação em PaCOS uma vez que a redução do  $Mn^{3+}$  para  $Mn^{2+}$  resultaria na quebra da estrutura perovskita e conseqüentemente formação dos óxidos  $La_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $SrO$  e  $Al_2O_3$ .

## 5.2. Estudo das Pilhas Unitárias

Nas regiões interfaciais eletrodos/eletrólito está presente a zona de reação (Figura 74), constituindo-se na sede dos processos de transferência de carga e de massa que condicionam o desempenho do dispositivo, devendo apresentar ótimas condições de aderência e elevada homogeneidade físico-química de forma a reduzir

as perdas por polarização. De fato, estes processos que ocorrem na interface são as principais fontes de perdas de potência da PaCOS, se manifestando como barreira cinética para as reações de transferência de carga.



**Figura 74:** Representação esquemática da zona de reação na interface anodo/eletrólito.

Perovskitas contendo lantânio no sítio A são constantemente reportadas na literatura por apresentarem estabilidade termodinâmica em altas temperaturas e comprovada atividade catalítica. Contudo, o lantânio apresenta mobilidade em altas temperaturas que podem se difundir pelo eletrólito, modificando as características elétricas ou estruturais do anodo e eletrólito. Reações entre lantânio e zircônia não são observadas geralmente em temperaturas abaixo de 1200 °C. No entanto, acima de 1200 °C, condições em que todas as amostras estudadas foram submetidas, o lantânio reage com a zircônia produzindo zirconato de lantânio ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ). No caso das amostras que contêm estrôncio também pode ser formado o zirconato de estrôncio ( $\text{SrZrO}_3$ ). A formação destas espécies ocorre na interface anodo/eletrólito reduzindo o desempenho da pilha devido à elevada resistividade elétrica destas fases.

Os difratogramas de raios X dos anodos a base de aluminato de lantânio em análise após sinterização (Figura 55) exibiram fase única com estrutura perovskita, indicando que os eletrocatalisadores estudados nesta tese apresentam estabilidade química e de fase nas condições de sinterização. A estabilidade físico-química do material cerâmico está intimamente relacionada ao método de síntese, processamento

e as condições de tratamento térmico cujos pós cerâmicos foram submetidos. Desta forma, pode-se considerar que todo o processamento de fabricação dos anodos estudados nesta tese foi satisfatório.

Estes resultados mostram-se relevantes uma vez que o controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos com produção de material cerâmico com homogeneidade de fase não é uma tarefa fácil. A produção de cerâmicas com estrutura tipo perovskita com formação de fases e/ou compostos secundários são comumente encontrados na literatura [106-108].

As imagens de MEV dos anodos sinterizados apresentadas nas Figuras 55-58 permitiram formular as seguintes considerações: i) as suspensões cerâmicas produzidas exibiram características reológicas adequadas; ii) os parâmetros de ajuste do equipamento de serigrafia foram apropriados; e iii) as condições de sinterização dos anodos especificados foram satisfatórias. Estes resultados indicam que a metodologia empregada na produção do pó eletrocatalisador, formulação da suspensão, deposição e sinterização foram eficazes para produção de uma microestrutura com as características requeridas para aplicação como anodo de PaCOS. As características microestruturais exercem forte influência sobre as propriedades e desempenho do produto final.

Os resultados de desempenho eletroquímico obtidos nesta tese para densidades de potência e corrente foram significativos especialmente para a pilha composta pelo anodo duplamente dopado (LSM / ZEE / LSAMO) que apresentou densidade de corrente e de potência máximas de  $216,36 \text{ mA/cm}^2$  e  $69,02 \text{ mW/cm}^2$ , respectivamente.

KIATKITTIPONG et al. [49] simularam a geração de energia elétrica em uma PaCOS tubular de composição  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$  / ZEI /  $\text{La}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  alimentada com  $\text{CH}_4$  operando a pressão atmosférica a temperatura de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  e encontraram valor de densidade de potência de  $0,334 \text{ mW/cm}^2$ .

GUO e colaboradores [109] estudaram AOM em um reator tubular tipo PaCOS e obtiveram densidade de potência máxima igual a  $0,389 \text{ mW/cm}^{-2}$  a temperatura de  $730 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

TAGAWA e colaboradores [41] estudaram um sistema LSM / ZEI /  $\text{La}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}$  utilizando uma PaCOS planar (configuração igual ao deste trabalho) e obtiveram  $1,385 \text{ mW/cm}^2$  para densidade de potência.

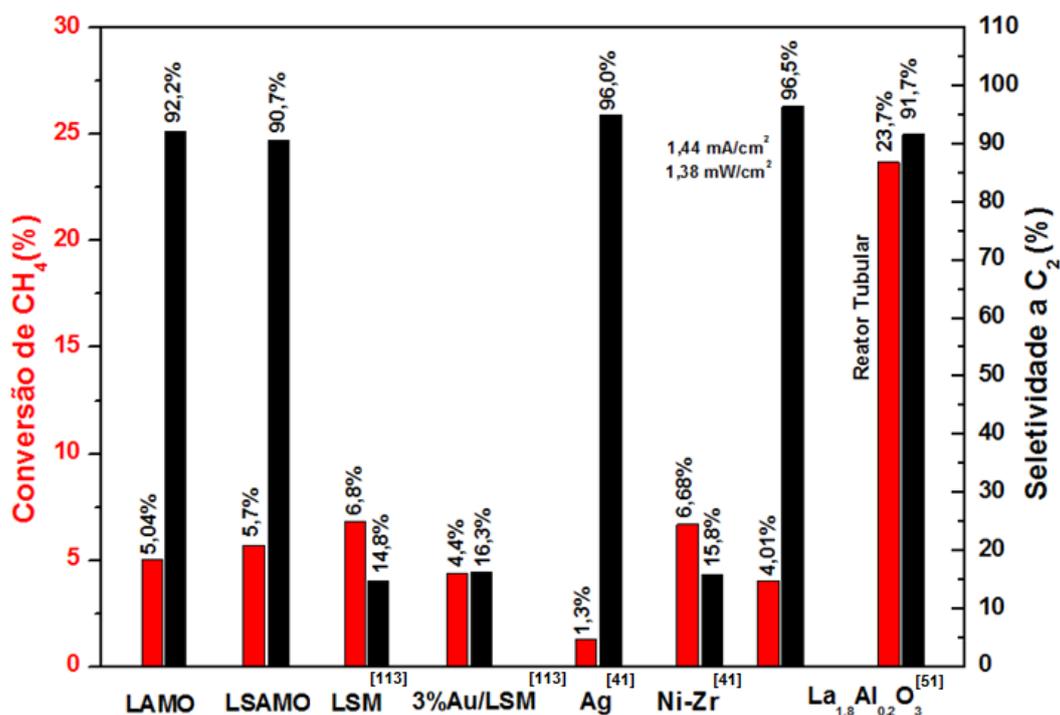
LIU e BARNETT [110] produziram pilhas suportadas pelo anodo de composição tradicional LSM / ZEI / Ni-ZEI e testaram sob atmosfera de  $\text{CH}_4$  umidificado (3% de  $\text{H}_2\text{O}$ ) a  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e obtiveram valores de potencial em circuito aberto de  $1,16\text{V}$  e densidade de potência de  $960 \text{ mW.cm}^{-2}$ . O dispositivo estudado por LIU e BARNETT [110] tem como objetivo apenas a produção de energia resultando na completa oxidação do metano, sendo convertido em monóxido e dióxido de carbono. Os autores observaram a formação de coque, especialmente em circuito aberto. O sistema apresentou-se mais estável ( $> 90\text{h}$ ) quando foi operado com metano a  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $0,6\text{V}$ ), produzindo densidade de potência de  $350 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

SOBYANIN e BALYAEV [111] estudaram a conversão oxidativa eletrocatalítica do metano a gás de síntese sobre eletrodos de Pt e obtiveram valores de densidade de potência em torno de  $37,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

CUI e colaboradores [112] estudaram sistemas PaCOS compostos por eletrólito condutor protônico ( $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{BCZY/LSF}$ ) alimentadas com etano para a geração de eletricidade e etileno. A densidade de potência máxima alcançada sem detecção de degradação durante  $80\text{h}$  de operação foi de  $185 \text{ mW/cm}$  na temperatura de  $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Cabe salientar, que embora as PaCOS que operem com  $\text{CH}_4$  sejam menos eficientes para produção de energia do que aquelas que operam com  $\text{H}_2$ , são dispositivos muito atrativos, uma vez que possibilitam a geração simultânea de hidrocarbonetos de maior valor agregado, energia elétrica e calor.

Os melhores resultados de taxa de conversão do CH<sub>4</sub> e seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> obtidos para a pilha LSM / ZEE / LAMO foi 5,04% e 92,2% e para a pilha LSM / ZEE / LSAMO foi 5,7% e 90,7%, respectivamente. A Figura 75 mostra um gráfico comparativo da taxa de conversão de metano e seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> para as pilhas estudadas neste trabalho e dados encontrados na literatura.



**Figura 75:** Gráfico comparativo da taxa de conversão do CH<sub>4</sub> e seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> para as pilhas LSM / ZEE / LAMO, LSM / ZEE / LSAMO e dados da literatura.

WIYARATN e colaboradores [113] estudaram materiais convencionalmente utilizados como catodo (La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>MnO<sub>3</sub>) para a conversão eletroquímica de metano em hidrocarbonetos C<sub>2</sub>. Os autores avaliaram também o material com 1, 3 e 5% de nanopartículas de ouro dispersas, contudo não obtiveram resultados satisfatórios.

TAGAWA e colaboradores [41] estudaram em 1998 pilhas planares (La<sub>0,85</sub>Sr<sub>0,15</sub>MnO<sub>3</sub> / ZEI / La<sub>1,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>) alimentadas diretamente com metano para a produção de hidrocarbonetos C<sub>2</sub> e energia elétrica. Testes realizados a 1000 °C, com fluxo de metano e ar iguais a 5 e 10 mL/min, respectivamente, alcançaram taxa de

conversão de metano igual a 4,01 % e seletividade a C<sub>2</sub> igual a 96,5%. Contudo, o sistema exibiu desempenho eletroquímico desprezível com valores de densidade de corrente e potência máximas iguais a 1,44 mA/cm<sup>2</sup> e 1,38 mW/cm<sup>2</sup>.

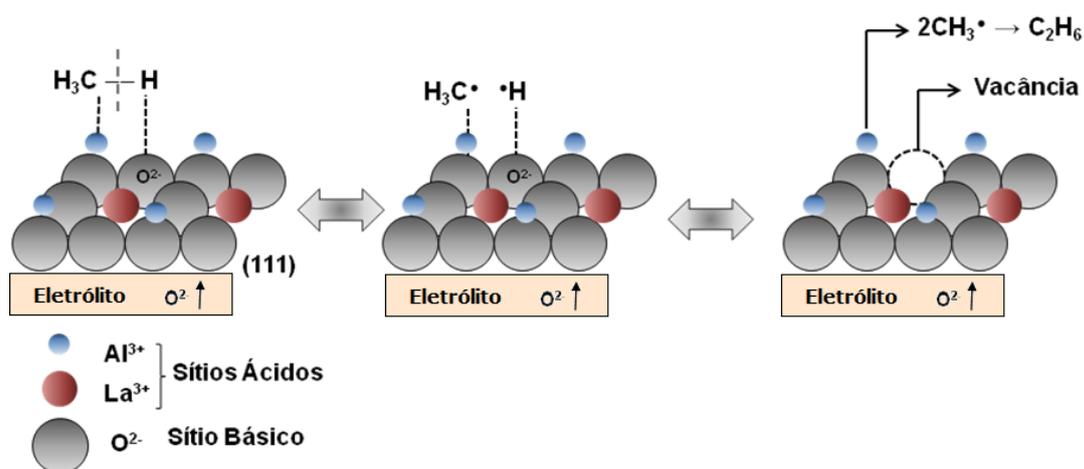
Os mesmos autores avaliaram também o desempenho quanto a conversão de CH<sub>4</sub> em hidrocarbonetos C<sub>2</sub> de PaCOS utilizando como anodo Ag e o *cermet* Ni-Zr. O primeiro dispositivo apresentou elevada seletividade (96%), porém a taxa de conversão de metano foi muito baixa (1,3%), já o segundo apresentou baixa seletividade (15,8%) uma vez que o *cermet* favorece a oxidação total do metano.

Este mesmo grupo de pesquisa liderado por TAGAWA (2004) [51] desenvolveu um reator tubular tipo PaCOS e obteve 91,7% de seletividade a hidrocarbonetos C<sub>2</sub> e 23,7% de taxa de conversão de metano. Este resultado significativo pode ser explicado devido à maior área de contato do metano com as paredes do tubo de ZEI, em cuja superfície interna foi depositado o eletrocatalisador La<sub>1,2</sub>Al<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub>. A potência e a corrente máximas obtidas foram aproximadamente 48 mW e 95 mA, respectivamente.

Os valores obtidos neste trabalho foram bastante expressivos, além disso, há possibilidades reais de se obter resultados ainda melhores através de mudanças nos parâmetros de testes que são bastante complexos e devem ser estudados de forma minuciosa e sistemática. Adicionalmente, o rendimento da conversão eletroquímica do metano depende da maior compreensão dos mecanismos envolvidos na reação de oxidação eletrocatalítica.

Conforme apresentado anteriormente, o material cerâmico estudado além de apresentar as propriedades específicas de um anodo deve possuir atividade eletrocatalítica para conversão de metano em hidrocarbonetos C<sub>2</sub> de forma seletiva. Além disso, o princípio de funcionamento, as condições operacionais e a configuração do sistema PaCOS devem ser favoráveis para a reação de acoplamento oxidativo do metano.

A Figura 76 mostra uma representação esquemática do mecanismo de reação de AOEM proposto neste trabalho. O eletrólito atua como uma membrana densa seletiva eficiente que fornece ao meio reacional íons  $O^{2-}$ , espécies altamente básicas responsáveis pela cisão da ligação C-H do metano, que privilegiam a formação de hidrocarbonetos  $C_2$  em detrimento da formação dos óxidos de carbono (CO e  $CO_2$ ).



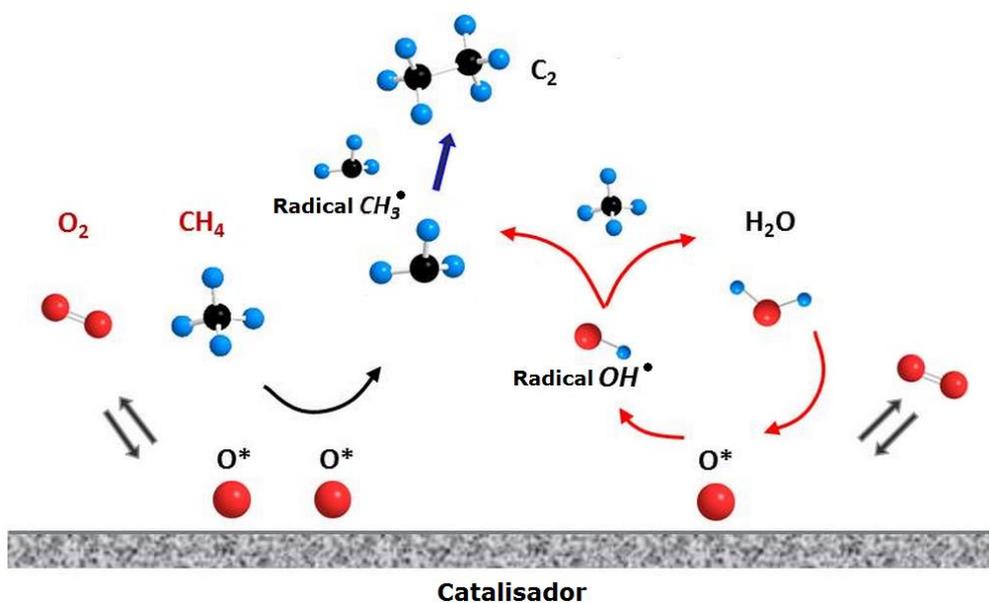
**Figura 76:** Representação esquemática proposta da reação de AOEM.

Conforme representado no esquema ilustrativo, os íons  $O^{2-}$  presentes na rede cristalina do eletrocatalisador apresentam alta energia de ligação e reagem com o átomo de hidrogênio formando o radical metila ( $CH_3^\bullet$ ). Estes radicais são espécies extremamente reativas que dimerizam formando o etano ( $C_2H_6$ ) e em seguida por desidrogenação ocorre a formação do eteno.

Os cátions desempenham papel fundamental na seletividade do sistema. O grau de acidez gerado pelas cargas positivas (cátions) devem ser baixo ou moderado o suficiente a fim de minimizar as reações intermediárias, ou seja, sítios altamente ácidos são prejudiciais à seletividade, pois interagem fortemente com o radical metila favorecendo a reação de oxidação completa.

A Figura 77 mostra uma representação esquemática do mecanismo de reação de AOCM. Neste caso o oxigênio gasoso precisa ser reduzido à espécie  $O^{2-}$  pelo catalisador, que deve ser altamente básico (doador de elétrons). Ressaltando-se, entretanto, que existem diversas espécies de oxigênio ( $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ) que podem ser formadas na superfície do catalisador e são prejudiciais à seletividade a hidrocarbonetos  $C_2$ .

Portanto pode-se constatar que a utilização do reator tipo PaCOS descarta a necessidade de um elemento catalítico para a produção do íon  $O^{2-}$ , essencial para a formação de eteno e etano, visto que esta espécie já está disponível na pilha a combustível pela reação ocorrida no catodo e é transferida de forma seletiva ao anodo através do eletrólito.

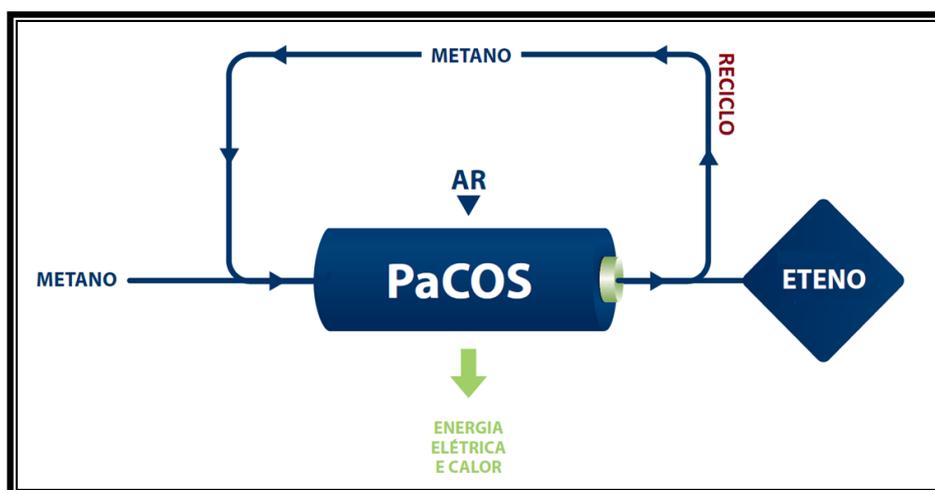


**Figura 77:** Representação esquemática proposta da reação de AOCM (adaptada da referência 114).

Na prática, de uma forma geral, o aumento da taxa conversão do metano frequentemente acarreta na diminuição da seletividade a  $C_2$ , ou seja, o metano é convertido em outros produtos, tais como  $CO$  e  $CO_2$ , ou até mesmo o próprio eteno produzido pode ser convertido diminuindo assim a seletividade ao produto desejado.

Neste sentido, torna-se imprescindível estudar de forma sistemática os efeitos de cada parâmetro operacional objetivando o aumento da taxa de conversão do metano em hidrocarbonetos  $C_2$  em detrimento à formação de CO e  $CO_2$ . A formação destes últimos não é vantajosa para as indústrias, pois acarreta em sistemas mais complexos, maiores e mais caros para a separação dos produtos formados. Em outras palavras, o reator tipo PaCOS produz uma mistura de gases e para separá-los se faz necessário o uso de tanques criogênicos, que são unidades extras que encarecem o projeto.

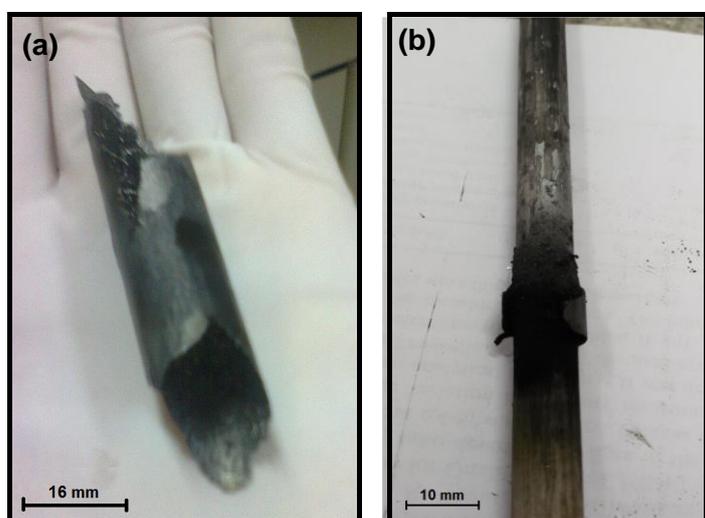
Idealmente, visando atingir o máximo de utilização do reagente metano, reatores químicos com reciclo servem para a recuperação do reagente não consumido. A Figura 78 apresenta um esquema ilustrativo de um reator de membrana seletiva tipo PaCOS, mostrando os compostos envolvidos para o processo de acoplamento oxidativo do metano com reciclo.



**Figura 78:** Esquema ilustrativo de um reator de membrana seletiva tipo PaCOS com reciclo.

Outro aspecto muito importante que deve ser levado em consideração em reatores tipo PaCOS alimentado diretamente com hidrocarbonetos é a formação de carbono (grafite) no sistema operacional devido a pirólise do combustível.

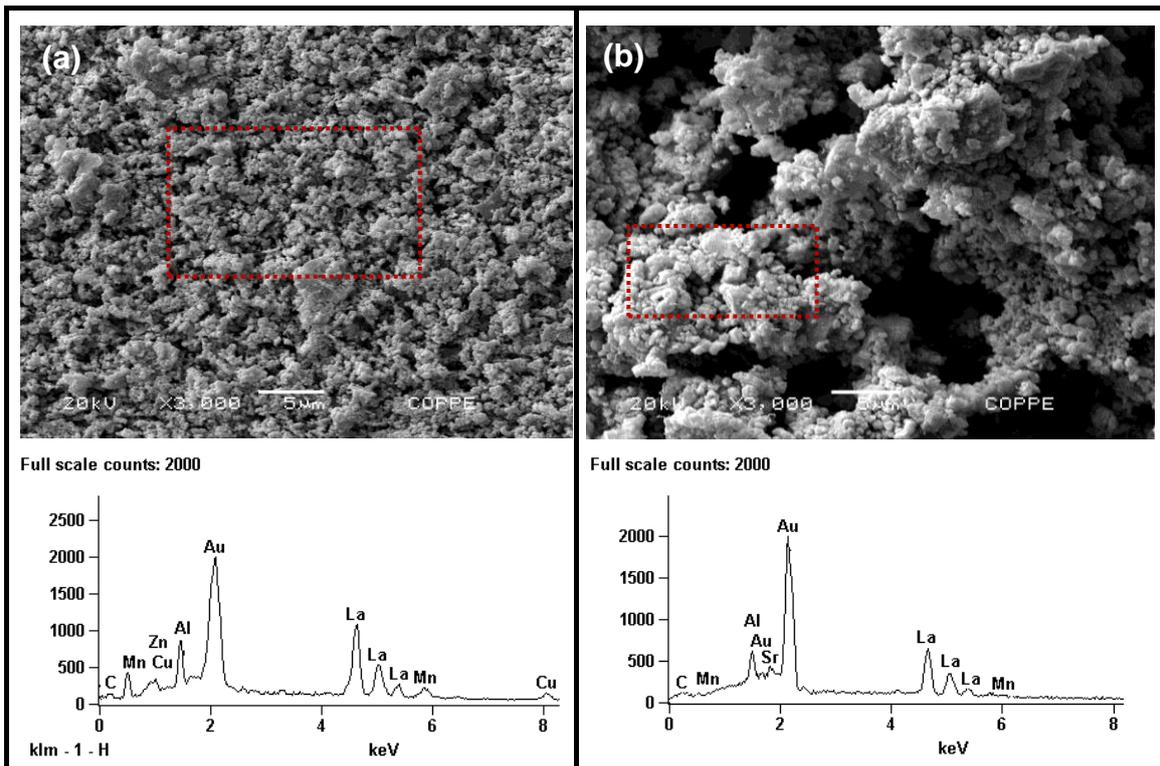
De acordo com CIMENTI e HILL [54], a formação de carbono pirolítico em PaCOS não seria significativo para o metano, mas é relevante para todos os outros hidrocarbonetos e álcoois. Contudo, conforme apresentado na Figura 79 após teste com duração de aproximadamente 336 horas foi verificada a formação de grafite no interior do tubo de alumina. A deposição de carbono ocorreu principalmente em uma determinada região do tubo de alimentação e exaustão dos gases que é atribuída ao gradiente de temperatura por toda a extensão do tubo. Assim, pode-se inferir que a formação de grafite é favorecida em uma faixa de temperatura específica.



**Figura 79:** Foto do (a) grafite formado no interior do reator e (b) tubo de alumina após 336h de operação.

Em altas temperaturas de operação de uma PaCOS, nas condições do compartimento do anodo, hidrocarbonetos (combustível, metano, e os produtos gasosos) podem reagir na superfície do eletrodo levando à formação de carbono e consequente desativação da eletrocatalisador. Assim, a fim de avaliar a estabilidade, em relação à coqueificação dos anodos desenvolvidos no presente trabalho, foi realizada análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura juntamente com espectroscopia de energia dispersiva apresentados na Figura 80.

Após operação da PaCOS com hidrogênio e metano por aproximadamente 336 horas, o anodo apresentou microestrutura sem aparente deposição de carbono. Esta observação foi confirmada através da análise de espectroscopia de energia dispersiva, considerando o mapeamento das regiões em destaque nas micrografias eletrônicas de varredura (Figura 80).

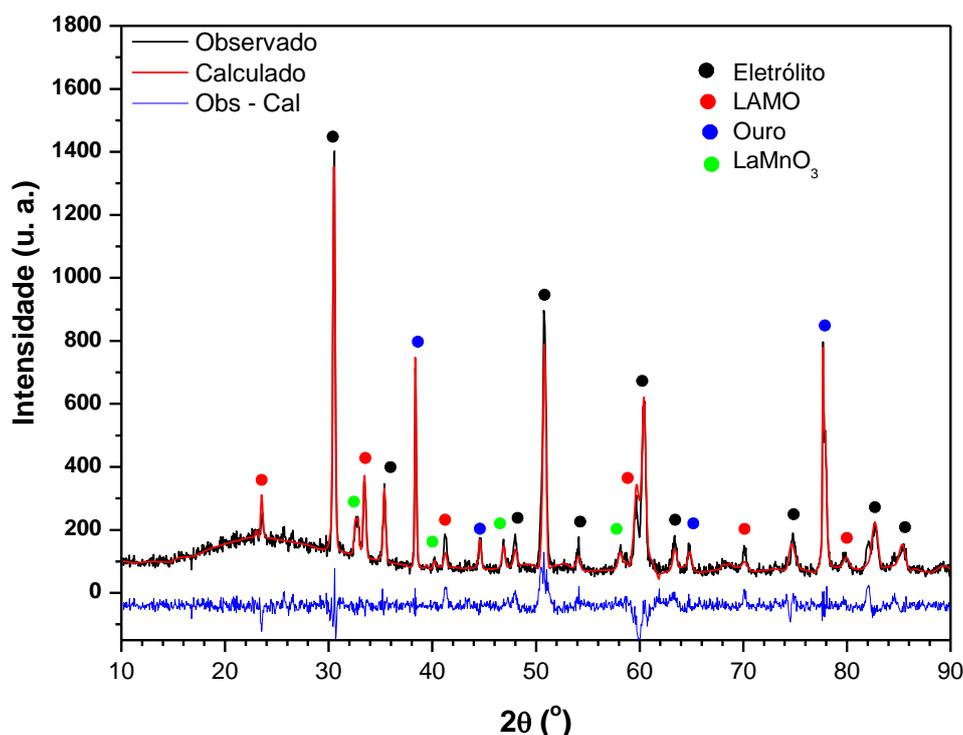


**Figura 80:** Micrografias eletrônicas de varredura com aumento de 3.000 X e EDS dos anodos (a) LAMO e (b) LSAMO após operação por aproximadamente 336 h.

Nos espectros de EDS verifica-se a incidência dos elementos químicos que compõem cada anodo, sendo observados também, os elementos Cu e Zn, os quais são provenientes do porta-amostra de latão. Picos referentes ao Au ocorrem devido ao recobrimento da amostra com ouro e do coletor de corrente que ficam aderidos ao anodo. Um pequeno vestígio de carbono, com pico não definido, aparece com intensidade muito menor que os demais elementos. Desta forma, embora uma considerável quantidade de carbono tenha sido formada nas paredes dos tubos de alumina (reator) o anodo manteve-se íntegro e o carbono não afetou a microestrutura

e desempenho das pilhas estudadas que se mostraram bastantes robustas com resultados estáveis operando por até duas semanas (336 h).

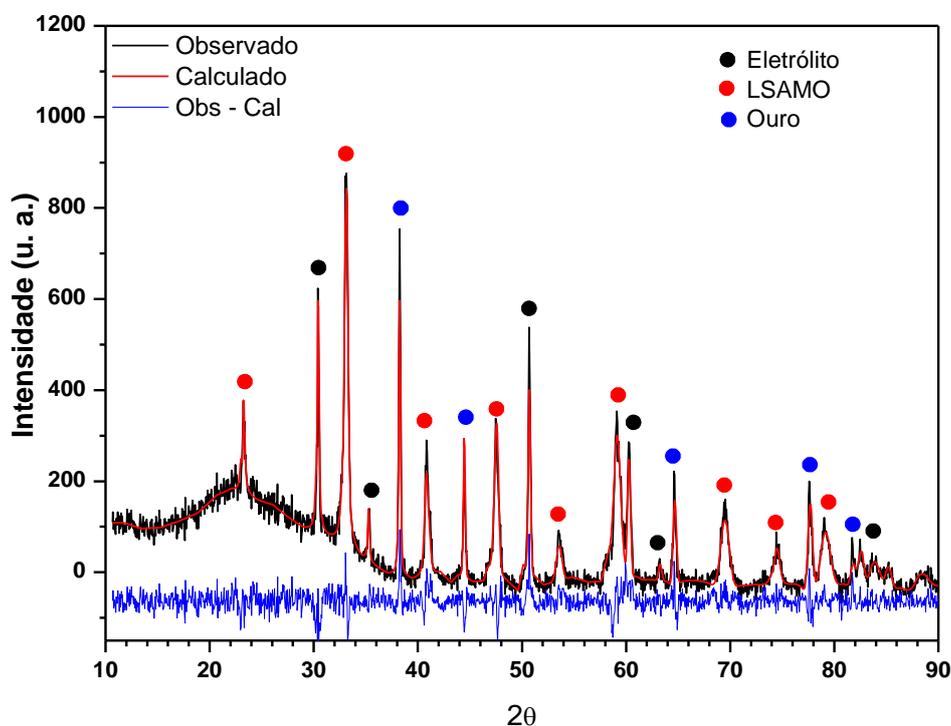
Para confirmar a estabilidade química e de fase dos eletrocatalisadores estudados foi realizada análise de DRX dos anodos após condições extremas de operação. Nas Figuras 81 e 82 estão apresentados os refinamentos por Rietveld dos dados de difração de raios X das pilhas LSM / ZEE / LAMO e LSM / ZEE / LSAMO, respectivamente, após teste por aproximadamente 336 horas de funcionamento em diferentes condições de operação. Na Tabela 19 é apresentado o percentual de cada fase presente nos anodos LAMO e LSAMO e os resíduos Rwp e S obtidos do refinamento.



**Figura 81:** Espectro de difração de raios X da pilha LSM / ZEE / LAMO após operação por 336 horas, com identificação de cada fase.

No espectro de difração de raios X da pilha LSM / ZEE / LAMO são observados picos correspondentes às fases LAMO (ICSD 92554), ouro (ICSD 52249) referente ao coletor de corrente, eletrólito (ICSD 9997) e  $\text{LaMnO}_3$  (ICSD 75216). Os difratogramas

de raios X apresentaram, no intervalo ( $2\theta$ ) entre 10 e 30°, um halo amorfo atribuído ao selante (Aremco 552) e/ou porta amostra de vidro.



**Figura 82:** Espectro de difração de raios X da pilha LSM / ZEE / LSAMO após operação por 336 horas, com identificação de cada fase.

Após duas semanas de operação ocorreu a formação de fase secundária, manganita de lantânio, que não afetou o desempenho da pilha. Inclusive, electrocatalisadores a base de manganita de lantânio têm sido estudados para utilização em reatores tipo PaCOS como anodo para o acoplamento oxidativo do metano [115, 116]. Neste sentido, a formação da fase secundária não prejudicou o desempenho da pilha, e, além disso, pode auxiliar na conversão do metano a hidrocarbonetos  $C_2$ .

No espectro de difração de raios X da pilha LSM / ZEE / LSAMO foram observados picos correspondentes às fases LSAMO (ICSD 92554), ouro (ICSD 52249) e eletrólito (ICSD 9997). Neste caso, não ocorreu a formação de fases secundárias, assim pode-se inferir que a substituição parcial do lantânio pelo estrôncio tornou o

eletrocatalisador mais estável em meio redutor, ou seja, o anodo apresenta maior estabilidade termodinâmica, sendo menos reativo.

**Tabela 19:** Percentagem das fases presentes nos anodos LAMO e LSAMO após operação por 336 horas e os resíduos do refinamento de Rietveld.

Amostra	Fases (%)				Parâmetro de Refinamento	
	Eletrólito	Au	LaAlO <sub>3</sub>	LaMnO <sub>3</sub>	<i>R<sub>wp</sub></i>	S
LAMO	69,15 (± 3,01)	6,62 (± 0,38)	14,94 (± 0,89)	9,29 (± 0,79)	13,8	2,329
LSAMO	26,16 (± 0,94)	10,17 (± 0,35)	63,67 (± 1,96)	----X----	31,1	1,772

O comportamento apresentado pelo eletrocatalisador LSAMO corrobora com os resultados comumente encontrados na literatura para materiais com estrutura tipo perovskita com o sítio A parcialmente substituído por estrôncio [117-120]. Embora a substituição de pequena quantidade de Sr no sítio A da perovskita aumente a estabilidade química do eletrocatalisador, em muitos casos, dependendo das condições operacionais e de síntese, há uma forte tendência à formação de fases secundárias, tais como La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (Zr<sub>0,9</sub>La<sub>0,1</sub>)O<sub>1,95</sub>, SrZrO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O e MnO, que apresentam elevada resistência elétrica, sendo portanto prejudiciais ao desempenho da pilha [74, 78, 121].

Na literatura pesquisada foram encontrados somente dois grupos de pesquisa lideradas por FU et al. [74] e por TAGAWA et al. [41, 51] que estudaram eletrocatalisadores a base de aluminato de lantânio para utilização como anodo em reatores tipo PaCOS alimentados diretamente com metano ou com esse combustível diluído.

No trabalho realizado pelo Fu et al. [74] foi utilizado como combustível Ar/20% CH<sub>4</sub>/3% H<sub>2</sub>O. Nestas condições nenhuma deposição aparente de carbono foi observada após exposição por 35 h. No entanto, segundo os autores as amostras de

aluminato de lantânio duplamente dopados não mostraram estabilidade química suficiente em circuito aberto, levando à degradação do anodo e queda de desempenho com o passar do tempo.

Com base nas considerações dos casos supracitados pode-se inferir que os eletrocatalisadores estudados neste trabalho apresentaram excelente estabilidade química sob condições adversas de teste. Além disso, outro desafio superado nesta tese diz respeito à estabilidade em relação à coqueificação, ou seja, os eletrocatalisadores desenvolvidos mostraram ser resistentes à deposição de carbono por longo período de operação da PaCOS com metano puro.

Neste sentido, o reator PaCOS proposto neste trabalho comprova a viabilidade de aplicação desta tecnologia para cogeração de insumos químicos (hidrocarbonetos  $C_2$ ), calor e energia elétrica a partir da utilização direta do combustível metano.

É importante ressaltar que pilhas a combustível de óxido sólido são dispositivos eletroquímicos cuja função tradicional é transformar a energia química de um combustível em energia elétrica de forma mais eficiente que os sistemas convencionais. Contudo, este trabalho tem como proposta inovadora, além da geração de energia elétrica, a produção de insumos químicos, hidrocarbonetos  $C_2$ .

Pelo exposto, fica claro o grande potencial dos eletrocatalisadores desenvolvidos para aplicação proposta. É importante enfatizar que as altas temperaturas de operação do reator tipo PaCOS limitam a seleção de materiais para aplicação como anodo, criando diversos problemas no que diz respeito à compatibilidade química e mecânica, fadiga, estabilidade a ciclos-redox, tensões térmicas e vida útil limitada, sendo necessários materiais especiais de alto valor agregado. Em linhas gerais, os resultados apresentados neste trabalho atestam que os eletrocatalisadores estudados, em especial LAMO e LSAMO, satisfazem os critérios rigorosos fundamentais para que os mesmos sejam capazes de desempenhar as funções necessárias ao bom desempenho da pilha.

A partir da análise, comparação e discussão dos resultados encontrados na literatura e aqueles obtidos neste trabalho fica evidente que o sistema composto pelo eletrocatalisador LSAMO apresentou comportamento e requisitos essenciais para aplicação como anodo de PaCOS, mostrando resultados bastante expressivos.

### CONCLUSÕES

Os estudos efetuados e os resultados obtidos durante a realização deste trabalho permitiram formular as seguintes conclusões:

- Pós eletrocatalisadores foram sintetizados com sucesso pelo método Pechini, mostrando ser uma técnica adequada para a preparação de pós cerâmicos constituído de nanopartículas. Os eletrocatalisadores obtidos são formados basicamente por aglomerados fracos com distribuição bimodal de tamanho de partícula. O aspecto esponjoso dos aglomerados advém da evolução dos gases oriundos da reação de combustão.
- Os aglomerados formados podem ser desaglomerados por moagem durante a produção da suspensão cerâmica, retendo as propriedades das nanopartículas individuais;
- As micrografias eletrônica de varredura e transmissão dos pós dispersos complementaram os resultados de tamanho médio de partícula e confirmaram a obtenção de partículas nanométricas.
- Os resultados de ATG, FTIR e DRX embasaram a escolha da condição de calcinação na temperatura de 900 °C por 6h. Esta condição de tratamento térmico foi adequada para a eliminação de compostos orgânicos da matriz polimérica formada pelos agentes complexantes utilizados durante a síntese, formação de fase única perovskita e para evitar o crescimento excessivo das partículas;
- As características dimensionais e microestruturais dos pós eletrocatalisadores e do eletrodo mostraram que os requisitos para aplicação como anodo em PaCOS foram satisfeitos, tais como:

- (i) coeficiente de expansão térmica próximo ao do eletrólito a base de zircônia;
  - (ii) os anodos produzidos apresentaram alto nível de porosidade, com poros interconectados;
  - (iii) os eletrodos apresentaram-se bem aderidos à superfície do eletrólito;
  - (iv) os eletrocatalisadores LAMO e LSAMO são condutores mistos, possuem condutividade iônica e eletrônica suficiente ( $\geq 1$  S/cm) para a condução dos íons oxigênio até os sítios reativos, e para conduzir os elétrons associados a essa reação.
  - (v) os anodos mostraram-se estáveis e mantiveram-se íntegros após 336 horas de operação e repetidas variações de temperatura e ciclos redox;
  - (vi) os anodos apresentaram estabilidade em relação à coqueificação. Após operação por aproximadamente 336 horas, os anodos apresentaram-se resistentes ao depósito de carbono, mostrando grande potencial para aplicações envolvendo a utilização direta de metano;
- Os resultados comprovam a forte influência do manganês no sítio B da estrutura perovskita. A substituição parcial do íon alumínio por manganês refletiu consideravelmente nas propriedades do material, conforme fica patente pelas análises dos resultados apresentados para as amostras LAMO e LSAMO, especialmente a condutividade elétrica;
  - O melhor resultado de desempenho eletroquímico foi obtido para o sistema LSM / ZEE / LSAMO, apresentando tensão máxima de 0,994 V e densidade de corrente e de potência máximas de  $216,36 \text{ mA/cm}^2$  e  $69,02 \text{ mW/cm}^2$ , respectivamente. Cabe ressaltar que as pilhas-botão testadas apresentam área de aproximadamente  $0,5 \text{ cm}^2$ , portanto, acredita-se que pilhas com área útil maiores devam apresentar desempenho eletroquímico maior;
  - As pilhas compostas pelos eletrocatalisadores LAMO e LSAMO revelaram-se viáveis na produção de hidrocarbonetos  $\text{C}_2$ . Os melhores resultados de taxa de

conversão do  $\text{CH}_4$  e seletividade a hidrocarbonetos  $\text{C}_2$  obtidos para a pilha LSM / ZEE / LAMO foram 5,04% e 92,2% e para a pilha LSM / ZEE / LSAMO foram aproximadamente 5,7% e 90,7%, respectivamente.

Como considerações finais deste trabalho pode-se destacar que os sistemas estudados apresentaram resultados expressivos quando comparados com os dados publicados na literatura pesquisada, atestando o funcionamento eletroquímico projetado e potencial para a produção de insumos químicos de base. O sistema estudado é bastante complexo e apresenta diversos parâmetros operacionais que podem ser variados, sendo possível alcançar resultados ainda melhores, tanto de desempenho eletroquímico quanto de conversão do metano e seletividade a hidrocarbonetos  $\text{C}_2$ , a partir de pequenas variações nos parâmetros de testes, aperfeiçoamento do sistema de coleta de corrente externo e vedação.

Este trabalho laboratorial apresentou provas concretas quanto à possibilidade de utilização do sistema desenvolvido para futura aplicação industrial, contribuindo para subsidiar a implementação e consolidação teórica e prática da utilização real de dispositivos PaCOS na geração distribuída de energia elétrica e especialmente produção de matéria-prima básica para os produtos das principais unidades químicas de segunda geração.

### SUGESTÕES

Este capítulo limita-se a apresentar algumas sugestões que podem se mostrar profícuas no sentido de dar continuidade aos principais desenvolvimentos deste trabalho. Neste sentido, sugere-se para trabalhos futuros, visando dar continuidade ao desenvolvimento deste trabalho:

- (1) Produzir PaCOS unitárias suportadas pelo anodo, preparadas a partir de barbotinas cerâmicas dos óxidos sintetizados e conformados pela técnica de colagem de fita;
- (2) Estudar o efeito da aplicação de um potencial externo sobre a oxidação seletiva do metano no reator tipo PaCOS e no desempenho eletroquímico;
- (3) Produzir pilhas unitárias planares com dimensões 5 x 5 cm e analisar o aumento da escala de potência em função do aumento da área útil.
- (4) Otimizar as condições de operação da pilha, tais como temperatura, pressão, aplicação de potencial externo, fluxo de gases oxidante e combustível, composição dos gases combustível e oxidante, visando o desenvolvimento da tecnologia PaCOS otimizada e com desempenho maximizado.
- (5) Produzir anodos a base de aluminato de lantânio estudados nesta tese impregnado com cobre e avaliar o desempenho da pilha quanto à produção de energia e conversão de metano e seletividade a hidrocarbonetos  $C_2$ .
- (6) Estudo e avaliação da viabilidade de aplicação industrial da tecnologia de reatores tipo pilhas a combustível desenvolvida nesta tese.

### REFERÊNCIAS

- [1] BARELLI, L., BARLUZZI, E., BIDINI, G., “Diagnosis methodology and technique for solid oxide fuel cells: A review”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, pp. 5060-5074, 2013.
- [2] IRVINE, J. T. S., CONNOR, P., **Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures - Past Present and Future Perspectives for SOFC Technologies**, Springer, 2013.
- [3] SINGHAL, S. C., KENDALL, K., **High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications**, Elsevier Ltd., 2004.
- [4] MINH, N. Q., “Ceramic Fuel Cells”, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, pp. 563-588, 1993.
- [5] EG&G Technical Services, Inc., **Fuel Cell Handbook**, 7th ed., USDOE: Morgantown, WV, 2004.
- [6] LARMINIE, J., DICKS, A., **Fuel Cell Systems Explained**, Second Edition, Wiley 2003.
- [7] LIU, M., WANG, S., CHEN, T., YUAN, C, ZHOU, Y., WANG, S., HUANG, J., “Performance of the nano-structured Cu-Ni (alloy) -CeO<sub>2</sub> anode for solid oxide fuel cells”, **Journal of Power Sources**, v. 274, pp. 730-735, 2015.
- [8] MIRANDA, H. V., MIRANDA, P. E. V., CORALLI, A., SILVA, J. F. R., “Sistema de pilha a combustível com alimentação direta de hidrocarboneto ou álcool, método de condicionamento de combustível com alimentação direta de hidrocarboneto ou álcool, e, sistema de condicionamento de energia elétrica”, **INPI**, BR1020140261907, Outubro 2014.

- [9] MIRANDA, P. E. V., VENÂNCIO, S. A., MIRANDA, H. V.; “Processo para a oxidação direta e/ou a reforma interna do etanol, pilha a combustível de óxido sólido utilizada para a oxidação direta e/ou a reforma interna de etanol, catalisador e anodo electrocatalisador multifuncional para a oxidação direta e/ou a reforma interna direta do etanol”, **INPI**, PI0901921-9, Junho 2009.
- [10] ALENAZEY, F., ALYOUSEF, Y., BRANCACCIO, E., MONTINARO, D., “Parameters affecting CO<sub>2</sub> production in a planar anode supported SOFC based system”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, pp. 642-651, 2015.
- [11] LUNSFORD, J. H., “Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century”, **Catalysis Today**, v. 63, pp. 165-174, 2000.
- [12] QUDDUS, M. R., “Multi-objective optimization in solid oxide fuel cell for oxidative coupling of methane”, **Chemical Engineering Journal**, v. 165, pp. 639-648, 2010.
- [13] MIRANDA, P. E. V., VENÂNCIO, S. A., GUTIERRES, T. E. F., SCHMAL, M., BALDANZA, M. A. S., LEOCADIO, I. C. I., SÁ, L. G., VICENTINI, V. P., “Processo para produção de hidrocarbonetos leves a partir de gases ricos em metano, pilha a combustível de óxido sólido utilizada para a produção de hidrocarbonetos leves a partir, de gases ricos em metano, e, catalisador para a produção de hidrocarbonetos leves a partir de gases ricos em metano”, **INPI**, PI0803895-3, Julho 2008.
- [14] VATANI, A., JABBARI, E., ASKARIEH, M., TORANGI, M. A., “Kinetic modeling of oxidative coupling of methane over Li/MgO catalyst by genetic algorithm”, **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 20, 347-356, 2014.
- [15] CHUA, Y. T., MOHAMED, A. R., BHATIA, S., “Oxidative coupling of methane for the production of ethylene over sodium-tungsten-manganese-supported-silica catalyst (Na-W-Mn/SiO<sub>2</sub>)”, **Applied Catalysis A: General**, v. 343, pp.142-148, 2008.

- [16] KIATKITTIPONG, W., TAGAWA, T., GOTO, S., ASSABUMRUNGRAT, S., SILPASUP, K., PRASERTHDAM, P., "Comparative study of oxidative coupling of methane modeling in various types of reactor", **Chemical Engineering Journal**, v. 15, pp. 63-71, 2005.
- [17] WIYARATN, W., "Review on fuel cell technology for valuable chemicals and energy co-generation", **Engineering Journal**, v. 14, pp. 1-14, 2010.
- [18] TOLMASQUIM, M. T., GUERREIRO, A., GORINI, R., "Matriz energética brasileira: uma prospectiva", **Novos Estudos – CEBRAP**, n. 79, pp. 47-69, 2007.
- [19] Empresa de Pesquisa Energética - Balanço Energético Nacional. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioSintese2014.aspx>. Acesso em 22 dezembro 2014.
- [20] WEISSERMEL, K., ARPE, H. J., **Industrial Organic Chemistry**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [21] CHEREMISINOFF, N. P., **Handbook of Hazardous Chemical Properties**, Butterworth-Heinemann (2000).
- [22] MIRANDA, P. E. V., "Combustíveis - materiais essenciais para prover energia à nossa sociedade", **Matéria**, v. 18, nº 3, 2013.
- [23] HOLMEN, A., "Direct conversion of methane to fuel and chemicals", **Catalysis Today**, v. 142, pp. 2-8, 2009.
- [24] ROSS, J. R. H., KEULEN, A. N. J. V., HEGARTY, M. E. S., SESHAN, K., "The catalytic conversion of natural gas to useful products", **Catalysis Today**, v. 30, pp. 193-199, 1996.

- [25] LAPEÑA-REY, N., MIDDLETON, P. H., “The selective oxidation of methane to ethane and ethylene in a solid oxide electrolyte reactor”, **Applied Catalysis A: General**, v. 240, pp. 207-222, 2003.
- [26] BHATIA, S., THIEN, S. Y., MOHAMED, A. R., “Oxidative coupling of methane (OCM) in a catalytic membrane reactor and comparison of its performance with other catalytic reactors”, **Chemical Engineering Journal**, v. 148, pp. 525–532, 2009.
- [27] KELLER, G. E., BHASIN, M. M., “Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane”, **Journal Catalysis**, v. 73, pp. 9-19, 1982.
- [28] OLIVIER, L., HAAG, S., MIRODATOS, C., VEEN, A. C. V., “Oxidative coupling of methane using catalyst modified dense perovskite membrane reactors”, **Catalysis Today**, v. 142, pp. 34-41, 2009.
- [29] TICIANELLI, E. D., CAMARA, G. A., SANTOS, L. G. R. A., “Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio”, **Química Nova**, v. 28, pp. 664-669, 2005.
- [30] GARAGOUNIS, I., KYRIAKOU, V., ANAGNOSTOU, C., BOURGANIS, V., PAPACHRISTOU, I., STOUKIDES, M., “Solid electrolytes: applications in heterogeneous catalysis and chemical cogeneration”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, pp. 431-472, 2010.
- [31] THYBAUT, J. W., SUN, J., OLIVIER, L., VEEN, A. C. V., MIRODATOS, C., MARIN, G. B., “Catalyst design based on microkinetic: Oxidation coupling of methane”, **Catalysis Today**, v. 159, pp. 29-36, 2011.
- [32] SUN, J., THYBAUT, J. W., MARIN, G. B., “Microkinetics of methane oxidative coupling”, **Catalysis Today**, v. 137, pp. 90–102, 2008.

- [33] CHEN, Q., HOEBINK, J. H. B. J., MARIN, G. B., "Kinetics of the oxidative coupling of methane at atmospheric pressure in the absence of catalyst", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, pp. 2088-2097, 1991.
- [34] SINEV, M. Y., FATTAKHOVA, Z. T., LOMONOSOV, V. I., GORDIENKO, Y. A., "Kinetics of oxidative coupling of methane: Bridging the gap between comprehension and description", **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 18, pp. 273-287, 2009.
- [35] TUNG, W. Y., LOBBAN, L. L., "Oxidative coupling of methane over Li/MgO: kinetics and mechanisms", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.31, pp. 1621-1625, 1992.
- [36] SIMON, Y., BARONNET, F., CÔME, G. M., MARQUAIRE, P. M., "Detailed mechanism of the oxidative coupling of methane", **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 147, pp. 571-576, 2004.
- [37] QUICENO, R., DEUTSCHMANN, O., WARNATZ, J., PÉREZ-RAMÍREZ, J., "Rational modeling of the CPO of methane over platinum gauze elementary gas-phase and surface mechanisms coupled with flow simulations", **Catalysis Today**, v. 119, pp. 311–316, 2007.
- [38] FAROOJI, N. R., VATANI, A., MOKHTARI, S., "Kinetic simulation of oxidative coupling of methane over perovskite catalyst by genetic algorithm: Mechanistic aspects", **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, pp. 385–392, 2010.
- [39] SALEHOUN, V., KHODADADI, A., MORTAZAVI, Y., TALEBIZADEH, A., "Dynamics of Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst in oxidative coupling of methane", **Chemical Engineering Science**, v. 63, pp. 4910–4916, 2008.
- [40] KUNG, H. H., "Desirable catalyst properties in selective oxidation reaction", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 25, pp. 171–178, 1986.

- [41] TAGAWA, T., MOE, K. K., HIRAMATSU, T., GOTO, S., "Design of electrode for solid oxide fuel cells reactor", **Solid State Ionics**, v. 106, pp. 227–235, 1998.
- [42] MAITRA, A. M., "Critical performance evaluation of catalysts and mechanistic implications for oxidative coupling of methane", **Applied Catalysis A: General**, v. 104, pp. 11–59, 1993.
- [43] SPINICCI, R., MARINI, P., ROSSI S., FATICANTI, M., PORTA, P., "Oxidative coupling of methane on LaAlO<sub>3</sub> perovskites partially substituted with alkali or alkali-earth ions", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 176, pp. 253–265, 2001.
- [44] BURCH, R., CRITTLE, D. J., HAYES, M. J., "C–H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts", **Catalysis Today**, v.47, pp. 229–234, 1999.
- [45] CHOUDHARY, V. R., RANE, V. H., "Acidity/basicity of rare-earth oxides and their catalytic activity in oxidative coupling of methane to C<sub>2</sub>-hydrocarbons", **Journal of Catalysis**, v. 130, pp. 411–422, 1991.
- [46] LU, Y., DIXON, A. G., MOSER, W. R., MA, Y. H., BALACHANDRAN, U., "Oxygen-permeable dense membrane reactor for the oxidative coupling of methane", **Journal of Membrane Science**, v. 170, pp. 27–34, 2000.
- [47] MIRANDA, P. E. V., **Pilhas a Combustível de Óxido Sólido para a Produção Eletroquímica de Eteno e para a Geração Distribuída de Energia Elétrica com Etanol**. In: 2º Relatório Técnico-Científico, Convênio BNDES-Fundação Coppetec: PEMM 14733/14746, 2014.
- [48] TAGAWA, T., MOE, K. K., ITO, M., GOTO, S., "Fuel cell type reactor for chemicals-energy co-generation", **Chemical Engineering Science**, v. 54, pp. 1553–1557, 1999.

- [49] KIATKITTIPONG, W., GOTO, S., TAGAWA, T., ASSABUMRUNGRAT, S., PRASERTHDAM, P., "Simulation of oxidative coupling of methane in solid oxide fuel cell type reactor for C<sub>2</sub> hydrocarbon and electricity co-generation", **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 38, pp. 841-848, 2005.
- [50] PACHECO FILHO, J. G. A., "Acoplamento oxidativo do metano sobre catalisador Ce/Na/CaO", Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1995.
- [51] KIATKITTIPONG, W., TAGAWA, T., GOTO, S., ASSABUMRUNGRAT, S., PRASERTHDAM, P., "Oxidative coupling of methane in the LSM/YSZ/LaAlO SOFC reactor", **Journal of Chemical of Japan**, v. 37, pp. 1461–1470, 2004.
- [52] MINH, N. Q., "Solid oxide fuel cell technology - features and applications", **Solid State Ioncs**, v. 174, pp. 271–277, 2004.
- [53] HANNA, J., LEE, W. Y., SHI, Y., GHONIEM, A. F., "Fundamentals of electro- and thermochemistry in the anode of solid-oxide fuel cells with hydrocarbon and syngas fuels", **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 40, pp. 74–111, 2014.
- [54] CIMENTI, M., HILL, J.M. "Direct Utilization of Liquid Fuels in SOFC for Portable Applications: Challenges for the Selection of Alternative Anodes", **Energies**, v. 2, pp. 377–410, 2009.
- [55] SANGTONGKITCHAROEN, W., ASSABUMRUNGRAT, S., PAVARAJARN, V., LAOSIRIPOJANA, N., PRASERTHDAM, P., "Comparison of carbon formation boundary in different modes of solid oxide fuel cells fueled by methane", *Journal of Power Sources*, v. 142, pp. 75–80, 2005.
- [56] MIRANDA, P. E. V., VENÂNCIO, S. A., SILVA, C. A., "Anodes for Solid Oxide Fuel Cells", in *Ceramic Fuel Cells*, NATO Science Series, Ed. R. Steinberger-Wilckens, to be published, 2015.

[57] MIRANDA, P. E. V., **Aplicação de nanotecnologia para o desenvolvimento de reator tipo pilha a combustível para a produção de eteno a partir de gás natural e/ou biogás**, Relatório Técnico-Científico Final, Fundação Coppetec, Convênio 01.06.1274.00, 2010.

[58] DoITPoMS: Online Materials Science Learning Resources. Disponível em: [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc\\_electrolyte.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php). Acesso em 03 de mar. 2015.

[59] Fuel cell materials. Disponível em: [http://www.fuelcellmarkets.com/fuel\\_cell\\_materials\\_SOFC\\_Materials/products\\_and\\_services/3,1,723,17,27892.html](http://www.fuelcellmarkets.com/fuel_cell_materials_SOFC_Materials/products_and_services/3,1,723,17,27892.html). Acesso em: 26 outubro 2014.

[60] WACHSMAN, E. D., SINGHAL, S. C., “Solid oxide fuel cell commercialization, research and challenges”, **American Ceramic Society Bulletin**, v. 89, pp. 22-32, 2010.

[61] LIU, Y., COMPSON, C., LIU, M., “Nanostructured and functionally graded cathodes for intermediate-temperature SOFCs”, **Fuel Cells Bulletin**, v. 138, pp. 194-198, 2004.

[62] HAILE, S. M., “Fuel cell materials and components“, **Acta Materialia**, v. 51, pp. 5981-6000, 2003.

[63] ATKINSON, A., BARNETT, S., GORTE, R. J., IRVINE, J. T. S., MCEVOY, A. J., MOGENSEN, M., SINGHAL, S. C., VOHS, J., “Advanced anodes for high-temperature fuel cells”, **Nature Materials**, v. 3, pp. 17-27, 2004.

[64] GUO Y. M., LARGILLER, G, GUIZARD C., TARDIVAT, C., FARRUSSENG, D., “Coke-free operation of an all porous solid oxide fuel cell (AP-SOFC) used as an O2 supply device”, **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, pp. 2684-2689, 2015.

- [65] LASHTABEG, A., SKINNER, S. J., "Solid oxide fuel cell – a challenge for materials chemists?", **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, pp. 3161-3170, 2006.
- [66] GROSS, M. D., VOHS, J. M., GORTE, R. J., "Recent Progress in SOFC Anodes for Direct Utilization of Hydrocarbons", **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, pp. 3071-3077, 2007.
- [67] MCINTOSH, S., GORTE, R. J., "Direct hydrocarbon solid oxide fuel cell", **Chem. Rev.**, v. 104, pp. 4845-4865, 2004.
- [68] VENÂNCIO, S. A., MIRANDA, P. E. V., "Solid oxide fuel cell anode for the direct utilization of ethanol as a fuel", **Scripta Materialia**, v. 65, pp. 1065-1068, 2011.
- [69] VENÂNCIO, S. A., 2011, *Desenvolvimento de anodo funcional para a utilização direta de etanol em pilha a combustível de óxido sólido*, Tese de D.Sc, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- [70] Wikimedia Commons. Disponível em: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kristallstruktur\\_Perovskit.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kristallstruktur_Perovskit.png). Acesso em: 26 outubro 2014.
- [71] ISHIHARA, T., **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**, Springer, 2009.
- [72] VILLEGAS, A. E. C., 2006, *Ordenamento Magnético e de carga nos compostos NdNiO<sub>3</sub> e EuNiO<sub>3</sub>*, Dissertação de M.Sc., Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, Rio de Janeiro, Brasil.
- [73] ZENG, Y., LIN, Y. S., SWARTZ, S. L., "Perovskite-type ceramic membrane: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane", **Journal of Membrane Science**, v. 150, pp. 87-98, 1998.

- [74] FU, Q. X., TIETZ, F., LERSCH, P., STÖVER, D., "Evaluation of Sr- and Mn-substituted LaAlO<sub>3</sub> as potential SOFC anode materials", *Solid State Ionics*, v. 177, pp. 1059-1069, 2006.
- [75] SILVA, C. A., VICENTINI, V. P., MIRANDA, P. E. V., 2012 "Synthesis of LaAlO<sub>3</sub> based electrocatalysts for methane-fueled solid oxide fuel cell anodes". In: *10<sup>th</sup> European SOFC Forum*, pp. 187-197, Lucerne, Suíça, Junho.
- [76] YOON, J. S., LIM, Y. S., CHOI, B. H., HWANG, H. J., "Catalytic activity of perovskite-type doped La<sub>0.08</sub>Sr<sub>0.92</sub>Ti<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M = Mn, Fe, and Co) oxides for methane oxidation", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, pp. 7955-7962, 2014.
- [77] MENZLER, N. H., TIETZ, F., UHLENBRUCK, S., BUCHKREMER, H. P., STÖVER, D., "Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells", **Journal of Materials Science**, v. 45, pp. 3109–3135, 2010.
- [78] GUTIERRES, T. E. F., 2009, *Síntese e caracterização de aluminatos de lantânio para uso como eletrocatalisadores em anodos de pilhas a combustível de óxido sólido*, Dissertação de M.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- [79] PRAKASH, B. S., KUMAR, S. S., ARUNA, S. T., "Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review". **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, pp. 149–179, 2014.
- [80] SANTOS, I. A., GIROTTO, E. M., "Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente", *Química Nova*, v. 25, pp. 639-647, 2002.
- [81] CARRILLO, A. S., TAGAWA, T., GOTO, S., "Application of mist pyrolysis method to preparation of Ni/ZrO<sub>2</sub> anode catalyst for SOFC type reactor", **Materials Research Bulletin**, v. 36, pp. 1017–1027, 2001.

- [82] CUSHING, B. L., KOLESNICHENKO, V.L., O'CONNOR, C. J., "Recent Advances in the Liquid Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", **Chem. Rev.**, v. 104, pp. 3893-3946, 2004.
- [83] MIZUTANI, Y., KAWAI, M., NOMURA, K., NAKAMURA, Y., **Characteristics of substrate type SOFC using Sc-doped zirconia electrolyte**, Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VI), S.C. Singhal and M. Dokiya eds., Electrochemical Society Proceedings PV99-19, Pennington, USA, pp. 185-192, 1999.
- [84] TIETZ, F., "Thermal expansion of SOFC materials", **Ionics**, v. 5, pp. 129-139, 1999.
- [85] ZAWADZKI, M., GRABOWSKA, H., TRAWCZYŃSKI, J., "Effect of synthesis method of LSCF perovskite on its catalytic properties for phenol methylation", **Solid State Ionics**, v. 181, pp. 1131-1139, 2010.
- [86] WEIA, Z. X., WEIA, L., GONG, L., WANG, Y., HU, C. W., "Combustion synthesis and effect of LaMnO<sub>3</sub> and La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> on RDX thermal decomposition", **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, pp. 554-559, 2010.
- [87] LEE, S. J., GAVRIILIDIS, A., PANKHURST, Q. A., KYEK, A., WAGNER, F. E., WONG, P. C. L., YEUNG, K. L., "Effect of Drying Conditions of Au–Mn Co-Precipitates for Low-Temperature CO Oxidation", **Journal of Catalysis**, v. 200, pp. 298–308, 2001.
- [88] PONCE, S., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., "Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 24, pp. 193–205, 2000.
- [89] NIU, J., DENG, J., LIU, W. Liu, ZHANG, L., WANG, G., DAI, H., HE, H., ZI, X., "Nanosized perovskite-type oxides La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3-δ</sub> (M = Co, Mn; x = 0, 0.4) for the catalytic removal of ethylacetate", **Catalysis Today**, v. 126, pp. 420–429, 2007.

- [90] KUCHARCZYK, B., TYLUS, W., "Partial substitution of lanthanum with silver in the  $\text{LaMnO}_3$  perovskite: Effect of the modification on the activity of monolithic catalysts in the reactions of methane and carbon oxide oxidation", **Applied Catalysis A: General** v. 335, pp. 28–36, 2008.
- [91] OKU, M., HIROKAWA, K., IKEDA, S., "X-ray photoelectron spectroscopy of manganese-oxygen systems", **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 7, pp. 465-473, 1975.
- [92] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G. E. Mullenberg, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, U.S.A, 1979.
- [93] DENG, H., LIN, L., SUN, Y., PANG, C., ZHUANG, J., OUYANG, P., LI, Z., LIU, S., "Perovskite-type Oxide  $\text{LaMnO}_3$ : An Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Wet Aerobic Oxidation of Lignin to Aromatic Aldehydes", **Catalysis Letters**, v. 126, pp. 106-111, 2008.
- [94] SUN, C., STIMMING, U., "Recent anode advances in solid oxide fuel cells", **Journal of Power Sources**, v. 171, pp. 247-260, 2007.
- [95] GOUVEIA, D. S., ROSENHAIM, R., MAURERA, M. A. M. A., LIMA, S. J. G., PASKOCIMAS, C. A., LONGO, E., SOUZA, A. G., SANTOS, I. M. G., "Thermal study of  $\text{Co}_x\text{Zn}_{7-x}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  spinel obtained by pechini method using different alcohols", **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, pp. 453–460, 2004.
- [96] YU, H. F., WANG, J., WANG, S. S., KUO, Y. M., "Thermochemical behavior of metallic citrate precursors for the production of pure  $\text{LaAlO}_3$ ", **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, pp. 218–223, 2009.
- [97] TROFIMENKO, N., ULLMANN, H., "Transition metal doped lanthanum gallates", **Solid State Ionics**, v. 118, pp. 215–227, 1999.

- [98] VILLAS-BÔAS, L. A., SOUZA, D. P. F., “Efeito da co-dopagem com Pr e Mn nas propriedades elétricas de Sr-LaAlO<sub>3</sub>”, **Revista Matéria**, v. 15, pp. 01–11, 2010.
- [99] LESSING, P. A., “Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors”, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 68, pp. 1002-1007, 1989.
- [100] CORDEIRO, R. C., TRINDADE, G. S., MAGALHÃES, R. N. S. H., SILVA, G. C., VILLALOBOS, P. R., VARELA, M. C. R. S., MIRANDA, P. E. V., “Nanostructured Ceramic Suspensions for Electrodes and the Brazilian SOFC Network REDE PaCOS”, **Ceramic Engineering and Science Proceeding**, v. 27, pp. 138-152, 2008.
- [101] KITTEL, C., Introdução à física do estado sólido, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois S. A., 1978.
- [102] FU, Q. X., TIETZ, F., LERSCH, P., STÖVER, D., “Synthesis and electrical conductivity of Sr- and Mn-substituted LaAlO<sub>3</sub> as a possible SOFC anode material”, **Solid State Ionics**, v. 177, pp. 1819–1822, 2006.
- [103] CHEN, T. Y., FUNG, K. Z., “Comparison of dissolution behavior and ionic conduction between Sr and/or Mg doped LaGaO<sub>3</sub> and LaAlO<sub>3</sub>”, **Journal of Power Sources**, v. 132, pp. 1–10, 2004.
- [104] NGUYEN, T. L., DOKIYA, M., WANG, S., TAGAWA, H., HASHIMOTO T., “The effect of oxygen vacancy on the oxide ion mobility in LaAlO<sub>3</sub> -based oxides”, **Solid State Ionics**, v. 130, pp. 229–241, 2000.
- [105] YANG, J., MENG, J., SHEN, M. R., FANG, L., WANG, J. L., “Hopping conduction and low-frequency dielectric relaxation in 5mol% Mn doped (Pb,Sr)TiO<sub>3</sub> films”, *Journal of Applied Physics*, v. 104, 2008.

- [106] CHEN, Y., YANG, L., REN, F., AN, K., “Visualizing the Structural Evolution of LSM/xYSZ Composite Cathodes for SOFC by in-situ Neutron Diffraction”, **Scientific Reports**, v. 4, pp. 1-9, 2014.
- [107] CHEN, A., SMITH, J. R., DUNCAN, K. L., DEHOFF, R. T., JONES, K. S., WACHSMAN, E. D., “Effect of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  on Interfacial Resistance in Solid Oxide Fuel Cells”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, pp. B1624-B1628, 2010.
- [108] VENÂNCIO, S.A., GUTIERRES, T. F., SARRUF, B. J. M., MIRANDA, P. E. V., “Oxidação direta do etanol no anodo de PaCOS”, **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, p. 560 – 568, 2008.
- [109] GUO, X. M., HIDJAT, K., CHING, C. B., “Simulation of a solid oxide fuel cell for oxidative coupling of methane”, **Catalysis today**, v. 50, p. 109-116, 1999.
- [110] LIU, J., BARNETT, A., “Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas”, **Solid State Ionics**, v.158, pp. 11-16, 2003.
- [111] SOBYANIN, V. A., BELYAEV, V. D., “Gas-phase electrocatalysis: methane oxidation to syngas in a solid oxide fuel cell reactor”, **Solid State Ionics**, v. 136-137, pp. 747-752, 2000.
- [112] CUI, S. H., LI, J. H., LUO, J. L., CHUANG, K. T., QIAO, L. J., “Co-generation of energy and ethylene in hydrocarbon fueled SOFCs with  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  and WC anode catalysts”, **Ceramics International**, v. 40, pp. 11781-11786, 2014.
- [113] WIYARATN, W., APPAMANA, W., CHAROJROCHKUL, S., KAEWKUEKOOL, S., ASSABUMRUNGRAT, S., “Au/ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  nanocomposite for chemical-energy cogeneration in solid oxide fuel cell reactor”, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, pp. 1819–1823, 2012.
- [114] Catalysis for energy conversion – Syngas production. Disponível em: <http://catec.kaust.edu.sa/Pages/Research-2.aspx>. Acesso em: 02 de fev. 2015.

- [115] WIYARATN, W., APPAMANA, W., ASSABUMRUNGRAT, S., “Development of Au/La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> nanocomposites for further application in a solid oxide fuel cell type reactor”, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, pp. 474–478, 2011.
- [116] WANG, S., JIANG, Y., ZHANG, Y., LI, W., “LSM-YSZ catalysts as anodes for CH<sub>4</sub> conversion in SOFC reactor”. In: **Natural gas conversion V: proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium**, Giardini, pp. 59-64, Naxos-Taormina, Italy, Set. 1998.
- [117] JIANG, S. P., “Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review”, **J. Mater. Sci.**, v. 43, pp. 6799-9833, 2008.
- [118] YU, H. C., FUNG, K. Z., “Role of Sr addition on the structure stability and electrical conductivity of Sr-doped lanthanum copper oxide perovskites”, **J. Mater. Res.**, v. 19, pp. 943-949, 2004.
- [119] KOTOMIN, E. A., MERKLE, R., MASTRIKOV, Y. A., KUKLJA, M. M., MAIER, J., “Energy Conversion: Solid Oxide Fuel Cells”. In: Walsh, A., Sokol, A. A., Catlow, C. R. A. (eds), *Computational Approaches to Energy Materials*, 1 ed., chapter 6, Chichester, West Sussex, United Kingdom, John Wiley & Sons Ltd., 2013.
- [120] HOLC, J., KUSCER, D., HROVAT, M., BERNIK, S., KOLAR, D., “Electrical and microstructural characterisation of (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> and (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)(Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> as possible SOFC cathode materials”, **Solid State Ionics**, v. 95, pp. 259-268, 1997.
- [121] BRANT, M. C.; MATENCIO, T.; DESSEMOND, L.; DOMINGUES, R. Z. “Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface”, **Solid State Ionics**, v.177, p. 915-921, 2006.