UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT

Rafael Innocenti Vieira da Silva

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE REFORMA DE GLICEROL PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO SÓLIDO

Botucatu

2010

Rafael Innocenti Vieira da Silva

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE REFORMA DE GLICEROL PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO SÓLIDO

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho.

Orientadora: Prof[a]. Dr[a]. Margarida Juri Saeki

Botucatu

2010

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RAFAEL INNOCENTI VIEIRA DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 08 dias do mês de janeiro do ano de 2010, às 14:00 horas, no(a) Instituto de Biociencias - UNESP - Botucatu, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química / Instituto de Biociências de Botucatu, Profa. Dra. CRISTIANE BARBIERI RODELLA do(a) Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron / Campinas, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciencias de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a argüição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de RAFAEL INNOCENTI VIEIRA DA SILVA, intitulado "PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE REFORMA DE GLICEROL PARA CELULAS A COMBUSTIVEL DE ELETRÓLITO SÓLIDO". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI

Cristiane B. Rodella

Profa. Dra. CRISTIANE BARBIERI RODELLA

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

Silva, Rafael Innocenti Vieira da.
Preparação de catalisadores de reforma de glicerol para células a combustível de eletrólito sólido / Rafael Innocenti Vieira da Silva, 2010.

154 f.

Orientadora: Margarida Juri Saeki

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Botucatu, 2010.

1. SOFC. 2. Óxido de cério dopado. 3. Glicerol. 4. Catálise. I. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências. II. Título.

Dedico este trabalho a toda minha família, mas, principalmente, a meus pais, Ana Lúcia e Fernando, que tanto torceram e me apoiaram neste momento da minha vida.

Agradecimentos

A Profª. Drª. Margarida Juri Saeki pela dedicação na orientação desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Ariovaldo de O. Florentino (em memória) pelo incentivo e apoio no decorrer deste trabalho.

A Profª. Drª. Cristiane B. Rodella, ao Prof. Dr. Luís V. A. Scalvi e a Profª. Drª Dolores R. R. Lazar pelas ótimas críticas e sugestões durante o exame de qualificação e defesa do mestrado.

Ao Prof. Dr. Alberto A. Cavalheiro pelo enorme apoio dado nas discussões dos resultados de difratometria de raios-x, de refinamento estrutural pelo Método de Rietveld e de análise textural por adsorção de N_2 a 77K.

A Profª. Drª. Dayse I. Dos Santos pelo auxílio nas análises térmicas.

Ao Prof. Dr. Valter Ussui pela realização de análises de difratometria de raios X.

Ao Coordenador da POSMAT, Prof. Dr. Paulo Noronha L. Filho, pelo grande suporte e auxílio financeiro dado durante a realização deste trabalho.

Aos professores do POSMAT Prof. Dr. Alexys Bruno Alfonso, Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, Profª. Drª. Dayse I. Dos Santos e Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa-Filho pelos ensinamentos e orientações nas disciplinas cursadas na Faculdade de Ciências de Bauru.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências da Unesp de Botucatu-SP pelo apoio e auxílio dados.

Aos amigos do laboratório: Sidney, Vânia, Murillo, Emanuel, Rosecler, Renato, Priscila, Jomilson, Gustavo, Vanessa, Camila, Rodney, Fábio, Felipe, entre outros.

Aos amigos do IPEN: Rubens Chiba e Valter Kenji.

Aos pesquisadores do Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla-ES: Prof. José Antonio Odriozola Gordon e Prof. Miguel Angel Centeno Gallego; e aos colegas do laboratório nesse Instituto: Yesid, Andrea, Oscar, Sylvia, Dirk, Svet, Anna, Rafael, Luís, Paqui e Maribel.

Aos meus familiares, especialmente aos meus pais, que sempre me apoiaram.

À Rede PaCOS, CNPq e MCT pelo apoio financeiro de diversas formas.

SILVA, R. I. V**. Preparação de catalisadores de reforma de glicerol para células a combustível de eletrólito sólido**. 2010. 154f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Botucatu-SP, 2010.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo preparar o compósito de 1%(massa) de rutênio suportado sobre o condutor misto cerâmico (iônico e eletrônico), $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, onde $0 \leq x \leq 0,1$, para utilizar como catalisador de reforma e ânodo (eletrodo tipo reforma interna) em Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC). O suporte cerâmico foi sintetizado pelo Método do Precursor Polimérico e calcinado a 400ºC, 700ºC, 1000ºC e 1150ºC em atmosfera estática de ar, sendo caracterizado por análise térmica simultânea (TG/DTA), Difração de Raio X (DRX) com refinamento estrutural pelo Método de Rietveld (REMR), análise textural por adsorção de N_2 a 77K, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raio X (EDX). O Ru foi depositado (1% em massa) sobre o suporte cerâmico pelo Método do Ácido Fórmico. Em seguida foi calcinado a 300ºC em atmosfera de N_2 e tratado a 1000ºC em atmosfera de H_2 (20% em N_2). A deposição do Ru foi confirmada pela Espectrometria de Emissão Atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). A caracterização do compósito foi feita mediante DRX, MEV com Fonte de Emissão Eletrostática (MEV-FEG) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Por último, o material compósito de Ru foi submetido a testes catalíticos para hidro-reforma de glicerol. A análise térmica do suporte cerâmico mostrou que os compostos orgânicos são eliminados até 700ºC. Os resultados de DRX e REMR mostraram a presença fase única de fluorita (g.e. Fm3m) em T=700ºC para $0 \leq x \leq 0,1$ e em T=1000ºC, para $x < 0,1$. Em T=1000ºC e em T=1150ºC observou-se a presença da segunda fase, de titanato de gadolínio ($Gd_2Ti_2O_7$, g.e. Fd3m) para $x \geq 0,1$ e $x \geq 0,025$, respectivamente. A análise textural das amostras calcinadas a 700ºC mostrou a presença de mesoporos, mas uma significante perda de porosidade quando a temperaturas de tratamento foi elevada para 1000ºC. A análise morfológica por MEV mostrou que o suporte cerâmico está na forma de aglomerados tipo placas irregulares. A análise por EDX confirmou pouco desvio em relação à composição nominal das amostras. A deposição de 99,53% em massa de Ru sobre o suporte cerâmico foi confirmada pela análise por ICP. A análise por DRX do compósito de Ru mostrou a presença de nanopartículas metálicas de Ru sendo que a análise por MEV-FEG, mostrou que o Ru possui tamanhos de partículas de 20 a 400nm. Pela análise por MET, o tamanho das partículas de Ru estão entre 10nm e 130nm. As imagens mostram ainda que existem partículas menores que 20nm. O teste

catatítico mostrou que a atividade do material $Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, a x=0,05, é suficiente para aplicá-lo como anodo tipo reforma interna e operar uma SOFC sob regime de hidro-reforma de glicerol.

Palavras-chave: SOFC, Óxido de cério dopado, Glicerol, Catálise.

SILVA, R. I. V. **Preparation of catalysts for glycerol steam reforming to be used in solid oxide fuel cells.** 2010. 154f. Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Botucatu-SP, 2010.

Abstract

The current work aimed to prepare the composite of ruthenium supported on the ceramic mixed conductor (ionic and electronic), $Ti_x(Gd_{0.2}Ce_{0.8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, where $0 \leq x \leq 0.1$, to be used as a catalyst for the reforming and anode (internal reforming electrode) in Oxide Solid Fuel Cells (SOFC). The ceramic supports were synthesized by Polymeric Precursor Method and calcined at 400ºC, 700ºC, 1000ºC and 1150ºC in air. The characterization was carried out by simultaneous thermal analysis (TG/DTA), X-ray Diffraction (XRD) being the structure refined by Rietveld Method (SRRM), textural analysis by adsorption of N_2 at 77K, Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray (EDX). The Ru was deposited on ceramic support by Formic Acid Method, calcined at 300ºC in N_2 and calcined at 1000ºC under 20vol%H_2 flow. The deposition was confirmed by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The characterization of the composite was performed by XRD, Field Emission Gun - Scanning Electronic Microscopy (FEG-SEM) and Transmission Electronic Microscopy (TEM). Finally, the catalytical activity of the composite material for glycerol steam reforming reaction was evaluated. The thermal analysis showed that most of organic compounds derived from the synthesis is eliminated up to 700ºC. The XRD and SRRM results showed that the samples crystallized as fluorite single phase (s.g. Fm3m) at T=700ºC for $0 \leq x \leq 0.1$ and T=1000ºC for $x < 0.1$. The secondary phase of $Gd_2Ti_2O_7$ (s.g. Fd3m) was observed in the sample with $x \geq 0.1$ when calcined at T=1000ºC and $x \geq 0.025$ for the calcination temperature of 1150ºC. The textural analysis showed that the samples treated at 700ºC are mesoporous solids and, significant surface and porosity loss took place when treated at 1000ºC. The morphological analysis by SEM showed that the ceramic support is agglomerate with irregular plate shape. The EDX analysis confirmed the nominal composition. The deposition of 99,63wt% of Ru on the ceramic support was confirmed by ICP analysis. The XRD analysis of the ruthenium composite showed the presence of metallic nanoparticles of Ru. The SEM-FEG morphological analysis showed Ru particles size of 20nm to 400nm while the TEM analysis showed that Ru particle size is between 10nm and 130nm. The latter analysis also showed that there are particles smaller than 20nm. The catalytical activity measurement carried out at 750ºC showed that the composite:

1%(wt)Ru/$Ti_x(Gd_{0.2}Ce_{0.8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, with x=0.05, has an adequate activity for glycerol steam reforming to be used as internal reforming anode in SOFCs.

Key-Word: SOFC, Cerium oxide doped, Glycerol, Catalysis.

Lista de Figuras

Figura	Título	Pág.
2.1.	Diagrama esquemático de funcionamento de uma SOFC (adaptado de SUN *et al.*, 2007).....	31
2.2.	Figura 2.2. Relação de voltagem *versus* corrente e os vários tipos de polarização (adaptado de TICIANELLI *et al.*, 2005). Legenda. 1: potencial reversível da célula (E_o); 2: polarização por ativação dos eletrodos; 3: polarização por queda ôhmica (IR); 4: polarização por concentração; I: corrente gerada pela célula; R: resistência interna serial da célula; η_{c2} e η_{a2}: sobrepotenciais por ativação associados ao catodo e ao anodo, respectivamente; η_{c4} e η_{a4}: sobrepotenciais por concentração associados ao catodo e ao anodo, respectivamente; e V: voltagem resultante.....	33
2.3.	Estrutura do óxido de cério (fluorita); círculos cinzas: O^{2-}, circulo amarelo: Ce^{4+}(DOMINGUES, 2009).....	34
2.4.	Estrutura tipo fluorita do óxido de cério com átomo substitucional e vacância de oxigênio: círculos cinzas, O^{2-}; circulo amarelo, Ce^{4+}; circulo verde, átomo trivalente subtitucional (Gd, Sm, Y etc); quadrado, vacância de oxigênio (DOMINGUES, 2009).....	35
2.5.	Esquema da fronteira trifásica presente na interface anodo Ni/YSZ/eletrólito YSZ (adaptado de GORTE *et al.*, 2003).....	39
4.1.	Reações envolvidas no processo de síntese via Método do Precursor Polimérico (adaptado de LOPES, 2004).....	53
5.1.	Fluxograma da síntese da resina precursora dos pós cerâmicos de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ via Método do Precursor Polimérico.....	63
5.2.	Fluxograma do processo de deposição de Ru sobre o suporte cerâmico de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$.....	68
5.3.	Sistema catalítico utilizado na reação de reforma a vapor de glicerina.....	73
6.1.	Análise termogravimétrica das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, pré-calcinados a 150ºC e 250ºC por 4h.....	74
6.2.	Derivada da curva TG (DTG), em função da temperatura, das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, pré-calcinadas a 150ºC e 250ºC	

por 4 h..... 75

6.3. Análise Térmica Diferencial (DTA) das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, pré-calcinadas a 150ºC e 250ºC por 4 h.... 78

6.4. Difratogramas de raios X dos materiais, $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidos ao tratamento térmico a (a) 400ºC e (b) 700ºC, por 4 h. 80

6.5. Difratogramas de raios X dos materiais, $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidos ao tratamento térmico a (a) 1000ºC e (b) 1150ºC, por 4h. 81

6.6. Difratograma de raios X do material (a) $Ti_{0,10}(Gd_{0,18}Ce_{0,72})O_{(2-\delta)}$ (x=0,10), submetido ao tratamento térmico a 1150ºC por 4h e (b) PDF 75-0162 (preto), PDF 34-0394 (azul) e PDF 23-0259 (vermelho)..... 82

6.7. Isotermas de adsorção de N_2 a 77K das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinadas a 700°C, em função da concentração de titânio. (marcadores cheios: ramo adsorção; marcadores abertos: ramo dessorção)..... 90

6.8. Isotermas de adsorção de N_2 a 77K das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinadas a: a) 1000°C e b) 1150°C, em função da concentração de titânio. (marcadores cheios: ramo adsorção; marcadores abertos: ramo dessorção)..... 91

6.9. Distribuição de tamanho médio de poros das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinadas 700°C, em função da concentração de titânio. 94

6.10. Distribuição de tamanho médio de poros das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinadas a: a) 1000°C e b) 1150°C, em função da concentração de titânio.. 95

6.11. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidas ao tratamento térmico a 700ºC: (a) x=0; (b) x=0,025; (c) x=0,05; e (d) x=0,10. 97

6.12. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidas ao tratamento térmico a 1000ºC: (a) x=0; (b) x=0,025; (c) x=0,05; e (d)

x=0,10. 98

6.13. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidas ao tratamento térmico a 1150ºC: (a) x=0; (b) x=0,025; (c) x=0,05; e (d) x=0,10. 99

6.14. Curva de calibração da análise de Ru^{3+} por ICP-AES..... 104

6.15. Difratogramas de raios-x dos materiais: $Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidos ao tratamento térmico a 300ºC por 2 horas em atmosfera de N_2 105

6.16. Difratogramas de raios-x dos materiais, $Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidos ao tratamento térmico a 300ºC por 2 horas em atmosfera de N_2 e a 1000ºC por 2 horas em atmosfera de 20%mol H_2 e 80%mol N_2..... 106

6.17. Difratograma de raios X do material $Ru/Ti_{0,10}(Gd_{0,18}Ce_{0,72})O_{(2-\delta)}$, com x=0,10, submetido ao tratamento térmico a (a) 300ºC por 2h em atmosfera de N_2 e a (b) 1000ºC por 2h em atmosfera de 20%mol H_2 e 80%mol N_2; (c) PDF 75-0162 (preto), PDF 23-0259 (vermelho), PDF 34-0394 (azul) e PDF 65-7646 (verde)..... 107

6.18. Imagens de MEV-FEG da amostra de $1\%Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0, obtidas com detector de elétrons retro-espalhados (BSED) (magnificação 12 mil vezes). Os círculos com respectivos números correspondem aos locais em que as análises pontuais foram feitas por energia dispersiva de raios X (EDX)..... 109

6.19. Emissão de raios X da amostra de $1\%Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0 referente aos pontos: (a) 1, 2, 3, 4 e 5 da Figura [6.18(a)] e (b) pontos 6, 7 e 8 da Figura [6.18(b)]. 110

6.20. Imagens de MEV-FEG da amostra de $1\%Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0. Obtidas com detector de elétrons secundários (ETD): (a) do ponto 1 da Figura [6.18(a)] (com magnificação 50 mil vezes); (b) do ponto 3 da Figura [6.18(a)] (com magnificação 50 mil vezes). Obtidas com detector de elétrons retro-espalhados (BSED): (c) do ponto 1 da Figura [6.18(a)] (com magnificação 50 mil vezes); (d) do ponto 3 da Figura [6.18(a)] (com magnificação 50 mil vezes); (e) do ponto 1 da Figura [6.18(a)] (com

magnificação 100 mil vezes); (f) do ponto 3 da Figura [6.18(a)] (com magnificação 100 mil vezes)..... 112

6.21. Imagens de MEV-FEG da amostra de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0. Obtidas com detector de elétrons secundários (ETD): (a) do ponto 6 da Figura [6.18(b)] (magnificação 50 mil vezes); (b) do ponto 6 da Figura [6.18(b)] (magnificação 100 mil vezes). Obtidas com detector de elétrons retro-espalhados (BSED): (c) do ponto 6 da Figura [6.18(b)] (magnificação 50 mil vezes); (d) do ponto 6 da Figura [6.18(b)] (magnificação 100 mil vezes)..... 114

6.22. Imagens de MEV-FEG da amostra de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, (a) com x=0,05 (magnificação 12 mil vezes) e (b) com x=0,10 (magnificação 25 mil vezes), ambas obtidas com detector de elétrons retro-espalhados (BSED). Círculos com números correspondem aos locais onde as análises por energia dispersiva de raios X foram feitas (EDX)..... 115

6.23. Emissão de raios X da amostra de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, (a) com x=0,05 referente aos pontos 4, 5, 6, 7 e 8 da Figura [6.22(a)] e (b) com x=0,10 referente aos pontos 1, 2 e 3 da Figura [6.22(b)]..... 116

6.24. Imagens de MEV-FEG da amostra de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05 obtidas com detector de elétrons secundários (ETD): (a) do ponto 4 da Figura [6.22(a)] (magnificação 50 mil vezes); (b) do ponto 4 da Figura [6.22(a)] (magnificação 100 mil vezes). Obtidas com detector de elétrons retro-espalhados (BSED): (c) do ponto 4 da Figura [6.22(a)] (magnificação 50 mil vezes); (d) do ponto 4 da Figura [6.22(a)] (magnificação 100 mil vezes). 117

6.25. Imagens de MEV-FEG da amostra de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,10 obtidas com detector de elétrons secundários (ETD): (a) do ponto 2 da Figura [6.22(b)] (magnificação 50 mil vezes); (b) do ponto 2 da Figura [6.22(b)] (magnificação 100 mil vezes). Obtidas com detector de elétrons retro-espalhados (BSED): (c) do ponto 2 da Figura [6.22(b)] (magnificação 50 mil vezes); (d) do ponto 2 da Figura [6.22(b)] (magnificação 100 mil vezes)..... 118

6.26. Imagens de MET do suporte cerâmico de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05: (a) magnificação 100 mil vezes; (b) magnificação 100 mil vezes;

(c) magnificação 150 mil vezes; (d) magnificação 300 mil vezes..... 120

6.27. Imagens de MET do compósito de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05: (a) magnificação 150 mil vezes; (b) magnificação 200 mil vezes; (c) magnificação 200 mil vezes; (d) magnificação 300 mil vezes..... 122

6.28. Conversão da reforma a vapor de glicerina em função do tempo. Condições: temperatura: 750ºC; relação molar de glicerina/água: 1:12; fluxo de glicerina/água: 0,289 mL/min; fluxo de N_2 de 24,86 mL/min; massa de catalisador: 200mg. 124

6.29. Rendimento dos produtos gasosos da hidro-reforma de glicerol a 750^{o}C sobre o catalisador 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, a x=0,05 em função do tempo de reação. 125

6.30 Seletividade do catalisador de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, a x=0,05, para os produtos gasosos da reforma a vapor de glicerina em função do tempo de reação. 126

Lista de Tabelas

Tabela	Título	Pág.
2.1.	Características gerais dos diferentes tipos de Células a Combustível.....	30
4.1.	Potenciais da semi reação de redução do rutênio (E_R), da oxidação do ácido fórmico (E_O) e potencial de oxi-redução da reação global (E) para algumas condições de pH e concentração de ácido fórmico.....	60
5.1.	Composições nominais dos óxidos de cério dopado com gadolínio e titânio preparados pelo método do precursor polimérico.....	64
6.1.	Resumo dos processos de perda de massa e suas respectivas faixas de temperatura obtidos na análise termogravimétrica das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$.....	76
6.2.	Parâmetros estruturais da fase céria obtidos através do Método de Rietveld, para $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, onde $0 \leq x \leq 0,10$, calcinados a 400ºC, 700ºC, 1000ºC e 1150ºC.....	84
6.3.	Parâmetros estruturais da fase secundária (titanato de gadolínio) obtidos através do Método de Rietveld, para $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, onde $0 \leq x \leq 0,10$, calcinados a 1000ºC e 1150ºC.....	85
6.4.	Qualidade do refinamento do sistema de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinados a 400ºC e 700ºC.	86
6.5.	Qualidade do refinamento do sistema de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinados a 1000ºC e 1150ºC.....	86
6.6.	Evolução da área superficial (m^2/g) do $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ em função da concentração de titânio e temperatura de calcinação.....	93
6.7.	Evolução do volume total de poros (10^{-3} cm^3/g) e porosidade (%) em função da concentração de titânio nas amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, para as três temperaturas de calcinação.....	93
6.8.	Tamanho de partículas (d_{BET}, calculado pela Equação 6.2) e tamanho do cristalito [*t*, calculado por meio da equação de Scherrer (Equação 6.3)], e a relação d_{BET}/t.	100
6.9.	Composição estequiométrica semi-quantitativa das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ para x=0, x=0,025, x=0,050 e x=0,100 tratadas a 700°C e analisadas por Energia Dispersiva de raio X (EDX).....	103

6.10. Concentração de Ru^{3+} obtida pela técnica de ICP-AES, referente ao sobrenadante do processo de síntese via método do ácido fórmico..... 104

6.11. Tamanho do cristalito de rutênio, (estado metálico) calculados com base no pico de difração do plano (101), depositado sobre 1%$Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ e tratado a 1000^oC em atmosfera redutora (20% em H_2)..... 108

6.12. Dados de densidade, cristalinidade e estrutura cristalina do rutênio metálico e de óxidos de rutênio. 123

6.13. Estimativa da densidade de corrente produzidas pela oxidação do H_2 e do CO, produtos da reação de reforma a vapor de glicerina..... 128

Lista de abreviaturas e siglas

AC	- Ácido Cítrico
AFC	- Célula à ombustível alcalina (*Alkaline Fuel Cell*)
AN	- Ácido Nítrico
BET	- Isoterma de adsorção proposta por S. Brunauer, P. Emmett e E. Teller
BSED	- Detector de elétrons retro-espalhados (*Back Scattered Electron Detector*)
BSE	- Elétrons retro-espalhados (*Back Scattered Electron*)
Cermet	- Compósito de cerâmica e metal
DMFC	- Célula à combustível de metanol direto (*Direct Methanol Fuel Cell*)
DRX	- Difratometria de Raios X
DTA	- Análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis*)
DTG	- Derivadas das curvas Termogravimétricas
EDX	- Energia Dispersiva de raios X
EG	- Etilenoglicol
EIS	- Espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)
ETD	- Detector de elétrons secundários (*Everhart Thornley Detector* ou *Secundary Electron Detector*)
g.e.	- Grupo espacial
SE	- Elétrons secundários (*Secundary Electron*)
FWHM	- Largura do pico de difração a meia altura *(Full Width at Half Maximum)*
GC	- Cromatografia gasosa (*Gas Chromatographic*)
GDC	- Céria dopada com gadolínia (*Gadolinia Doped Ceria*)
GEQS-IB	- Grupo de Eletroquímica e Química de Superfície do Instituto de Biociências da Unesp de Botucatu
ICP-AES	- Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectroscopic*)
IT-SOFC	- Célula à combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias (*Intermediary Temperatures – Solid Oxide Fuell Cell*)
IUPAC	- *International Union of Pure and Applied Chemistry*
MCFC	- Célula à combustível de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell*)

MFC - Célula à combustível microbial (*Microbial Fuel Cell*)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MEV-FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão eletrostática (*Field Emission Electron Guns*)

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

OCV - Voltagem de circuito aberto (*Open Circuit Voltage)*

PAFC - Célula à combustível de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)

PCFC - Célula à combustível de cerâmica protônica (*Protonic Ceramic Fuel Cell*),

P.E. - Ponto de Ebulição (ºC)

PEMFC - Célula à combustível de membrana de troca protônica (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)

PEMFC - Célula à combustível de membrana de eletrólito polimérico (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*)

QF - Quantidade de Fase (%)

REMR - Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

ScSZ - Zircônia estabilizada por escândio (*Scandia Stabilized Zircônia*)

SDC - Céria dopada com samaria (*Samaria Doped Ceria*)

S.G. - Grupo espacial (*Space Group*)

SOFC - Célula à combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*)

STA - Análise térmica simultânea (*Simultaneous Thermal Analysis*)

TEM - Microscopia eletrônica de transmissão (*Transmition Electronic Microscopy*)

TG - Termogravimetria

TCD - Detector de condutividade térmica (*Thermal Conductive Detector*)

TPB - Zona Tripla (*triple phase boundary*)

Tr - Terras raras

TZP - Zircônia Tetragonal Policristalina

YSZ - Zircônia estabilizada por ítria (*Ytria Stabilized Zirconia*)

ZAFC - Célula à combustível zinco-ar (*Zinc Air Fuel Cell*)

Lista de símbolos

a	- Parâmetro de rede da célula unitária (Å)
B	- Ponto de inflexão nos gráficos das isotermas de adsorção de Nitrogênio a 77 K
d_{BET}	- Tamanho de partícula obtido através de dados de adsorção de N_2 a 77K
e^-	- Elétron
E	- Potencial de oxi-redução da reação global (V)
E_0	- Voltagem ideal de uma célula eletroquímica
E^o_O	- Potencial padrão de oxidação (V)
E_O	- Potencial de oxidação (V)
E_R	- Potencial de redução (V)
F	- Constante de Faraday (96484,6 C/mol)
H3	- Tipo de histerese de adsorção de N_2 a 77K classificada pela IUPAC
I	- Corrente gerada pela célula eletroquímica
k	- Fator de forma
K	- Constante de equilíbrio
n	- Número de elétrons
P	- Porosidade (%)
P_{O2}	- Pressão parcial de oxigênio (atm)
P/P_0	- Pressão relativa
R	- Resistência interna serial da célula eletroquímica
R	- Constante dos gases (8,314 J/mol. K)
R_B	- Índice de Bragg
Rexp	- Índice estatístico (%)
Rwp	- Índice para análise de convergência (%)
S	- Índice de qualidade de refinamento
S_{BET}	- Área superficial (m^2/g)
T	- Temperatura (K)

t - Tamanho médio de cristalito (nm) calculado pela fórmula de Sherrer

t - Tempo de retenção (min)

V - Voltagem resultante

V_{tp} - Volume total de poros (cm^3/g)

x - Fração molar de titânio no sistema $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$

x - Fração molar

α - Grau de conversão de reação (%)

σ_i - Condutividade por íons óxidos (S/m)

σ_e - Condutividade por elétrons (tipo *n*) (S/m)

σ_h - Condutividade por buracos de elétrons (tipo *p*) (S/m)

ρ - Resistividade (Ω.m)

ρ - Densidade teórica (g/cm^3)

ΔH_f^o - Variação da entalpia (H) padrão de formação (KJ/mol)

ΔH_R^o - Variação da entalpia (H) padrão de reação (KJ/mol)

ΔG_f^o - Variação da energia livre (G) padrão de formação (KJ/mol)

ΔG_R^o - Variação da energia livre (G) padrão de reação (KJ/mol)

λ - Comprimento de onda da radiação K_α do cobre (1,5405Å)

θ_B - ângulo de difração (pico) pelos planos (311) do DRX.

η_c - Perda por polarização ou sobrepotencial associadas ao catodo

η_{c2} - Sobrepotencial por ativação associado ao catodo

η_{c4} - Sobrepotencial por concentração associado ao catodo

η_a - Perda por polarização ou sobrepotencial associadas ao anodo

η_{a2} - Sobrepotencial por ativação associado ao anodo

η_{a4} - Sobrepotencial por concentração associado ao anodo

Sumário

1. INTRODUÇÃO 24

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 26
2.1. Problemas ambientais e a busca por fontes alternativas de energia 26
2.2. O Glicerol 27
2.3. Pilhas a Combustível 29
2.3.1. Princípios básicos 29
2.3.2. Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) 31
2.4. As propriedades dos materiais suportes óxidos de cério, gadolínio e titânio 33
2.4.1. Óxido de Cério 33
2.4.2. Dióxido de Titânio 36
2.4.3. Óxidos com estrutura tipo Pirocloro 37
2.5. Materiais mais usados nas SOFC 37
2.6. As reações de reforma para a produção de H_2 47

3. OBJETIVO 52

4. FUNDAMENTOS 53
4.1. Método dos Precursores Poliméricos (Pechini) 53
4.2. Métodos empregados na preparação de catalisadores metálicos suportados..... 55
4.2.1. O Método do Ácido Fórmico 57
4.2.2. Cálculo teórico do potencial de oxi-redução da reação global (E) para deposição de rutênio via Método do Ácido Fórmico em diversos pH 58

5. MATERIAIS E MÉTODOS 62
5.1. Síntese do precursor do sistema $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$..... 62
5.2. Técnicas utilizadas na caracterização física do material cerâmico de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ 64
5.2.1. Análise térmica simultânea (STA) 64
5.2.2. Difratometria de raios X e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld 64
5.2.3. Análise textural por Adsorção de Nitrogênio a 77K 66
5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 66
5.2.5. Análise composicional semiquantitativa por Energia Dispersiva de raios X (EDX) 66
5.3. Deposição de Ru sobre o sistema $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ 67
5.4. Técnicas utilizadas na caracterização física e química do material compósito de Ru/ $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$..... 69
5.4.1. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) 69
5.4.2. Difratometria de raios-x (DRX) 70
5.4.3. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão eletrostática (MEV-FEG) 70
5.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) 71
5.5. Testes catalíticos 71

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES 74
6.1. Caracterização física do material cerâmico de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ 74

6.1.1. Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA) 74
6.1.2. Difratometria de raios X (DRX) e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld (REMR) 79
6.1.3. Análises textural por Adsorção de Nitrogênio a 77 K 90
6.1.4. Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ... 96
6.1.5. Análise composicional semiquantitativa por Energia Dispersiva de raios X (EDX) 102
6.2. Caracterização física e química do material compósito de $Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$..... 103
6.2.1. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) 103
6.2.2. Difratometria de raios X (DRX) 105
6.2.3. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão eletrostática (MEV-FEG) 108
6.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 119
6.3. Testes catalíticos 124

7. CONCLUSÕES 129

8. REFERÊNCIAS 132

APÊNDICE 143
A. Gráficos de Rietveld obtidos no Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld (REMR) 143
B. Espectros de emissão de raios X referentes à análise composicional das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ tratadas a 700^{o}C por energia dispersiva de raios X (EDX) ... 151

1. INTRODUÇÃO

Célula a combustível é um sistema eletroquímico que faz a conversão direta da energia química de um combustível em energia elétrica, sem passar por etapas de perda de calor como em um sistema de combustão interna, isto é, sem passar pelo ciclo termodinâmico (Carnot). Assim, é uma forma altamente eficiente de geração de eletricidade (80% de eficiência) (MINH, 1993; AMADO, 2007; SUN, 2007).

Dentre os tipos de células citadas anteriormente, aquelas de óxidos sólidos (SOFC) se destacam por apresentarem algumas vantagens em relação a outros tipos de pilhas. Por exemplo, são dispositivos inteiramente no estado sólido, permitindo a fabricação em camadas finas compactas; ausência de vazamentos de líquidos e corrosão; possibilitam o uso de reforma interna; não requerem metais preciosos como catalisadores; apresentam um alto valor de eficiência teórica de conversão e, tem a capacidade de co-produção de eletricidade e calor, cujo calor pode ser aproveitado por outros sistemas (ALDABÓ, 2004; SUN, 2007; AMADO, 2007).

Apesar do atual estágio de desenvolvimento das SOFCs, estas ainda requerem temperaturas de operação acima de 800^{o}C para se obter adequada condutividade iônica no eletrólito. Isto dificulta na escolha dos materiais componentes, pois devem apresentar propriedades térmicas compatíveis e suficiente estabilidade química e mecânica. Por isso, os materiais para confecção ainda se limitam a cerâmicas especiais (ALDABÓ, 2004; AMADO, 2007).

Entre os materiais anódicos mais estudados, tem-se o compósito *cermet* Ni/YSZ que já apresentou consideravel densidade de potência, 1,8 mW/cm^2 a 800ºC (FLORIO, 2004 apud KIN, 1999). O Ni é preferido porque além do baixo custo possui boas propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas (MINH, 1993; LEE, 2003). No entanto, compósitos à base de Ni apresentam problemas relacionados à baixa tolerância ao enxofre, à ocorrência de degradação após longos períodos de operação, baixa compatibilidade do coeficiente de expansão térmica com o do eletrólito devido à alta concentração da fase metálica e, principalmente, à deposição de carbono na superfície do metal, quando do uso de hidrocarbonetos como combustível, que pode levar a destruição do anodo (DE FLORIO, 2004 apud DEES, 1987).

Uma alternativa encontrada foi o estudo de materiais que unam várias propriedades de interesse para anodos das SOFCs como, por exemplo, óxidos de metais de

transição que apresentam condutividade mista (iônica/eletrônica) e boa atividade catalítica para as reações de interesse.

No estágio atual, os condutores mistos à base de céria dopada são uma classe de materiais de grande potencial para anodo de célula a combustível de óxido sólido, principalmente pela maior condutividade que os eletrólitos convencionais a base de zircônia e por possibilitar a diminuição da temperatura de operação do sistema (DE FLORIO 2004; SUN, 2007; MUCCILLO, 2008). A condução mista permite a transferência dos íons oxigênio do eletrólito para a superfície catalítica e a transferência de carga no contorno de fase tripla (GORTE, 2003; DE FLORIO, 2003; SUN, 2007).

O óxido de cério apresenta grande solubilidade em especial para o óxido de samário (LI, 2004), e gadolínio (CHRISTIE, 1996) que leva ao aumento maior na condutividade iônica que quando dopado com outros metais. Entretanto, se por um lado é interessante diminuir a condutividade eletrônica para empregá-lo como eletrólito (principalmente em SOFCs que operam com hidrogênio), o seu emprego como eletrodo demanda modificações que possibilitem o aumento na condução eletrônica sem o prejuízo da iônica e numa faixa maior de pressão parcial de oxigênio (MATSUI, 2005). Cabe ressaltar que a condutividade eletrônica depende da pressão parcial de oxigênio (P_{O2}) e as SOFCs que operam com combustíveis que não o hidrogênio, fazem seus eletrodos experimentarem atmosferas não tão redutoras (P_{O2} relativamente alta) como quando operam com hidrogênio. Neste caso é preciso que as modificações garantam a condutividade eletrônica sob tais atmosferas.

Trabalhos mostram que a adição de TiO_2 melhora a propriedades elétricas de materiais à base de céria. Pikalova *et al.* (PIKALOVA, 2008), trabalhando com o sistema cerâmico $[(1-x)Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta} + xTiO_2$, onde $0 \leq x \leq 0,06]$, mostram que o conteúdo de TiO_2 ótimo do ponto de vista da sinterização e propriedades elétricas é de cerca de 2% em mol.

Em um trabalho recente do grupo de pesquisa sobre o sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,50$, encontrou-se que a resistência de transporte intergrão (determinante na condutividade total) é diminuída quando se aumenta o teor de titânio em até x=0,10 (DOMINGUES, 2009). As amostras à $0 \leq x \leq 0,10$ apresentaram características de duplo condutor (iônico-eletrônico) em que a condução por elétrons (tipo *n*) torna-se predominante sob pressões parciais de oxigênio menores que 10^{-10} atm a 1000°C e ~10^{-16} atm a 700°C, sendo que a condição $\sigma_i=\sigma_e$ é alcançada sob diferentes P_{O2}, a saber: para x=0,05 > x=0 > x=0,10.

Atualmente, grande parte dos esforços visa a obtenção de materiais para aplicar em SOFCs que operam em temperaturas intermediárias (IT-SOFC) e também para a oxidação direta de hidrocarbonetos como, metano, e álcoois como, metanol, etanol, polióis (AGRELL, 2002; CORTRIGHT, 2002 e SHABAKER, 2004). Porém, não se encontra na literatura estudos sobre as propriedades catalíticas de materiais cerâmicos ternários do tipo CeO_2-Gd_2O_3-TiO_2 para a reforma dos combustíveis citados acima.

Paralelamente, um método já classicamente estabelecido para catalisar as reações de reforma de hidrocarbonetos é a adição de Ni, Cu, Co e/ou alguns metais nobres, tais como, Pt, Rh, Pd e Ru, nas formulações dos catalisadores devido a sua capacidade de quebrar a ligação C-H mais facilmente, especialmente no caso do Ru (SAEKI, 1994).

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo preparar o catalisador de rutênio suportado sobre o condutor misto cerâmico (iônico e eletrônico) de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, para utilizar como catalisador de reforma de glicerol e ânodo (eletrodo tipo reforma interna) em Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Problemas ambientais e a busca por fontes alternativas de energia

Desde a Conferência das Nações Unidas sobre “Ambiente e Desenvolvimento” (Rio de Janeiro, 1992), passando pelo Protocolo de Kyoto (1997), até o período chamado pós-Kyoto (2006), as questões ambientais foi e tem sido um assunto extensivamente discutido, tendo como destaque o problema das alterações climáticas (DINIZ, 2007; MOREIRA, 2008).

Os pontos mais relevantes das discussões são: a forma de estagnar as concentrações de gases estufas (dióxido de carbono, metano, hidrofluorocarbonetos, óxido nitroso, perfluorocarbonetos, hexafluoreto de enxofre etc.) sem prejudicar o desenvolvimento econômico sustentável; estabelecer instrumentos de política de mercado interno como, autorizações negociáveis, impostos sobre o carbono etc; e o incentivo a adoção de tecnologias limpas (DINIZ, 2007; MOREIRA, 2008). No documento *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNITED NATIONS, 1992) consta explicitamente como um dos objetivos:

> “Promover e cooperar no desenvolvimento, aplicação e difusão, incluindo a transferência de tecnologias, práticas e processos que controlam, reduzam ou evitam emissões antropogênicas de gases estufa não abrangidos pelo Protocolo de Montreal em todos os sectores relevantes, incluindo a energia, transportes, indústria, agricultura, sectores de gestão florestal e de resíduos” (UNITED NATIONS, 1992, 4.1.c, p. 10).

Não obstante, o problema do impacto ambiental causado pela própria matriz energética torna-se relevante uma vez que há uma crescente demanda de energia e um aumento no grau de dependência ao uso de combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo ou gás natural etc) devido às dificuldades de adoção de tecnologias alternativas (CARNEIRO, 2008; GOLDEMBERG, 2005).

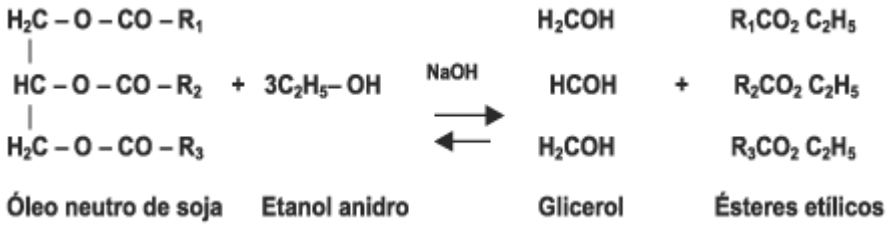
Considera-se assim que a busca por fontes alternativas de energia bem como o desenvolvimento de sistemas que transformam tais fontes em energia útil de forma mais eficiente é de grande prioridade para a sociedade (ALDABÓ, 2004; GOLDEMBERG, 2005; AMADO, 2007).

As pesquisas apontam para novas possíveis fontes de energia, como, biomassa, sistemas geotérmicos, energia eólica, energia nuclear, etc. Apontam também para novos sistemas de produção de energia, como: micro-hidráulicas, microturbinas, células fotovoltáicas, pilhas a combustível etc, que podem tanto diminuir a dependência aos combustíveis fósseis, como otimizar a matriz energética, diminuindo assim o impacto ambiental (ALDABÓ, 2004; GOLDEMBERG, 2005; AMADO, 2007).

2.2. O Glicerol

O uso de óleos vegetais apareceu como uma saída para contribuir na substituição do óleo diesel em motores de ignição por compressão (FERRARI, 2005; ENCINAR, 2002). Além de ser uma fonte renovável de energia diminuiria a nossa dependência ao petróleo (FERRARI, 2005; NASCIMENTO, 2001). Não obstante, a aplicação direta dos óleos vegetais

nos motores de ignição por compressão é limitada por algumas propriedades físicas, principalmente, por sua alta viscosidade, baixa volatilidade e insaturações das cadeias. No intuito de superar estes obstáculos, diferentes propostas tem sido consideradas tais como: diluição do óleo vegetal, microemulsão com álcoois alifáticos, craqueamento catalítico e transesterificação com etanol ou metanol. Entre estas alternativas, a transesterificação (mostrada na Equação 2.1 abaixo) tem se apresentado como a melhor opção por causa da simplicidade do processo e pelo fato de que seu principal produto, éster de ácidos graxos de cadeias longas, denominado biodiesel, possuir propriedades similares às do diesel de petróleo (FERRARI, 2005; PINTO, 2005).



(2.1)

As principais vantagens do biodiesel sobre os derivados do petróleo são: praticamente livres do enxofre e de compostos aromáticos; alto número de cetano; maior ponto de fulgor; não tóxico; menor emissão de HC, CO e CO_2; é biodegradável; e, principalmente, é obtido da fonte renovável de energia (PINTO, 2005; NETO, 2000).

Contudo, a produção de biodiesel do ponto de vista tecnológico ainda apresenta algumas limitações no que tange a comercialização da matéria prima e os custos operacionais (MA FANGRUI, 1998). Portanto, o aproveitamento do sub-produto glicerol é um aspecto importante na viabilização do processo de produção desse combustível, principalmente, para torná-lo competitivo. Entre as possibilidades estão a utilização nas indústrias de tintas, adesivos, cosméticos, farmacêuticas, têxteis, entre outras (PINTO, 2005; NETO, 2000).

De acordo com a estequiometria da equação apresentada na Figura 2.1, o glicerol é produzido a cada três moléculas do biocombustível com um rendimento de ~23% (PINTO, 2005). Porém, é importante citar que o seu aproveitamento depende de dois fatores: (i) a presença de ácidos livres e umidade, que pode levar a formação de sabões e, posteriormente, favorecer a emulsão entre o biocombustível e o glicerol, que prejudica o seu rendimento; (ii) purificação do glicerol, já que a reação não estequiométrica leva a produtos como álcoois,

monoglicerídeos e diglicerídeos (PINTO, 2005). A medida que a reação de transesterificação e o processo de separação (purificação) estiverem otimizadas o aproveitamento do glicerol torna-se determinante na viabilização do biodiesel.

2.3. Pilhas a Combustível

2.3.1. Princípios básicos

Poucas tecnologias de produção (conversão) de energia possuem o conjunto de benefícios que a célula a combustível oferece, entre eles: baixas emissões de poluentes do tipo COx, NOx e aromáticos; possibilidade de produção de energia estacionária; alta qualidade e confiabilidade da energia produzida; flexibilidade com relação ao combustível utilizado; sistema seguro, modular, escalar e flexível etc (DE FLORIO, 2004; FUEL CELL 2000, 2009). Conseqüentemente, células a combustível são atualmente vistas como um dos sistemas de produção de energia mais promissores (MINH, 1993; AMADO, 2007).

Célula a combustível é um sistema eletroquímico que faz a conversão direta da energia química de um combustível em energia elétrica, sem a necessidade de passar por etapas de perda de calor como em um sistema de combustão interna, isto é, sem passar pelo ciclo termodinâmico (Carnot). Assim, é uma forma altamente eficiente de geração de eletricidade (80% de eficiência) (MINH, 1993; AMADO, 2007; SUN, 2007).

À princípio, uma célula a combustível opera como uma bateria, mas que não para de gerar corrente elétrica se a alimentação externa de combustível for contínua e não requer recarga. Em outras palavras, é uma bateria na qual os dois eletrodos não são consumidos durante a descarga, mas agem simplesmente como locais para a reação entre combustível e oxidante (DE FLORIO, 2004; FUEL CELL 2000, 2009).

De maneira geral, toda célula a combustível é constituída de quatro unidades: o eletrólito, eletrodo exposto ao oxigênio ou ao ar (oxidante), o eletrodo exposto ao combustível (redutor), e o interconector (FUEL CELL 2000, 2009; DE FLORIO, 2004). Os combustíveis mais utilizados são hidrogênio e outras substâncias tais como hidrocarbonetos, metanol, etanol, polióis etc. (AGRELL, 2002; CORTRIGHT, 2002; SHABAKER, 2004).

Existem vários tipos de pilhas a combustível, que são classificadas de acordo com o eletrólito empregado, como, por exemplo, a AFC (*Alkaline Fuel Cell*), a PEMFC (*Proton*

Exchange Membrane Fuel Cell), a PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*), a MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*), e a SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) (WENDT, 2002; ALDABÓ, 2004; AMADO, 2007; FUEL CELL 2000, 2009). A Tabela 2.1 resume as características gerais dos principais tipos citados anteriormente. Durante o desenvolvimento dessas células surgiram variedades, como: *PEMFC* (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*), DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*), MFC (*Microbial Fuel Cell*), a ZAFC (*Zinc Air Fuel Cell*) e a PCFC (*Protonic Ceramic Fuel Cell*).

Tabela 2.1. Características gerais dos diferentes tipos de Células a Combustível.

Tipos	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Membrana de troca protônica	Hidróxido de Potássio	Ácido Fosfórico em matriz fenólica	Carbonato Fundido em matriz de $LiAlO_2$	Fluoritas (Cerâmicas)
Eletrodos	Carbono	Metais de Transição	Carbono	Níquel e Óxido de Níquel	Perovskitas e Cermet
Espécie Condutora	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-} H^+
$T_{operação}$ (ºC)	40 – 80	65 - 220	205	650	600 -1000
Combustível	H_2	H_2	H_2	H_2, CO, C_nH_m	H_2, CO, C_nH_m
Eficiência	35 – 45%	45 – 60%	35 – 45%	45 – 60%	50 – 60%

No próximo tópico são apresentadas as características das células a combustível de óxido sólido.

2.3.2. Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

Dentre os tipos de células citadas anteriormente, aquelas de óxidos sólidos (SOFC) se destacam por apresentarem algumas vantagens em relação a outros tipos de pilhas. Por exemplo, são dispositivos inteiramente no estado sólido, permitindo a fabricação em camadas finas compactas; ausência de vazamentos de líquidos e corrosão; possibilitam o uso de reforma interna; não requerem metais preciosos como catalisadores; apresentam um alto valor de eficiência teórica de conversão e, tem a capacidade de co-produção de eletricidade e calor, cujo calor pode ser aproveitado por outros sistemas (ALDABÓ, 2004; SUN, 2007; AMADO, 2007).

Na Figura 2.1 abaixo é mostrado um esquema do funcionamento de uma SOFC (SUN, 2007).

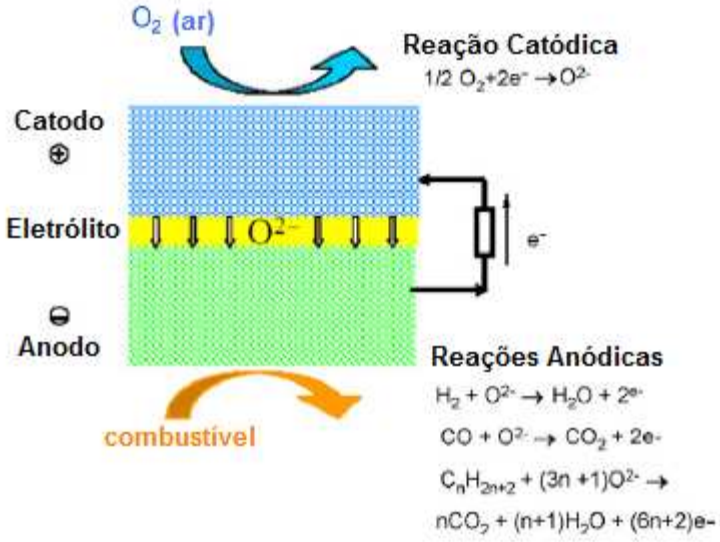


Figura 2.1. Diagrama esquemático de funcionamento de uma SOFC (adaptado de SUN *et al.*, 2007)

Inicialmente, no catodo, moléculas de O_2 presentes no ar são reduzidas a ânions oxigênio reagindo com elétrons vindos do anodo, como mostra a reação de meia cela abaixo:

$$O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^{2-} \quad (2.2)$$

Guiados pela diferença no potencial químico do oxigênio entre os compartimentos do combustível e do ar da célula, ânions oxigênio migram através do eletrólito por meio da migração de vacâncias de oxigênio até o anodo onde são consumidos pela oxidação do combustível de acordo com as seguintes possíveis reações de meia cela:

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \quad (2.3)$$

$$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^- \quad (2.4)$$

$$C_nH_{2n+2} + (3n+1)O^{2-} \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + (6n+2)e^- \quad (2.5)$$

A voltagem ideal (E_0) de uma célula eletroquímica sob condições de circuito aberto (*Open Circuit Voltage* - OCV) é calculada para ser 1,15V a 800ºC (SAEKI, 1993). Essa voltagem é estabelecida pela diferênça na pressão parcial de oxigênio (P_{O2}) no anodo (atmosfera de hidrogênio umidificado) e ar no catodo (GORTE, 2003; SUN, 2007), obtida pela equação de Nernst. Contudo, a voltagem resultante (V) sob condições de operação é freqüentemente menor do que E_0, dada por

$$V = E_0 - IR - \eta_c - \eta_a \quad (2.6)$$

onde I é a corrente gerada pela célula, R a resistência interna serial da célula, η_c e η_a são as perdas por polarização associadas ao catodo e ao anodo, respectivamente. Mais especificamente, o decréscimo da voltagem é causado por três principais tipos de perdas irreversíveis, perda devido à polarização por ativação, perda por queda ôhmica e perda devido à polarização por transporte de massa, como mostra o gráfico apresentado na Figura 2.2.

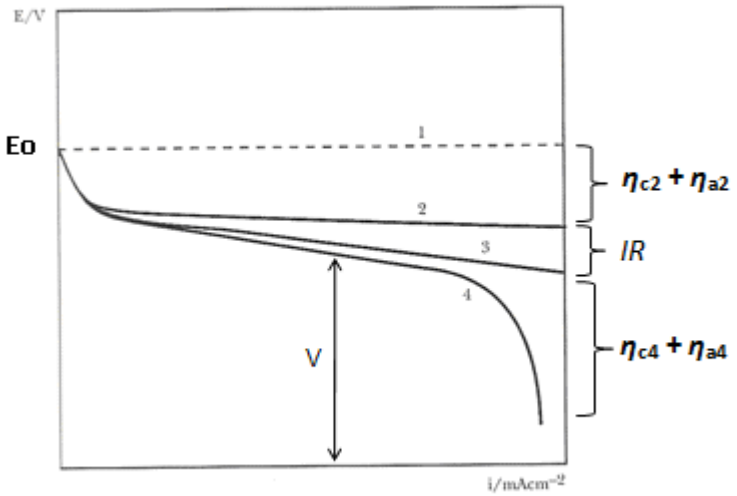


Figura 2.2. Relação de voltagem *versus* corrente e os vários tipos de polarização (adaptado de TICIANELLI *et al.*, 2005). Legenda. 1: potencial reversível da célula (E_o); 2: polarização por ativação dos eletrodos; 3: polarização por queda ôhmica (IR); 4: polarização por concentração; I: corrente gerada pela célula; R: resistência interna serial da célula; η_{c2} e η_{a2}: sobrepotenciais por ativação associados ao catodo e ao anodo, respectivamente; η_{c4} e η_{a4}: sobrepotenciais por concentração associados ao catodo e ao anodo, respectivamente; e V: voltagem resultante.

No caso de células a combustível de alta temperatura, as perdas relacionadas a ativação são usualmente menos significativas, diferente das perdas relacionadas ao transporte de massa que, normalmente, são determinantes (GORTE, 2003; SUN, 2007).

Por outro lado, estas perdas podem ser minimizadas pela otimização das propriedades dos materiais componentes da célula a combustível, como mostrado no próximo tópico.

2.4. As propriedades dos materiais suportes óxidos de cério, gadolínio e titânio

2.4.1. Óxido de Cério

O cério é um dos 15 elementos da classe dos lantanídeos, a família das Terras Raras. Assim como outros lantanídeos, o estado de oxidação mais estável deste elemento é o (III), apresentando propriedades semelhantes a outros íons lantanídeos com o mesmo estado, porém o de oxidação (IV) é também facilmente atingido. Dentre os compostos Ce^{4+}, o dióxido

de cério (CeO_2, também chamado de céria) é o mais estável na sua estrutura cúbica tipo fluorita (grupo espacial *Fm3m*) (Figura 2.3).

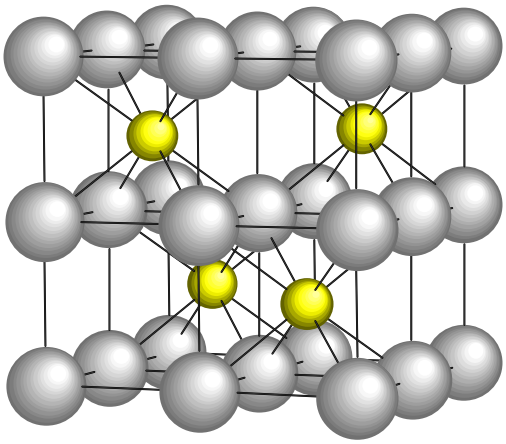


Figura 2.3. Estrutura do óxido de cério (fluorita); círculos cinzas: O^{2-}, circulo amarelo: Ce^{4+} (DOMINGUES, 2009).

O óxido de cério tem se destacado como componente em formulações catalíticas para oxidação de orgânicos, no tratamento de gases de exaustão de veículos automotores, na remoção de SO_x do fluído catalítico e em outras aplicações industriais (KASPAR, 2003) devido ao seu efeito promotor relacionado com a sua capacidade de armazenar oxigênio. Tal capacidade deve-se à facilidade na mudança no estado de oxidação, Ce^{+3}/Ce^{+4} (par redox). Além disso, aspectos como a propriedade de aumentar a dispersão dos metais e favorecer a formação de espécies de oxigênio altamente reativas na presença de outro metal de transição são interessantes para empregá-lo como catalisadores de oxidação e reforma de vários tipos de combustíveis (fósseis e renováveis) (ANEGGI, 2006).

O óxido de cério é um semicondutor que apresenta condução eletrônica do tipo *n* ou *p* quando é colocado sob uma atmosfera de baixa ou alta pressão parcial de oxigênio (P_{O2}) respectivamente (EGUCHI, 1997). Nas últimas décadas tem despertado interesse para aplicação como eletrólitos de SOFCs devido a sua maior condutividade iônica, com baixa energia de ativação, quando comparado a eletrólitos à base de zircônia (INABA, 1996), obtida através da modificação da sua estrutura com a introdução de impurezas adequadas. A sua condutividade iônica a 800ºC é comparável a do eletrólito de zircônia a 1000ºC sendo, portanto indicado para aplicação em IT-SOFC (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*).

O processo de modificação deste óxido consiste da sua substituição parcial por outros metais que lhe confere uma condução iônica superior aos demais condutores iônicos de estrutura fluorita e suprime a condução eletrônica. Os modificadores mais comumente empregados são os cátions aliovalentes [geralmente de valência (III)] de terras raras (Y, La, Sm, Gd, Pr etc) que substituem parcialmente o cério na estrutura cristalina da céria, gerando vacâncias de oxigênio que aumentam a condução iônica (Figura 2.4). A introdução do óxido de terras raras (Tr_2O_3) na estrutura cristalina do óxido de cério ocorre de acordo com a seguinte reação (Equação 2.7):

$$Tr_2O_3 \rightarrow 2\ Tr'_{Ce} + 3\ O^x_O + V^{\cdot\cdot}_O \qquad (2.7)$$

onde, de acordo com a notação de Kröger e Vink (ASKELAND, 2003), Tr'_{Ce} representa o íon Ce^{4+} substituído por um íon Tr^{3+}, O^x_O representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e $V^{\cdot\cdot}_O$ é a vacância de oxigênio duplamente ionizada.

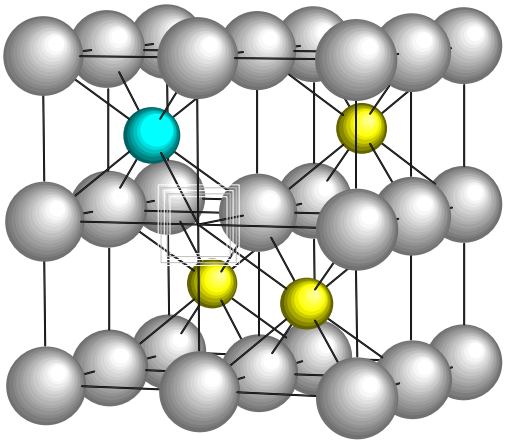


Figura 2.4. Estrutura tipo fluorita do óxido de cério com átomo substitucional e vacância de oxigênio: círculos cinzas, O^{2-}; circulo amarelo, Ce^{4+}; circulo verde, átomo trivalente subtitucional (Gd, Sm, Y etc); quadrado, vacância de oxigênio (DOMINGUES, 2009).

O óxido de cério apresenta grande solubilidade em especial para o óxido de samário (LI, 2004) e gadolínio (CHRISTIE, 1996), que leva ao aumento maior na condutividade iônica que quando dopado com outros metais. Entretanto, se por um lado é

interessante diminuir a condutividade eletrônica para empregá-lo como eletrólito (principalmente em SOFCs que operam com hidrogênio), por outro lado o seu emprego como eletrodo demanda modificações que possibilitem o aumento na condução eletrônica sem o prejuízo da iônica numa faixa maior de pressão parcial de oxigênio (MATSUI, 2005). A importância dessas duas condutividades podem ser notadas pelas reações anódicas mostradas na Figura 2.1. Cabe ressaltar que a condutividade eletrônica depende da pressão parcial de oxigênio (P_{O2}) e as SOFCs que operam com combustíveis que não o hidrogênio, fazem seus eletrodos experimentarem atmosferas não tão redutoras (P_{O2} relativamente alta) como quando operam com hidrogênio. Neste caso é preciso que as modificações garantam a condutividade eletrônica sob tais atmosferas.

Atualmente, o óxido de cério tem se destacado na área de SOFC por apresentar alta resistência a deposição de carbono e uma excelente atividade catalítica para oxidação de combustíveis orgânicos devido à transição reversível CeO_2-Ce_2O_3 o que sugere a possibilidade de uso direto de combustíveis hidrocarbonetos secos ao anodo (SUN, 2007 apud SUN, 2006).

2.4.2. Dióxido de Titânio

Dióxido de titânio é um semicondutor do tipo *n* bastante conhecido por apresentar diversas propriedades importantes, tais como alta constante dielétrica, alto índice de refração, alta estabilidade química, adequado *gap* de energia (3 eV) etc (MEI, 2003). Por isso, ele é aplicado principalmente como capacitor, suporte catalítico, sensor, fotocatalisador etc (ZACHARAKI, 2008).

Anatásio e rutilo são os formas mais importantes de TiO_2 encontradas na natureza, sendo que ambas são de sistema tetragonal (grupo espacial $P4_2/mnm$), diferentes no que tange o parâmetro de rede (PDF, 2003). Anatásio é a forma mais utilizada na preparação de suportes catalíticos devido a sua área superficial e atividade ser frequentemente maior do que a do rutilo (ZACHARAKI, 2008).

Quando adicionado a outros óxidos promove mudanças nas características superficiais (área superficial), morfologia estrutural (porosidade), estabilidade térmica e aumento da atividade catalítica (MOHAMED, 2004). Essas propriedades são importantes para associar às do óxido de cério e aplicar como eletrodo tipo reforma interna nas SOFCs.

2.4.3. Óxidos com estrutura tipo Pirocloro

Óxidos piroclóricos, com fórmula geral $Tr_2B_2O_7$ têm uma estrutura cúbica (S.G.: Fd3m) (PDF, 2003) onde metais como Sm, Eu e Gd ocupam o sítio tetraédrico e Tr, Ti, Zr e Sn ocupam o sítio B. Estes óxidos assumem a estrutura cristalina similar à fluorita (S.G.: Fm3m) podendo ser visualizada como uma fluorita (Tr_4O_8) com 1/8 dos sítios de oxigênio vacantes, causadas pelo aparecimento de uma desordem tipo Frenkel intrínseca na sub-rede aniônica que coloca alguns átomos de oxigênio em sítios normalmente desocupados. Como conseqüência, são geradas vacâncias aniônicas, responsáveis pela condutividade iônica. O fato da estrutura pirocloro ser derivada de uma estrutura fluorita deficiente de oxigênio sugere, que uma transição do tipo ordem-desordem, pode conduzir a alta condutividade iônica. A estabilidade do ordenamento catiônico é determinada pela razão r_{Tr}/r_B dos raios iônicos dos cátions Tr e B. Quanto menor for esta razão, menor a temperatura de transição ordem-desordem (DE FLORIO, 2004). Por exemplo, a solução sólida de $Gd_2(Ti_{1-x}Zr_x)O_6O'$ com $x > 0,4$ é um condutor iônico que apresenta temperatura de transição ordem-desordem em torno de 1000ºC. Entretanto, o valor da condutividade a esta temperatura ($\sim 10^{-2}$ $S.cm^{-1}$) não é competitivo com o de outros condutores de íons oxigênio (MORENO, 2006).

Cerâmicas com estrutura pirocloro apresentam uma grande variedade de propriedades físicas e químicas: condutividade iônica-eletrônica, atividade catalítica e outros como, comportamento piezoelétrico, eletro-óptico e ferromagnetismo, dependendo da composição dos aditivos e da pressão parcial de oxigênio (MORENO, 2006).

2.5. Materiais usados nas SOFC

Apesar dos esforços dispensados no desenvolvimento de materiais para as SOFCs, elas ainda requerem temperaturas de operação acima de 800^{o}C para se obter adequada condutividade iônica no eletrólito. Isto dificulta na escolha dos materiais componentes pois devem possuir propriedades térmicas compatíveis e suficiente estabilidade química e mecânica na temperatura em questão. Por isso, os materiais para confecção ainda se limitam a cerâmicas especiais condutoras de íons óxido (ALDABÓ, 2004; AMADO, 2007).

Como dito anteriormente, toda célula a combustível é constituída de quatro unidades: o eletrólito, o anodo, o catodo e o interconector.

No catodo, o material mais comum é o LaMnO3 dopado com Sr (LSM). Além deste, existem também outros, como o $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$, o $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, e o $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$, que são condutores mistos iônico-eletrônicos. Os materiais catódicos ideais devem dissociar facilmente a molécula de O_2, ter alta condutividade iônica e eletrônica, ter um coeficiente de expansão térmica compatível com o do eletrólito e ser poroso (PLONCZAK, 2008).

O eletrólito, diferentemente do catodo, deve ser denso para separar o ar do combustível, ser um isolante elétrico para evitar auto-descarga e, principalmente, deve possuir alta condutividade iônica para permitir fácil migração de íons oxigênio. No entanto, esta alta mobilidade iônica só é encontrada em óxidos com estruturas cristalinas especificas (GOODENOUGH, 2003; MUCCILLO, 2008). As principais são:

- fluorita [$Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ e $Ce_{1-x}Tr_xO_{2-\delta}$, com terras raras (Tr) como Sm e Gd, e δ-Bi_2O_3];
- pirocloro [$Tr_2B_2O_7$, com metal de terra rara (Tr) como Gd, Nb e Tb, e B, cátion como Sn, Ti e Zr];
- Aurivillius ($BMVO_x$, com B de cátion como Bi e M, cátion como Cu, Ti);
- perovskita (ABO_3, com A de cátions como Ca, La e Sr, e B, cátions como Ti, Al, Ga e Mg)

O material mais comumente usado como eletrólito é a $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ (zircônia estabilizada com ítria - YSZ), embora alguns outros óxidos como, $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (GDC) e $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ (LSGM), também sejam estudados para utilização em SOFCs por exibirem maior condutividade iônica. Além destas, outra propriedade bastante relevante na escolha do material eletrólito é sua capacidade de manter as propriedades citadas anteriormente sob uma ampla faixa de P_{O2}, posto que, nas SOFCs, a pressão parcial de O_2 varia de ~1 atm no catodo a ~10^{-20} atm ou menor no anodo. A YSZ continua sendo o material usado por que é estável sob a faixa de P_{O2} citado, tem razoável dureza mecânica e é de baixo custo. Considerando ainda que a temperatura de operação das SOFCs é determinada pela condutividade iônica do eletrólito, constata-se uma tendência para o uso de eletrólitos estruturalmente finos suportados sobre eletrodos (DE FLORIO, 2004; GORTE, 2003).

O anodo, por sua vez, não somente atua transferindo carga aos interconectores (condutor eletrônico), mas também, funciona como sítio para a oxidação eletroquímica do combustível. Para tanto, as propriedades catalíticas do anodo para a reação de oxidação do combustível tornam-se fundamentais. Além destas, os materiais do anodo devem ser compatíveis (quimicamente e termomecanicamente) com outros componentes (eletrólito e interconector); devem possuir porosidade suficiente para difusão de gases combustíveis, vapor de água, CO_2 e possíveis produtos secundários e, serem condutores de íons oxigênios (DE FLORIO, 2004; GORTE, 2003).

Não obstante, é bem conhecido na literatura que as reações eletroquímicas anódicas ocorrem preferencialmente na fronteira de fase tripla, mais conhecida como TPB (*Three-Phase Boundary* - TPB), a qual é definida como a região de interface entre a fase óxida condutora de íons de oxigênio (eletrólito e/ou suporte cerâmico anódico), a fase metálica condutora eletrônica e a fase gasosa (combustível, produtos e subprodutos) (SUN, 2007). Uma ilustração desta região é mostrada na Figura 2.5.

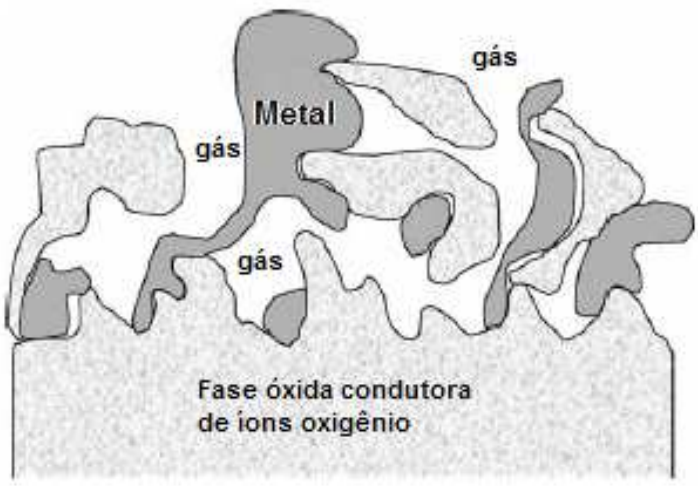


Figura 2.5. Esquema da fronteira trifásica presente na interface anodo Ni/YSZ/eletrólito YSZ (adaptado de GORTE *et al.*, 2003).

Caso haja uma falta de conectividade em qualquer uma das três fases a reação eletroquímica não ocorre. Por exemplo, se íons do eletrólito não atingirem um determinado sítio de reação, ou, se as moléculas combustíveis da fase gasosa não o atingirem, ou se elétrons não forem removidos deste sítio, então aquele sítio pode não contribuir para o

funcionamento da célula. Como se pode perceber, o desempenho de uma SOFC depende consideravelmente da micro/nano estrutura da região TPB do anodo (DE FLORIO, 2004; GORTE, 2003; SUN, 2007).

Em relação aos tipos de materiais anódicos, compósitos cerâmica-metal (usualmente chamado de "*cermet*") têm sido comumente utilizados. Em termos microestruturais, o compósito deve ter uma dispersão homogênea de partículas finas das fases, especialmente do metal, com alta superfície específica e alta porosidade (~40vol.%), para permitir a difusão do gás combustível e evitar as polarizações por concentração, e também para estender a fronteira de fase tripla. De maneira geral, o metal possui duas funções principais: (a) conduzir os elétrons produzidos na reação de oxidação do combustível; e (b) catalisar a reação de oxidação do combustível. Já o suporte cerâmico possui três funções principais: (a) evitar a sinterização das partículas metálicas durante a operação da célula a combustível; (b) minimizar a diferença dos coeficientes de expansão térmica metal/eletrólito e (c) conduzir íons oxigênio vindo do eletrólito (DE FLORIO, 2004 apud MINH, 1993).

Entre os materiais mais estudados, tem-se o compósito Ni/YSZ que já apresentou consideravel densidade de potência, 1,8 mW/cm^2 a 800ºC (FLORIO, 2004 apud KIN, 1999). O Ni é preferido porque além do baixo custo possui boas propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas (MINH, 1993; LEE, 2003). No entanto, compósitos à base de Ni apresentam problemas relacionados à baixa tolerância ao enxofre, à ocorrência de degradação após longos períodos de operação, baixa compatibilidade do coeficiente de expansão térmica com o do eletrólito devido à alta concentração da fase metálica e, principalmente, à deposição de carbono na superfície do metal, quando do uso de hidrocarbonetos como combustível, que pode levar a destruição do anodo (DE FLORIO, 2004 apud DEES, 1987). Uma opção para isso é garantir a reforma completa do combustível, principalmente em temperaturas intermediárias, adicionando-se excesso de vapor d'água. No entanto, esta adição de vapor d'água no anodo pode comprometer o desempenho por causa da oxidação do Ni e também um aumento do custo da célula a combustível (TAO, 2003).

Alternativamente, estudos mostram que anodos de Cu/YSZ apresentam menor seletividade para a deposição de carbono do que anodos de Ni/ YSZ. Além disso, o cobre é melhor condutor eletrônico, o que o torna um forte candidato para a substituição do níquel no compósito de YSZ. Contudo, o cobre também apresenta alguns inconvenientes, como baixa atividade catalítica para a oxidação de combustíveis hidrocarbonetos e baixos pontos de fusão do CuO e Cu que acabam limitando a operação da célula a combustível a temperaturas intermediárias (DE FLORIO, 2004; SUN, 2007).

Uma saída para melhorar a estabilidade e a atividade dos anodos baseados em Cu é ligá-lo com um segundo metal que tenha maior atividade catalítica, por exemplo, Ni e Co. Os resultados sugerem que anodos bimetálicos, do tipo CuNi/ YSZ e CuCo/ YSZ, possuem melhor atividade catalítica e menor resistência à deposição de carbono quando comparado aos anodos monometálicos (SUN, 2007 apud LEE, 2004). Outros autores estudaram anodos trimetálicos $Fe_xCo_{0.5-x}Ni_{0.5}$ suportados em $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC), observando também melhoras significativas no desempenho eletroquímico quando comparados aos *cermets* tradicionais (XIE, 2006).

Outra possibilidade é encontrar materiais que unam várias propriedades de interesse para anodos das SOFCs. A utilização de óxidos de metais de transição que apresentam condutividade mista e atividade catalítica para as reações de interesse, isto é, óxidos condutores iônico/eletrônicos como catalisadores é uma dessas possibilidades. Os óxidos de metais de transição podem assumir diferentes estados de oxidação que podem induzir o transporte eletrônico e, normalmente, aumentar a atividade catalítica. A busca por esta classe de materiais é tema de vários estudos, contudo, os mesmos não apresentam valores suficientes de condutividade eletrônica em atmosferas redutoras para uso em célula a combustível de alto desempenho (IRVINE, 1997). Atualmente, os materiais mais importantes são: fluoritas, perovskitas, bronze tungstênios e pirocloros (SUN, 2007; MUCCILLO, 2008).

Os materiais tipo perovskita possuem fórmula geral ABO_3 (com A: La, Sr, Ca, Pb etc, e B: Ti, Cr, Ni, Fe, Co, Zr etc.) e possuem estrutura cúbica. Por exemplo, $Sr_2Mg_{1-x}Mn_xMoO_{6-\delta}$ apresenta boa atividade catalítica para a eletro-oxidação de metano em temperaturas de 600ºC a 1000ºC, alta tolerância ao enxofre, bom desempenho por longos períodos de operação com um máximo de densidade de energia de 438mW.cm^{-2} na composição de $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ a 800ºC (combustível: metano seco), alta condutividade eletrônica, estabilidade em atmosfera redutora etc (HUANG, 2006). O $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,97}V_{0,03}O_3$ apresenta estabilidade por longos períodos de tempo e não é suscetível a deposição de carbono, embora apresente baixa atividade catalítica para a reforma a vapor de CH_4 a 800ºC (VERNOUX, 2000); $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$ apresenta boa performance eletroquímica para oxidação de metano (0,5 W.cm^{-2}) e hidrogênio (0,2 W.cm^{-2}) a 950ºC tanto em atmosfera redutora como mais oxidante (RUIZ-MORALES, 2006); $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ apresenta atividade catalítica para a eletro-oxidação de metano comparável a YSZ e nenhuma deposição de carbono para reforma de metano, mesmo quando a razão vapor/metano é menor do que 1 (SAUVET, 2004). O compósito $Ni/La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,8}Mn_{0,2}O_{3-\delta}/Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ apresenta performance eletroquímica para oxidação de hidrogênio e metano comparável ao da

$Ni/Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$, baixa deposição de carbono, boa estabilidade redox etc (SUN, 2007 apud LIU, 2002); $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ impregnado/$La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ apresenta menor polarização eletródica e maior atividade catalítica para a eletro-oxidação do metano a 800ºC do que o $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ e YSZ/$La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ (SUN, 2007 apud JIANG, 2006); $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}/La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_3$ apresenta boa estabilidade química a 800ºC para eletro-oxidação de metano, baixa deposição de carbono etc (SIN, 2005); $La_{0,4}Sr_{0,5}Ti_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$ apresenta alta estabilidade (baixa reatividade com YSZ) e coeficiente de expansão térmica de $\sim 10^{-5}$ K^{-1} comparável ao da YSZ (FAGG, 2001); $Sr_{0,86}Y_{0,08}TiO_{3-\delta}$ apresenta alta condutividade elétrica, de 82 $S.cm^{-1}$ a 800ºC sob P_{O2} de 10^{-19}atm, densidade de energia de 58mW.cm^{-2} a 900ºC, boa estabilidade redox, alta estabilidade estrutural sobre uma ampla faixa de temperatura (até 1400ºC) e P_{O2} (1-10.$^{-20}$ atm), estrutura e coeficiente de expansão térmica compatíveis com os da YSZ etc (HUI, 2002); e $La_4Sr_8Ti_{11}Mn_{0.5}Ga_{0,5}O_{37,5}$ apresenta boa estabilidade redox, alta densidade de energia, 0,35W.cm^{-2} a 950ºC usando metano como combustível etc (RUIZ-MORALES, 2006). Recentemente, foi anunciada a obtenção da perovskita de $La_{0.75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$, que tem um desempenho eletroquímico comparável ao compósito Ni/YSZ. Este óxido apresenta boa compatibilidade de expansão térmica com a YSZ, boa estabilidade em ciclo de oxidação/redução, boa atividade catalítica para a oxidação direta do metano em altas temperaturas e em baixa quantidade de vapor de água (baixa deposição de carbono). Entretanto, apresenta baixa condutividade eletrônica, instabilidade em atmosfera redutora, baixa tolerância ao enxofre, baixa performance para longos períodos de operação etc (TAO, 2003).

Os materiais tipo bronze tungstênio possuem fórmula geral $A_2BM_5O_{15}$ (onde M: Mg, Nb, Ta, Mo, W, In etc e A ou B= Ba, Na etc) e possuem estrutura cristalina tetragonal ou ortorrômbica. Na literatura encontram-se poucos trabalhos sobre este tipo de material. Alguns bons resultados são encontrados para o material $(Ba/Sr/Ca/La)_{0.6}M_xNb_{1-x}O_{3-\delta}$ (com M: Mg e In) que apresentaram boas características condutoras e estabilidade sob atmosfera redutora (SLATER, 1999). O material, $Sr_{0.2}Ba_{0.4}Ti_{0.2}Nb_{0.8}O_3$, exibe razoável condutividade eletrônica, 10 $S.cm^{-1}$, a P_{O2} na faixa de 10^{-20} atm e a 930ºC (KAISER, 2000).

Outra classe de material estudada atualmente é a de estrutura pirocloro, com fórmula geral $A_2B_2O_7$ (onde A: Gd, Ca, Pr e B: Ti, Mo, Zr, Mn, Ce, Sn, In). Eles possuem estrutura cúbica derivada da fluorita (vide Tópico 2.4.3). Os mais conhecidos são o $(Gd_{0,98}Ca_{0,02})_2Ti_2O_7$, que apresenta condutividade iônica de 10^{-2} $S.cm^{-1}$ a 1000ºC, comparável a da YSZ (SUN, 2007 apud KRAMER, 1994). O $Gd_2(Ti_{0,3}Mo_{0,7})_2O_7$, que apesar de apresentar alta condutividade elétrica, de 70 $S.cm^{-1}$ a P_{O2} de 10^{-20}atm, a estrutura é estável somente em

certas condições de pressão parcial em altas temperaturas (PORAT, 1997). É também mais indicado para anodo em SOFCs baseadas em eletrólitos de YSZ (SUN, 2007). Outros materiais como $Pr_2Zr_2O_{7\pm\delta}$ modificado com Mn e Ce no sítio da zircônia e $Pr_2Sn_2O_{7\pm\delta}$ modificado com In no sítio do Sn apresentam condutividade mista. Koutcheiko e colaboradores (KOUTCHEIKO, 2005) estudaram o compósito de CeO_2-$Sm_{0,5}Ti_{0,5}O_{1,75}$ e investigaram o efeito do $Sm_2Ti_2O_7$ na atividade catalítica (reforma de metano) e condutividade do compósito. Obtiveram um aumento significativo na condutividade iônica (cerca de 20 vezes em relação ao do óxido de cério) e o atribuíram à melhora ao transporte da região intergranular rica em titanato. Observaram também uma diminuição na energia de ativação aparente (de 1,86eV para 1,05eV) e no coeficiente de expansão térmica. Houve também um aumento na atividade catalítica para a reforma do metano (aumento na conversão de metano em cerca de 2,5 vezes) comparado com a céria pura.

Uma das classes de materiais mais estudadas atualmente é aquela com estrutura cúbica tipo fluorita (ver Fig. 2.4), A_xB_y, onde x e/ou y≠1, sendo que os compostos mais comuns possuem a estrutura AB_2. Entre os materiais de estrutura fluorita mais estudados em SOFC estão a céria dopada ($Ce_{1-x}Tr_xO_{2-\delta}$, com Tr: Sm e Gd), a zircônia dopada ($Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ - YSZ) e o δ-Bi_2O_3.

No estágio atual, os condutores mistos à base de céria dopada são uma classe de materiais de grande potencial para anodo de célula a combustível de óxido sólido, principalmente por possibilitar a diminuição da temperatura de operação do sistema (DE FLORIO 2004; SUN, 2007; MUCCILLO, 2008). Por exemplo, a adição de CeO_2 ao tradicional Cu/YSZ melhorou significantemente a performance da célula para a oxidação de combustíveis hidrocarbônicos, sugerindo que CeO_2 atua diretamente na reação de oxidação do hidrocarboneto devido a sua capacidade de armazenamento de oxigênio. A condução mista na sua forma reduzida permite a transferência dos íons oxigênio do eletrólito para a superfície catalítica e a transferência de carga no contorno de fase tripla (GORTE, 2003; DE FLORIO, 2003; SUN, 2007).

Ramirez-Cabrera *et al.* (RAMIREZ-CABRERA, 2000) e Marina *et al.* (MARINA, 1999) estudaram céria dopada com gadolínia, $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, como material anódico a uma temperatura de operação de 900ºC. Alimentou com gás contendo 5% de CH_4 e razão vapor/metano entre 0 e 5,5. Os resultados revelaram que este material é resistente a deposição de carbono, mas que a taxa de reação foi controlada pela baixa adsorção de metano.

Paralelamente, um método já classicamente estabelecido para catalisar as reações de reforma de hidrocarbonetos é a adição de Ni, Cu, Co e/ou alguns metais nobres, tais como,

Pt, Rh, Pd e Ru, nas formulações dos catalisadores devido a sua capacidade de quebrar a ligação C-H mais facilmente, especialmente no caso do Ru (SAEKI, 1994). Com relação a isso, observa-se na literatura uma tendência de se trabalhar com compósitos do tipo metal/cerâmica onde cada material possui múltiplas funções, a saber, compósitos nos quais a atividade catalítica para a oxidação do combustível e sub-produtos e a condução eletrônica são funções tanto do metal quanto da cerâmica, ficando a condução iônica como função exclusiva da cerâmica.

Hibino *et al.* (HIBINO, 2003) estudaram um material anódico de $RuNi/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ para operação direta com hidrocarbonetos, como metano, etano e propano, a uma temperatura de operação de 600ºC. Eles afirmaram que a função do catalisador Ru na reação do anodo foi promover as reações de reforma de hidrocarbonetos não reagidos com vapor e CO_2 produzidos, o que evitou a interferência da difusão do vapor e do CO_2. A densidade de energia máxima alcançada foi de $750mWcm^{-2}$ com metano seco, o qual foi comparável com a densidade de energia máxima de $769mWcm^{-2}$ operando com H_2/2,9% H_2O em volume.

Zhan *et al.* (ZHAN, 2005) apresentaram uma nova SOFC que combina uma camada de catalisador Ru/CeO_2 sobre um anodo convencional de YSZ. Eles observaram que a reforma interna de iso-octano ocorreu sem a deposição de carbono, além de produzir uma densidade máxima de energia de $\sim 0,35W.cm^{-2}$ à 570ºC, valor este comparável aos sistemas que operam com H_2. No entanto, uma das desvantagens desta camada catalítica foi a redução da taxa na qual o combustível pode difundir no anodo, o que diminui a densidade de energia da célula.

Sun *et al.* (SUN, 2006) aprimoraram a estrutura das células a combustível pelo uso de microesferas de CeO_2 com mesoporos com formato flor (“flower-like”) como suporte catalítico. Eles mostraram que a performance da célula a combustível com camada catalítica de microesferas de Ru/CeO_2 é claramente melhorada produzindo um máximo de densidade de energia maiores que $0,654W.cm^{-2}$ à 600ºC. Análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) mostrou que as características cinéticas das reações do anodo com a camada catalítica de microesferas mesoporosas de Ru/CeO_2 foi significativamente melhorada.

Faro *et al.* (FARO, 2007) investigaram um eletro-catalisador Ru/CGO (céria dopada com gadolínia) tanto para a oxidação direta como para a reforma interna de propano. Eles encontraram valores de densidades de energia eletroquímicas comparáveis para ambos os processos à 700ºC e nenhuma deposição de carbono a 750ºC. No entanto, o desempenho eletroquímico foi significativamente afetado pela resistência de polarização, a qual foi quatro

vezes maior do que aquela observada para a SOFC alimentada com hidrogênio. Por outro lado, testes de reforma externa a vapor com Ru/CGO mostraram uma conversão de C_3H_8 a gás de síntese de aproximadamente 90% a 800ºC.

Hibino *et al.* (SUN, 2007 apud HIBINO, 2002) estudaram a oxidação eletrocatalítica do metano sobre o anodo (0-10% em peso de Pd e 30% em peso de Ni suportado em $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$) em uma SOFC alimentada com uma mistura de metano e ar entre 450ºC e 550ºC. Eles encontraram que a adição de pequenas quantidades de Pd ao anodo promove significativamente a oxidação do metano pelo oxigênio para formar hidrogênio e monóxido de carbono, o qual resultou numa força eletromotriz de 900mV (da célula) e resistências de polarização do anodo extremamente pequenas. A 550ºC, o pico de densidade de energia encontrado foi de 664mWcm^{-2} sobre um eletrólito espesso de 0,15mm de SDC (céria dopada com samária).

Ahn *et al.* (SUN, 2007 apud AHN, 2005) examinaram as propriedades do anodo no compósito, $Cu/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$, e encontraram que há uma melhora na estabilidade térmica do anodo. Atribuiram o fato à melhor redutibilidade da solução sólida comparada com a céria pura.

Wisniewski *et al.* (WISNIEWSKI, 2005) testaram o sistema $Ir/Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-x}$ para a reforma de CH_4 a CO_2 a 600-800ºC, com razão CH_4/CO_2 entre 2 e 0,66. Eles encontraram que o catalisador mostrou melhor estabilidade até 20 horas de operação e não foi observada formação de carbono exceto em condições severas de CH_4/CO_2=2 a 800ºC.

Ye *et al.* (YE, 2007) investigaram o desempenho anódico do compósito Cu-CeO_2-ScSZ (*Scandia stabilized zircônia*) para viabilizar uma SOFC operando com etanol. Eles encontraram que a composição do anodo com 21,5% em massa de Cu e 8,5% em massa de CeO_2 sobre ScSZ mostrou a melhor performance. Durante 50h de operação sob vapor de etanol a 800ºC, a célula sustentou-se com uma potência de 210mWcm^{-2} e não se observou deposição de carbono na superfície do anodo. Porém, o mecanismo de oxidação de etanol ainda não é conhecido.

Para extender a região onde reações eletroquímicas podem ocorrer, a introdução de óxidos de metais de transição em soluções sólidas de zircônia, por exemplo TiO_2, para uso como material anódico é uma estratégia promissora. Tais materiais mostram razoáveis atividades eletroquímicas que são comparáveis ao da céria dopada com 40% de Gd (SUN, 2007).

Tao *et al.* (TAO, 2002) encontraram que TiO_2 pode ser dissolvido em até 18% em mol nos sistemas ternários do tipo Y_2O_3-ZrO_2-TiO_2 e Sc_2O_3-ZrO_2-TiO_2 e 20% em mol em

sistemas quaternários do tipo Sc_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2-TiO_2. A condutividade iônica do sistema de óxidos está relacionada com a concentração de vacâncias de oxigênio e tamanho dos íons dopantes e condutividade eletrônica, ao parâmetro de rede, ordenamento da subrede, como também ao grau de substituição pelo Ti. Parâmetros de rede menores são benéficos para o salto (excitação) de elétrons, resultando em maior condutividade eletrônica. Eles encontraram que a introdução de escândio no sistema Y_2O_3-ZrO_2-TiO_2 tem melhorado significantemente ambas as condutividades eletrônica e iônica. A maior condutividade iônica (10^{-2} Scm^{-1} a 900ºC) e condutividade eletrônica (0,14 Scm^{-1} a 900ºC) foram observadas para $Sc_{0.2}Zr_{0.62}Ti_{0.18}O_{1.9}$ e $Sc_{0.1}Y_{0.1}Zr_{0.6}Ti_{0.2}O_{1.9}$, respectivamente. Considerando os níveis requeridos de condutividade iônica e eletrônica ideais para materiais de anodo de SOFC, $Sc_{0.15}Y_{0.05}Zr_{0.62}Ti_{0.18}O_{1.9}$ é considerado um candidato promissor.

Kobayashi *et al.* (KOBAYASHI, 1997) investigaram as condutividades parciais de elétrons e buracos na YSZ dopada com 5% em mol de TiO_2. O resultado mostra que as condutividades parciais por buracos, σ_h, e elétrons, σ_e, foram proporcionais a $P_{O2}^{1/4}$ e $P_{O2}^{-1/4}$, respectivamente, exceto para σ_e em baixos regimes de P_{O2}. A condutividade parcial de elétrons (σ_e) foi maior do que naquele material não dopado.

Wang *et al.* (WANG, 2001) investigaram a performance de eletrodos constituídos de condutores mistos do tipo YSZ dopado Tb e Ti em células com eletrólito de filmes finos de YSZ. Eles encontraram que YSZ dopado com Tb e Ti aumenta a densidade de energia da célula de 15 para 50% a 800ºC.

Há poucos trabalhos que estudaram a influência do óxido de titânio (TiO_2) nas propriedades elétricas do óxido de cério dopado e não dopado. Capel *et al*. (CAPEL, 2002) estudaram as propriedades elétricas do condutor misto de céria-zircônia tetragonal policristalina contendo 5 e 10% em mol de TiO_2 (TiO_2-Ce-TZP) na faixa de temperatura de 300ºC a 900ºC. Observaram que a condutividade total (em ar) diminuiu em função do aumento da concentração de titânio e que a energia de ativação aumentou de 0,86eV (amostra sem titânio) para 1,03eV (amostra com 10%mol de titânio). Os autores atribuíram a redução da condutividade total à precipitação do titanato de zircônio (fase secundária).

Recentemente, Pikalova *et al.* (PIKALOVA, 2008) investigaram as propriedades elétricas do material $(1-x)Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta} + xTiO_2$, onde $0 \leq x \leq 0,06$. Eles encontraram que a introdução de TiO_2 diminui a temperatura de sinterização e a energia de ativação da condutividade elétrica. A maior condutividade foi observada para materiais com 2% em mol de titânio (6,2 x 10^{-2} S/cm, medido em ar) sendo que o material com a mesma composição, mas sem titânio, apresentou uma condutividade de $3,7x10^{-2}$ S/cm. Para composições acima de

3% em mol de titânio, a condutividade decresce. Os autores atribuíram o fato à precipitação de titanato de gadolínio (fase secundária).

Como observado, muitos são os tipos e configurações de materiais atualmente em estudo que buscam contemplar as diversas propriedades necessárias para aplicação como anodo de SOFC. A partir disso, nota-se uma clara necessidade de estudos fundamentais das reações catalíticas que ocorrem nos anodos das SOFCs, já que, nem mesmo a reação de oxidação do hidrogênio nos compósitos de Ni/YSZ é totalmente conhecida (ATKINSON, 2004). A compreensão dos mecanismos envolvidos nas reações de superfície que ocorrem nos contornos de fase tripla do anodo será importante para os futuros avanços nesta área.

2.6. As reações de reforma para a produção de H_2

Atualmente, grande parte dos esforços visa a obtenção de materiais para aplicar em SOFCs que operam em temperaturas intermediárias (IT-SOFC) e também para a oxidação direta de hidrocarbonetos como, metano, e álcoois como, metanol, etanol, polióis (AGRELL *et al*., 2002; CORTRIGHT *et al*., 2002 e SHABAKER *et al*., 2004).

A tecnologia para a produção de H_2 por reforma a vapor a partir de derivados de petróleo como nafta já existe, porém a produção em larga escala só será ambientalmente interessante quando o hidrogênio for produzido de fontes renováveis e seus derivados por conversão catalítica. Entretanto, a reforma dessas fontes depende da descoberta de novas gerações de catalisadores (heterogêneos, homogêneos ou enzimáticos) (HUBER, 2003).

Pesquisas atuais mostram que catalisadores heterogêneos a base de Cu e Ni suportados sobre γ-Al_2O_3 e modificados com KOH tem atividade adequada para a hidro-reforma de álcoois: catalisadores à base de Cu tem sido propostos para reforma de metanol, utilizando temperaturas na ordem de 200ºC a 300ºC, enquanto que Ni ou Rh têm sido usados para reforma de etanol a 600ºC e 300ºC, respectivamente (HUBER, 2003; FATSIKOSTAS, 2002; CAVALLARO, 2003). Encontram-se também na literatura estudos sobre a aplicação de Ni na reforma de celulose em temperaturas de 200ºC a 350ºC (SWAMI, 2006).

Dumesic *et al.* (CORTRIGHT, 2002; HUBER, 2003) mostraram que é possível gerar H_2 cataliticamente a partir de hidrocarbonetos derivados da biomassa, em fase aquosa, se apresentarem a estequiometria de C:O de 1:1. A reforma é realizada em temperaturas brandas (~230^{o}C) sendo necessário pressões maiores que 26 bar. A pressão favorece a formação de subprodutos indesejáveis, principalmente de alcanos, diminuindo a produção de

H_2 e CO_2. No estudo da cinética da reforma de etilenoglicol observaram que Pt e Pd mostram maiores atividades catalíticas; metais tais como Ni e Ru exibem boa atividade catalítica, mas induzem a formação de alcanos; já o Rh, Ir, Co, Cu, Ag, Au e Fe apresentam baixa atividade catalítica para reações de reforma.

Apesar da boa atividade catalítica, o alto custo e a limitada disponibilidade da Pt e Pd favorece o desenvolvimento de catalisadores mais baratos baseados em metais não nobres. Autores como Huber *et al.* (HUBER, 2003) testaram catalisadores heterogêneos de Ni, Sn e Al e mostraram que são ativos e seletivos para reforma em fase aquosa de etilenoglicol, glicerol e sorbitol. Em outros trabalhos realizados pelos mesmos autores, mostraram que estes sistemas catalíticos apresentam atividade, seletividade e estabilidade para a produção de H_2 comparáveis às do catalisador Pt/γ-Al_2O_3. Por exemplo, na reforma de glicerol, presente a 1% em massa na solução aquosa, sobre o catalisador de $Ni_{14}Sn$ observou-se a conversão para 66% em mol de H_2 no gás produzido a 498ºC, ou seja, uma seletividade de 81% em mol de H_2, enquanto que para a reforma do glicerol sobre catalisador de Pt/Al_2O_3 (3% em massa de Pt) conseguiu-se 65% em mol de H_2 a uma seletividade a H_2 de 75%, na mesma temperatura. Com relação a seletividade para a produção de alcanos na reforma sobre $Ni_{14}Sn$, foi de 13% em mol (metano), enquanto que em Pt/Al_2O_3 foi 19% (metano, etano e propano). O rendimento para produção de alcanos aumenta com a temperatura sendo que para Pt/Al_2O_3 o aumento foi maior. Um resultado importante está relacionado ao efeito da adição do Sn no catalisador de Ni. A presença do Sn na proporção de Ni:Sn de 14:1 diminuiu a seletividade para formação de alcanos, reduzindo-a de 44% para 9%, na reforma de etilenoglicol a 538ºC. Aumentou também a estabidade do catalisador sendo que a degradação da atividade de 25%, após 10h de reação, diminuiu para 15% (SHABAKER, 2002).

Dauenhaer *et al.* (DAUENHAUER, 2006) estudaram a hidro-reforma autotérmica de metanol, etilenoglicol e glicerol, em um intervalo de temperatura de 825ºC a 1055ºC, sobre catalisadores de metais nobres como Pt e Rh-CeO_2 suportado sobre γ-Al_2O_3 o qual foi previamente disperso na superfície de um monolito cerâmico inerte. Aqueles baseados em Rh-CeO_2/Al_2O_3 apresentaram melhor atividade para a reforma de glicerol com seletividade de 79% para H_2 a 862ºC. A formação de metano e outros alcanos foi praticamente nula e a adição de vapor suprimiu significativamente a formação de CO e aumentou significantemente a seletividade para o H_2. Além disso, o material apresentou boa resistência mecânica, ao contrário do Rh/Al_2O_3 sem o cério, que desintegrou após 10h horas de reforma.

Swami *et al.* (SWAMI, 2006) compararam a atividade do catalisador de Cu-Ni-Pd-K suportado sobre γ-Al_2O_3 para a hidro-reforma e reforma autotérmica de glucose, glicerol e água residuária. Na reforma do glicerol conseguiram rendimentos de produção de H_2 que variaram de 20% a 60% numa faixa de temperatura de 600ºC a 850ºC, respectivamente, sendo que os rendimentos para hidro-reforma foi 15% menor que da reforma autotérmica. Embora o rendimento tenha variado entre 20% e 60%, a variação da quantidade de hidrogênio foi de apenas 10% na mesma faixa de temperatura. Notou-se que a adição de O_2 leva a um decréscimo na formação de precursores de coque, aumentando a produção de H_2.

Zhang *et al.* (ZHANG, 2007) estudaram a reforma a vapor de glicerol e etanol sobre os catalisadores Ir/CeO_2, Co/CeO_2 e Ni/CeO_2 entre 250ºC e 550ºC. Eles observaram que os três materiais foram seletivos e ativos para a produção de H_2, sendo que o Ir/CeO_2 foi aquele que apresentou os melhores resultados. Para a reforma a vapor de etanol sobre Ir/CeO_2, foi observado a formação de acetaldeído, acetona, metano e monóxido de carbono em baixas temperaturas de reação (250ºC), mas que o CO foi convertido via reação de *shift* para CO_2. A 350ºC, etanol e seus intermediários como acetaldeído e acetona foram completamente convertidos em H_2, CO_2 e metano. No caso da reforma a vapor de glicerol, não se observou a desidrogenação a etileno e propileno na faixa de temperatura estudada. O catalisador Ir/CeO_2 mostrou a melhor atividade catalítica. A completa conversão de glicerol foi observada a 400ºC com uma seletividade de 85%. Observou-se também, que a concentração de metano quando catalisada por Ir/CeO_2 e Ni/CeO_2 diminuíram significantemente com o aumento da temperatura sugerindo que a reforma a vapor de metano ocorre simultaneamente. Os autores atribuem a melhor performance do catalisador Ir/CeO_2 às interações das partículas de Ir e CeO_2, além do processo redox CeO_2-Ce_2O_3 característico da ceria.

Adhikari *et al.* são os pesquisadores mais atuantes na reforma de glicerol. Em um dos trabalhos os autores fazem um estudo comparativo teórico-experimental da reforma a vapor de glicerol (ADHIKARI, 2007). O estudo prático ocorreu sobre o catalisador Ni/MgO em três diferentes temperaturas, 550ºC, 600ºC e 650ºC. O estudo teórico foi baseado na minimização da energia livre de Gibbs em função do número de moles de hidrogênio produzido variando-se a temperatura (327ºC a 727ºC), a razão água/glicerina (de 1:1 a 9:1) e a pressão (de 1 a 5 atm). Os resultados teóricos mostraram que altas temperaturas, baixas pressões e altos valores de razão de fluxo favorecem a produção de hidrogênio. O estudo revela ainda que as melhores condições para a produção de hidrogênio são temperaturas maiores do que 627ºC, razão molar água/glicerina de 9/1 e pressão de 1 atm. Sob estas condições a produção de metano é minimizada e a deposição de carbono é

termodinamicamente inibida. A maior produção de hidrogênio em mol é 6 por mol de glicerol, contra um valor máximo estequiométrico de 7. Outro ponto importante citado pelos autores, é que este comportamento é bastante semelhante ao da reforma a vapor de metanol e etanol. Por outro lado, apesar dos resultados experimentais serem interessantes para a reforma de glicerol e seguirem tendências parecidas com aquelas do estudo teórico, são ainda distantes daqueles previstos para condições de equilíbrio, indicando que o desenvolvimento do catalisador é de fundamental importância.

Em outro trabalho, Adhikari *et al.* (ADHIKARI, 2007) estudaram a reforma a vapor de glicerina em temperaturas entre 600ºC e 900ºC e sobre 14 catalisadores diferentes: Al_2O_3; Rh/Al_2O_3; Pt/Al_2O_3; Pd/Al_2O_3; Ir/Al_2O_3; Ru/Al_2O_3; Ni/Al_2O_3; CeO_2/Al_2O_3; $Rh/CeO_2/Al_2O_3$; $Pt/CeO_2/Al_2O_3$; $Pd/CeO_2/Al_2O_3$; $Ir/CeO_2/Al_2O_3$; $Ru/CeO_2/Al_2O_3$; e $Ni/CeO_2/Al_2O_3$. Sob as condições investigadas, os melhores catalisadores em termos da seletividade para a produção de H_2 e conversão de glicerina foram Ni/Al_2O_3 e $Rh/CeO_2/Al_2O_3$. Para o Ni/Al_2O_3 obteve-se uma seletividade para a produção de H_2 de 80% e para o $Rh/CeO_2/Al_2O_3$ uma seletividade de 71%, ambos numa razão de água/glicerina de 9:1, a 900ºC e um fluxo de 0,15 mL/min glicerina. Para os catalisadores suportados sobre Al_2O_3 a seletividade para produção de H_2 a 900ºC seguiu a seguinte ordem: Ni > Ir > Ru > Pt > Rh, Pd. Por outro lado, as melhores conversões foram conseguidas para os materiais: Ni/Al_2O_3 (82%), Pd/Al_2O_3 (67%), e Ru/Al_2O_3 (51%), a 900ºC, 800ºC e 700ºC, respectivamente. A 900ºC obteve-se a seguinte ordem de conversão: Ni > Ir > Pd > Rh > Pt > Ru. Para os materiais baseados em CeO_2/Al_2O_3, a ordem de seletividade para a produção de H_2 em função da temperatura foi: Pd > Rh > Ni, a 900ºC, 800ºC e 700ºC, respectivamente. De acordo com os autores, a adição de CeO_2 a alumina levou a uma maior seletividade para a produção de H_2 para todos os metais. Porém, no caso da conversão da glicerina obtiveram-se resultados diversos. A 900ºC e a 800ºC todos os catalisadores mostraram maiores conversões na presença de CeO_2. A 700ºC, a conversão do suporte CeO_2/Al_2O_3 sem os metais foi maior do que aqueles contendo metais como Pt, Rh e Ru. De maneira geral, a adição de CeO_2 mostrou ser positiva para seletividade e conversão de glicerina. Os autores levantam a possibilidade deste fato estar relacionado com efeito promotor do CeO_2 e também por ele próprio participar do processo de reforma a vapor.

Slinn *et al.* (SLINN, 2008) estudaram a reforma a vapor de glicerol e o sub-produto da produção de biodiesel sobre catalisadores de Pt/Al_2O_3. Diferentemente de outros trabalhos da literatura, neste, os autores utilizaram uma célula a combustível de óxido sólido para os testes de degradação do catalisador causados pela deposição de carbono. Os resultados

mostraram que, para ambos os casos, a performance da SOFC foi irreversivelmente degrada em razões de fluxo acima de 0,20 mol/min.kg_{cat} e razões vapor/carbono menores do que 0,5, indicando alta deposição de carbono. Observa-se também que, em altas temperaturas, rendimentos de até 100% podem ser obtidos com seletividades para a produção de H_2 de 70% para ambos os casos: reforma de glicerol e reforma de sub-produtos do biodiesel. As condições ótimas para a reforma de glicerol e sub-produto de biodiesel foi a 880ºC (temperatura máxima estudada), a 0,12 mol/min.Kg_{cat} e a 2,5 de razão vapor/carbono. Os autores analisaram também, a reforma a vapor de glicerol em função do tempo de operação, observando uma deposição de carbono de 0,4% depois de 30h. A reforma dos sub-produtos de biodiesel foram significativamente piores, com menor rendimento (70% do rendimento da reforma do glicerol puro) e maior deposição de carbono (2%). De acordo com os autores, estes resultados se deve a presença de gorduras e ácidos de cadeias longas (C18), difíceis de reformar e que levam mais facilmente a deposição de carbono. Contudo, de acordo com os autores, sob as condições ótimas encontradas neste trabalho, uma SOFC pode operar com glicerol reformado por um período considerávelmente longo o que indica que o reformado (H_2) é de boa qualidade e também compatível com turbinas a gás ou equipamentos de geração conduzidos por motor . Além disso, os autores afirmam que a reforma a vapor é uma alternativa viável para o sub-produto do biodiesel convertendo-o em energia comerciável.

Portanto, no geral, nota-se que: (i) catalisadores não nobres requer pressão, para obter atividade e conversão significativa de hidrocarbonetos oxigenados (HCOs) em hidrogênio, e temperaturas entre 200^{o}C e 600^{o}C que varia dependendo do catalisador e HCO; (ii) a reforma em temperaturas altas (>800^{o}C) melhora o rendimento para hidrogênio e CO mas requer metais nobres como fase ativa; (iii) a introdução de óxido de cério no suporte diminui a reação paralela principalmente a de formação de alcanos além de aumentar a atividade e resistência mecânica do catalisador. O óxido de cério diminui também a reação de coqueificação devido à capacidade de armazenar oxigênio (FRANCISCO, 2001).

3. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo preparar o catalisador de rutênio suportado sobre o condutor misto cerâmico (iônico e eletrônico) de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, para utilizar como catalisador de reforma e ânodo (eletrodo tipo reforma interna) em Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC).

4. FUNDAMENTOS

4.1. Método dos Precursores Poliméricos (Pechini)

O método empregado na preparação das resinas precursoras dos óxidos cerâmicos com diferentes composições foi o método do precursor polimérico (PECHINI, 1967). Este método foi proposto e patenteado por Maggio P. Pechini (1967), e trata-se inicialmente da preparação de titanatos, niobatos e zirconatos de vários metais (por ex. Pb, Ba, Sr, Ca, Mg) para atuarem como capacitores. De acordo com o autor, o método utiliza a habilidade de certos ácidos alfa-hidroxicarboxílicos, tais como ácido cítrico, lático e glicólico, para formar quelatos poliácido-básicos com metais, que, sob aquecimento e na presença de um poliálcool (etilenoglicol), sofrem reação de poliesterificação, formando uma resina polimérica. A Figura 4.1 apresenta um esquema geral das reações envolvidas.

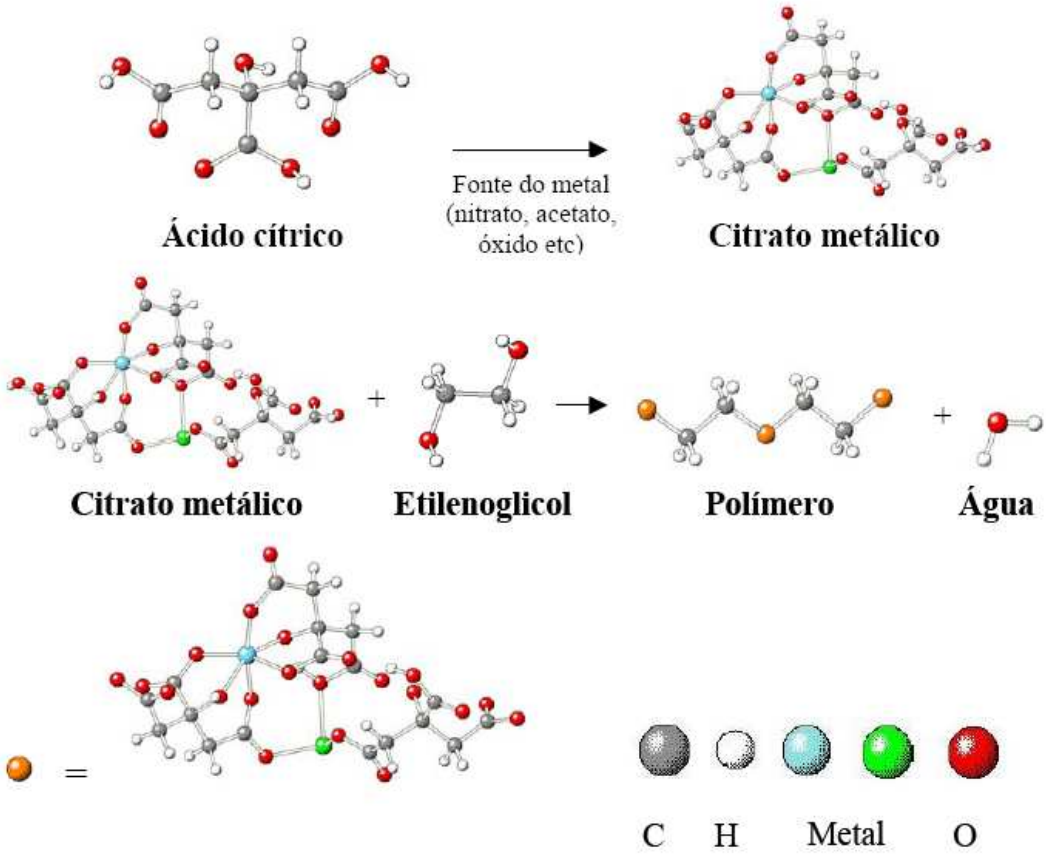
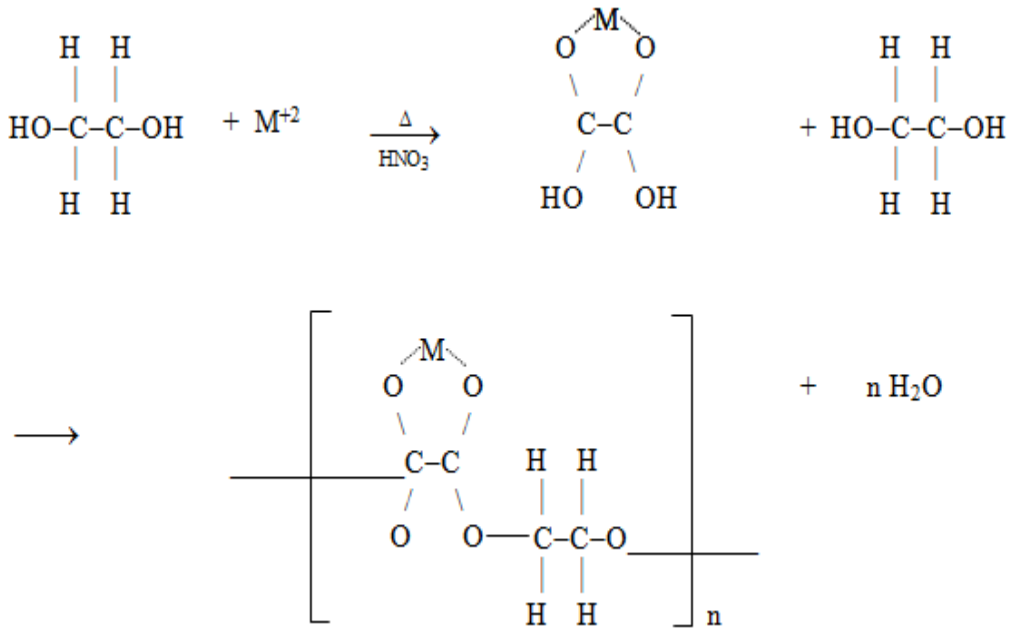


Figura 4.1. Reações envolvidas no processo de síntese via Método do Precursor Polimérico (adaptado de LOPES, 2004).

Atualmente, modificações foram introduzidas ao método original para adaptá-lo a novas condições ou ao uso de novas fontes de cátions, permitindo-se a variação nas relações estequiométricas entre os diversos reagentes envolvidos (LOPES, 2004; QUINELATO, 2000; CICILLINI, 2006). Entre estas mudanças está a adição de água e/ou ácido a solução precursora modificando sua viscosidade e facilitando a solubilidade dos sais. Chen *et al.* (CHEN, 1993) introduzem tanto a água e o ácido nítrico para a dissolução de alguns reagentes precursores, como também introduzem um dos metais diretamente no poliálcool (etilenoglicol), por causa da baixa solubilidade intrínseca do reagente precursor em meio aquoso. Chama-se a atenção para o fato destas modificações não interferirem nas reações a bases de quelação e esterificação envolvidas, mas auxiliarem na formação de quelatos de metais já que a literatura (CHEN, 1993) afirma que o ácido nítrico oxida o etilenoglicol para ácido oxálico, que também atua como agente quelante, como mostra a reação na Equação 4.1 abaixo.



(4.1)

Assim, a polimerização ocorre tanto entre quelatos de ácido cítrico e etilenoglicol quanto entre quelatos de ácido oxálico e etilenoglicol, formando um poliéster de ligações

cruzadas e tridimensionais ao longo sobre o qual os metais ficam homogeneamente distribuídos.

4.2. Métodos empregados na preparação de catalisadores metálicos suportados

O desenvolvimento de catalisadores e eletro-catalisadores metálicos suportados para reações de reforma para a geração de hidrogênio é foco principal do atual estudo para posterior uso em células a combustível de óxido sólido (CHEEKATAMARLA, 2006; DOSSUMOV, 2007). De acordo com CHEEKATAMARLA *et al.* (CHEEKATAMARLA, 2006) existem diversos sistemas metal/suporte estudados, cuja escolha varia de acordo com a atividade catalítica e reação para reformar cada tipo de combustível. Vários são os métodos empregados na preparação de catalisadores metálicos suportados. Citam-se como exemplos a co-precipitação (YANG, 2008), deposição eletroquímica (CAMPOS, 2005), deposição química a vapor (RODRIGUEZ, 2007), precipitação-deposição (ZHANG, 2006), cristalização em fase sólida (MOON, 2008) e impregnação úmida (YE, 2009). Entre estes, o método mais convencional para preparação de catalisadores metálicos suportados é a impregnação dos sais metálicos no suporte e posterior redução, ou em fluxo de hidrogênio a alta temperatura ou através de reações com agentes redutores. No entanto, esta metodologia não possibilita um controle satisfatório do tamanho, da composição e da dispersão das partículas metálicas, além de existir a tendência das finas partículas metálicas sinterizarem em altas temperaturas resultando na diminuição da atividade do catalisador (SPINACÉ, 2004; MOON, 2008).

Por outro lado, encontra-se na literatura um grupo de métodos de deposição, principalmente de Pt, Ru, Pd e Mo, estudados tanto em reações de eletrocatálise como em reações de reforma para uso em DMFC (células a combustível de metanol direto) e PEMFC (célula à combustível de membrana de troca protônica) (SPINACÉ, 2004). São eles: método da redução por álcool, método da decomposição de precursores moleculares (*clusters*), método da deposição espontânea, método de Bönnemann (coloidal) e método do ácido fórmico. Entre eles, há diferentes abordagens na preparação, que oferecem maior ou menor grau de controle da distribuição, composição e do tamanho das nanopartículas produzidas. Porém, alguns pontos os diferenciam no que se refere à complexidade e ao custo do procedimento. Por exemplo, no método da deposição espontânea tem-se a utilização de

pequenas quantidades de metal nobre, porém o procedimento completo é realizado em atmosfera de hidrogênio e/ou argônio; no método de Bönnemann (coloidal) utilizam-se solventes e sais desidratados, encarecendo o custo; no método decomposição de precursores moleculares, os reagentes precursores (*clusters*) são, normalmente, de alto custo. Entre estes métodos, os dois mais simples e que não requerem reagentes de custo elevado são: método da redução por álcool e método do ácido fórmico. Porém, ainda assim, o método do ácido fórmico possui um maior grau de simplicidade se comparado ao método da redução por álcool.

Considerando que na literatura encontram-se poucos trabalhos que utilizam um dos métodos citado acima para deposição sobre o óxido cerâmico para estudar as propriedades catalíticas dos materiais em condições de alta temperatura, como é o caso de materiais voltados para aplicação em SOFC, escolheu-se o método do ácido fórmico para preparação de catalisadores de Ru suportados sobre o óxido cerâmico de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$.

Chama-se atenção para o fato de que as propriedades microestruturais dos materiais compósitos proporcionadas pelo método do ácido fórmico são as mesmas almejadas para eletrocatalisadores e catalisadores para uso em células a combustível de baixas temperaturas como DMFC e PEMFC. Em termos microestruturais, um compósito a ser utilizado como anodo de SOFC deve ter uma dispersão homogênea de partículas finas das fases, especialmente do metal, em suportes com alta superfície específica e alta porosidade, fato este que pode ser proporcionado pelo método do ácido fórmico que produz nanopartículas metálicas de Pt e/ou Ru suportadas sobre carbono de alta área superficial para as células de baixa temperatura (SANTOS, 2006).

Outro ponto que merece ser exposto refere-se às condições de preparação dos catalisadores para testes de atividade catalítica para reações de reforma que são diferentes das condições de preparação, normalmente utilizadas em materiais voltados para uso em SOFC. Um dos métodos mais utilizados para a preparação de catalisadores para SOFC é a impregnação úmida que, aliada a métodos de preparação de filmes finos, tem a vantagem de estar mais próximo dos métodos de preparação de anodos suportados em filmes de eletrólito (YE, 2009). Contudo, como o trabalho atual visa prioritariamente o estudo das propriedades catalíticas do material compósito $Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ para a reação de reforma do glicerol, a possibilidade de adaptação do método do ácido fórmico para a fabricação de anodos de SOFC ficará como foco de estudos futuros. Outrossim, respeitou-se as condições de síntese do anodo na medida do possível.

4.2.1. O Método do Ácido Fórmico

O método do ácido fórmico consiste na preparação de eletro-catalisadores via redução química, visando dispersão e deposisão de partículas metálicas finamente dividida para obtenção de alta atividade catalítica com quantidade reduzida de metal nobre. A reação envolve a oxidação do ácido fórmico a CO_2, que atua como agente redutor, e a redução do íon metálico em questão.

A metodologia foi adaptada inicialmente para a preparação de eletrocatalisadores de Pt/C (NETO, 2001). Ela envolve a adição do pó de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot, 240 m^2g^{-1}) a uma solução de ácido fórmico a 2 mol/L com posterior aquecimento da mistura a 80ºC. Na solução anterior são adicionadas em etapas soluções contendo os sais de platina. Para o controle do andamento da redução, utiliza-se o iodeto de potássio como reagente externo, com a finalidade de indicar a presença de platina em solução (vermelho intenso). Após a redução total da platina, o catalisador é filtrado, seco e triturado.

Posteriormente, este método foi adaptado para preparação de ligas de platina com certos metais de transição. A deposição é feita em meio alcalino pois é a forma que se tem para aumentar a concentração do agente redutor (formiato) (SPINACÉ, 2004; SANTOS, 2006). De acordo Pourbaix *et al.* (POURBAIX, 1974), Ru^{3+} (precursor $RuCl_3$) é convertido em $Ru(OH)_3$ pela adição de uma solução alcalina (NaOH) e esta espécie é estável em água e soluções aquosas com ampla faixa de pH contanto que esteja livre de agentes redutores e oxidantes. Na presença de agentes redutores o $Ru(OH)_3$ é facilmente reduzido a rutênio metálico (SANTOS, 2006). A deposição de quatidade relativa de Ru alta requer meios com pHs cada vez maiores (pH=14 ao invés de 10).

Portanto, no método do ácido fórmico modificado, o pH de uma solução de ácido fórmico a 2 mol/L é aumentado para 14 através da adição de hidróxido de sódio. Nesta solução adiciona-se o pó de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot, 240 m^2g^{-1}) com posterior aquecimento da mistura a 80ºC. Na solução anterior são adicionadas em etapas soluções contendo os sais de rutênio. Após a redução total do rutênio, o catalisador é filtrado, seco e triturado. É importante atentar-se para dois pontos: primeiro, o autor não cita o método empregado na dissolução do precursor de rutênio, $RuCl_3$; e, segundo, também não é citado método de controle do andamento da redução do rutênio, como é o caso do método aplicado a redução da platina.

4.2.2. Cálculo teórico do potencial de oxi-redução da reação global (E) para deposição de rutênio via Método do Ácido Fórmico em diversos pH

Com o intuito de verificar a influência do pH no processo de deposição de Ru nas condições utilizadas neste trabalho calculou-se o potencial de oxi-redução (E) da reação global envolvida no processo de deposição de Ru. Como citado por Santos *et al.* (SANTOS, 2006), o ajuste do pH é determinante na deposição completa de rutênio sobre o suporte de grafite.

De acordo com Pourbaix *et al.* (POURBAIX, 1974), Ru^{3+} é convertido em $Ru(OH)_3$ pela adição de uma solução alcalina e esta espécie é estável em água e soluções aquosas numa ampla faixa de pH contanto que esteja livre de agentes redutores e oxidantes. Na presença de agentes redutores $Ru(OH)_3$ é facilmente reduzido a rutênio metálico. É importante salientar que o equilíbrio envolvido na semi-reação de redução de $Ru(OH)_3$ a Ru^o em meio alcalino envolve somente substâncias no estado sólido, portanto, o reagente $Ru(OH)_3$ encontra-se de fato suspenso na solução alcalina e não dissolvido. Além disso, pelo mesmo motivo, a deposição de Ru depende somente do pH da solução. A reação de redução de $Ru(OH)_3$ a Ru^o e a dependência do potencial da reação de redução (E_R) com o pH da solução (POURBAIX, 1974), a 25ºC, pode ser verificada pelas Equações 4.2 e 4.3, respectivamente.

$$2Ru(OH)_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 6H_2O + 2Ru \qquad (4.2)$$

$$E_R = -0{,}738 + 0{,}0591pH \qquad (4.3)$$

onde:

E_R = potencial da reação de redução do $Ru(OH)_3$
$pH = -\log[H^+]$

No caso de utilizar como agente redutor o ácido fórmico, a reação de oxidação do ácido fórmico a CO_2 e seu respectivo potencial padrão de oxidação (E_O^o), a 25ºC, é mostrada na Equação 4.4 abaixo (BARD, 1985).

$3HCOOH \rightarrow 3CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ $E_O^o = 0{,}199$ V (4.4)

A dependência do potencial da reação de oxidação do ácido fórmico com as concentrações dos reagentes e produtos é dada pela equação de Nernst e é mostrada na equação 4.5 abaixo.

$$E_O = E_O^o - \frac{2{,}3RT}{nF}\log\frac{(xCO_2)^3[H^+]^6}{[HCOOH]^3} \quad (4.5)$$

onde:

E_O = potencial da reação de oxidação do ácido fórmico
E_O^o = potencial padrão da reação de oxidação do ácido fórmico
R = constante dos gases perfeitos (8,3144 J/mol-K);
T = temperatura em graus Kelvin;
n = número de eletrons envolvidos na reação;
F = constante de Faraday (96484,6 C/mol);
(xCO_2) = fração molar de CO_2 no ar a 25ºC e 1 atm
$[H^+]$ = concentração de íons hidrogênio em mol/L
[HCOOH] = concentração de ácido fórmico em mol/L

Portanto, a partir das equações 4.3 e 4.5 pode-se calcular os potenciais das semi-reações de redução e oxidação, respectivamente, a 1 atm, 25ºC e xCO_2 = 0,0003 (ATKINS, 2003), e o potencial de oxi-redução da reação global (E), dada pelas Equações 4.6 e 4.7.

$2Ru(OH)_3 + 3HCOOH \rightarrow 2Ru + 3CO_2 + 6H_2O$ (4.6)

$$E = E_R + E_O \quad (4.7)$$

Os cálculos podem ser feitos considerando-se diversas condições de pH e concentração de ácido fórmico. Escolheu-se duas concentrações de ácido fórmico: i) 2 mol/L, utilizada por Santos *et al.* (SANTOS, 2006); e ii) $1{,}48.10^{-3}$ mol/L, concentração que considera o número de mols mínimo requerido (quantidade estequiométrica definida pela equação 4.6) de ácido fórmico necessário para depositar 2 mols de rutênio metálico em 50 mL de solução (ver seção 5.3). Escolheu-se também três valores de pH: i) 1,72, que é o pH de uma solução aquosa a 2 mol/L de ácido fórmico; ii) 3,36, pH de uma solução aquosa $1{,}48.10^{-3}$ mol/L de ácido fórmico; e iii) 14, pH indicado por Santos *et al.* (SANTOS, 2006) em que utilizou o Método do Ácido Fórmico Modificado para a deposição completa de Ru.

Portanto calculou-se o potencial da semi-reação de redução do rutênio (E_R), da oxidação do ácido fórmico (E_O) e o potencial de oxi-redução da reação global (E) para quatro condições distintas de pH e concentração de ácido fórmico.

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados dos cálculos teóricos dos potenciais de oxi-redução.

Tabela 4.1. Potenciais da semi reação de redução do rutênio (E_R), da oxidação do ácido fórmico (E_O) e potencial de oxi-redução da reação global (E) para algumas condições de pH e concentração de ácido fórmico.

	pH	[HCOOH] (mol/L)	E_R (V)	E_O (V)	E (V)
1º Caso	1,72	2	-0,6360	0,4138	-0,2222
2º Caso	3,36	$1{,}48.10^{-3}$	-0,5394	0,4183	-0,1211
3º Caso	14,0	$1{,}48.10^{-3}$	0,0894	1,0477	1,1371
4º Caso	14,0	2	0,0894	1,1403	1,2297

Como se pode observar, do ponto de vista termodinâmico, a deposição de Ru é altamente favorecida em pH=14 (valores positivos de potencial de oxi-redução global), principalmente por causa dos altos valores de potencial da reação de oxidação de ácido fórmico neste pH. Por outro lado, em pH=14, a concentração de ácido fórmico não influencia significativamente no valor do potencial de oxi-redução da reação global (E). O pH é altamente determinante na eficiência do processo de deposição de Ru via Método do Ácido

Fórmico por que favorece tanto a redução de Ru^{3+} a Ru^{o} como a oxidação de ácido fórmico a CO_2. Assim, no presente trabalho, a deposição foi feita em pH=14.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Síntese do precursor do sistema $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$

Para a síntese do precursor cerâmico utilizou-se o Método do Precursor Polimérico, citado anteriormente. Para tanto, foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de cério hexahidratado (Aldrich, 99%), nitrato de gadolínio (Aldrich, 99,9%) e butóxido de titânio (Aldrich, 97%). O ácido cítrico (Mallinckrodt, 99%) foi utilizado como agente complexante e, etileno glicol (Mallinckrodt) e ácido nítrico (Merck, P.A.) foram utilizados para promover a poliesterificação. A água utilizada tanto no preparo das soluções como no enxágüe final dos materiais e vidrarias foi a desionizada, num sistema da Elga, modelo Purelab Ultra, que proporciona água com 18,2 MΩcm de resistência.

Quantidades estequiométricas de butóxido de titânio foram solubilizadas, sob agitação, em etilenoglicol, resultando na solução A. A quantidade necessária de etilenoglicol para promover a reação de poliesterificação com ácido cítrico foi de AC/EG = 0,025. Em seguida, quantidades estequiométricas dos sais de cério e gadolínio foram solubilizados em ácido nítrico e água (razão molar H_2O/AN = 18), denominada solução B. Posteriormente, preparou-se uma solução C dissolvendo-se quantidades estequiométricas de ácido cítrico em água. A quantidade necessária de ácido cítrico para promover a formação de quelatos dos metais (Ce^{3+}, Gd^{3+} e Ti^{4+}) foi de AC/Metais = 1,3. A solução C então foi adicionada à solução B até total solubilização. Por fim, a mistura das soluções B e C foi adicionada à mistura A e a mistura final foi mantida sob agitação a 60ºC até a obtenção de um gel límpido e não mais observar o movimento da barra magnética. A Figura 5.1 mostra o fluxograma da síntese.

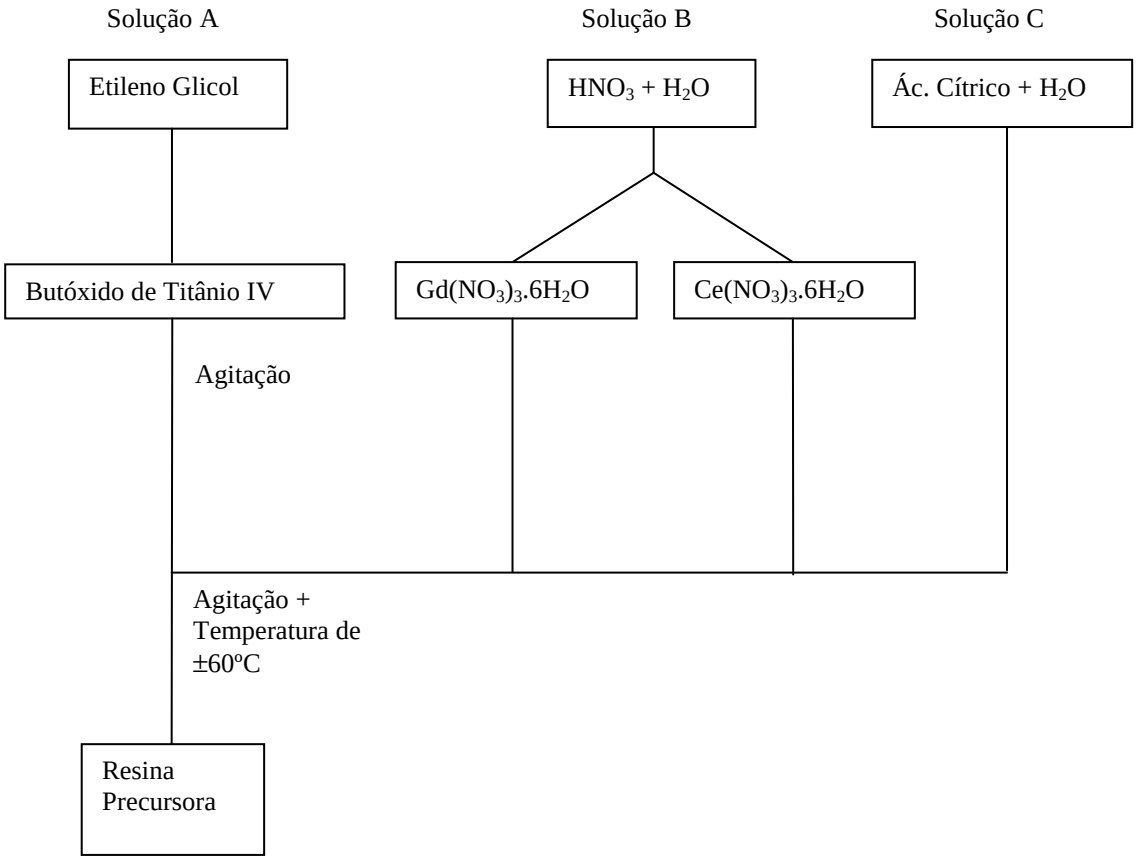


Figura 5.1. Fluxograma da síntese da resina precursora dos pós cerâmicos de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ via Método do Precursor Polimérico

As quantidades relativas de AC/Metais e AC/EG são diferentes daquelas propostas na literatura (KAKIHANA, 1996), pois o método usado no presente trabalho encontra-se otimizado para acrescentar metais ativos para a reação de reforma (como Pt, Ni, Cu etc) sem a ocorrência de precipitações ao final da polimerização.

Posteriormente, o gel límpido foi pré-tratado a 150º e 250ºC por 4h em atmosfera estática de ar para eliminação parcial de H_2O, NO_x e orgânicos. A resina esponjosa (“puff”) obtida foi submetida à análise térmica [Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)]. Em seguida, foi transferido para um cadinho de alumina e calcinado a 400ºC, 700ºC, 1000ºC e 1150 ºC por 4h em atmosfera estática de ar. Tais temperaturas foram estabelecidas com base nos resultados de análise térmica (TG/ATD).

O material foi preparado com quatro composições diferentes em que variou a quantidade de titânio respeitando a seguinte relação: $[(CeO_2)_{0,8}(GdO_{1,5})_{0,2}]_{1-x}(TiO_2)_x$, onde x assume os valores de 0; 0,025; 0,05; 0,10 para se obter óxidos com as composições relacionadas na Tabela 5.1 abaixo.

Tabela 5.1. Composições nominais dos óxidos de cério dopado com gadolínio e titânio preparados pelo método do precursor polimérico

Estequiometria nominal
$(CeO_2)_{0,8}(GdO_{1,5})_{0,2}$
$(CeO_2)_{0,78}(GdO_{1,5})_{0,195}(TiO_2)_{0,025}$
$(CeO_2)_{0,76}(GdO_{1,5})_{0,19}(TiO_2)_{0,05}$
$(CeO_2)_{0,72}(GdO_{1,5})_{0,18}(TiO_2)_{0,1}$

5.2. Técnicas utilizadas na caracterização física do material cerâmico de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$

5.2.1. Análise térmica simultânea (STA)

O comportamento térmico da resina precursora foi estudado por análise térmica simultânea, de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), para elucidar os eventos físicos e químicos que ocorrem durante o aquecimento. As medidas foram feitas em um equipamento STA da Netzsch, modelo 409C, na faixa de 50ºC a 1200ºC, utilizando uma taxa de aquecimento de 10ºC/min sendo que a amostra foi mantida sob fluxo de ar sintético a 60 mL/min.

5.2.2. Difratometria de raios X e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

As análises por difratometria de raios X (DRX) foram feitas pelo Método do Pó num equipamento da marca Rigaku, modelo D/MAX – 2100/PC, utilizando a radiação K_α do cobre (1,5405Å). O sistema é munido de um filtro de Ni para radiação K_β e um goniômetro horizontal theta-theta ULTIMA sendo que a radiação K_α do cobre foi gerada com uma corrente de 20 mA e acelerada a um potencial de 40kV. As medidas foram feitas no modo de tempo fixo, com passo de 0,02 graus e tempo de coleta de 2 s em cada ângulo, no intervalo de 20 a 100º (2 theta).

Os dados obtidos foram submetidos ao estudo de refinamento estrutural pelo método de Rietveld (RIETVELD,1969), utilizando o programa DBWS-9807b (YOUNG, 1995) tendo como base de comparação os dados cadastrados no ICSD *(Inorganic Crystal Structure Database – Database Version: December 2003*) e PDF (*Powder Diffraction File* – PDF-2003 distribuido por *Joint Committee on Powder Difraction Standards – JCPDS*).

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas que consiste da construção matemática de um padrão de difração de raios X (simulação), baseando-se num modelo estrutural adotado (estrutura que se espera para o material estudado). Normalmente é feito pela introdução direta de dados cristalográficos, como: sistema, grupo espacial (simetria), posições atômicas, posições de ocupação e parâmetros de rede. O difratograma simulado é então comparado com o experimental cujo padrão de difração é obtido pelo método do pó num processo de varredura de ângulo passo a passo (*step scan* ou tempo fixo), com incremento ($\Delta 2\theta$) constante. Em seguida os parâmetros que descrevem a estrutura cristalina são refinados para minimizar a diferença entre os dois difratogramas (refinamento da estrutura cristalina). Esse ajuste é feito minimizando-se a soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas a cada passo angular do padrão de difração. O conjunto de parâmetros que resultar numa menor diferença permite informar sobre a estrutura cristalina ou um conjunto de estruturas que proporciona aquele padrão de difração.

A qualidade do refinamento é definida com base em três fatores: *Rwp*, S e R_B. O *Rwp* é o índice que indica a convergência do refinamento: se *Rwp* aumenta, significa que algum(s) parâmetro(s) está(ão) divergindo; se *Rwp* diminui, significa que o refinamento procede de forma que a diferença entre os padrões de difração (simulado e experimental) diminui e o final é estabelecido quando o *Rwp* atinge um valor mínimo e constante. O índice S é a razão entre *Rwp* e *Rexp*, sendo que o último é o valor estatisticamente esperado para o *Rwp*. S é chamado de *"goodness of fit"* e deve estar próximo à 1,0 ao final do refinamento. O índice de Bragg (R_B) é um parâmetro que indica a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina com base na estrutura cristalina real que foi adotado como sendo daquele composto que gerou o padrão de difração. Quanto menor o índice de Bragg mais confiável é o resultado. O método de Rietveld é aplicado na análise quantitativa de fases, parâmetros das células, deformações etc (PAIVA-SANTOS, 2001).

No presente trabalho, a qualidade do refinamento foi avaliada com base nos valores de *Rwp*, R_B e S. O refinamento foi feito com colaboração com o professor Dr. Alberto

Adriano Cavalheiro professor da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul (UEMS) – Unidade de Naviraí.

5.2.3. Análise textural por Adsorção de Nitrogênio a 77K

A análise da área superficial (S_{BET}), porosidade (tipo de poro e distribuição do tamanho de poro) e volume total de poros, foi feita por adsorção de nitrogênio a 77K em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2010. As amostras foram tratadas a 100ºC sob vácuo antes de serem submetidas ao processo de adsorção a 77K. O tratamento a 100^{o}C é feito até que o nível de vácuo no compartimento da amostra seja de 4-5 μmHg e que a variação seja menor que 1μmHg em um minuto. O cálculo da área superficial foi feito usando-se os dados da isoterma de adsorção (ramo da adsorção, BET). O cálculo da distribuição do tamanho médio de poros e volume total de poros foi realizado via método BJH.

5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise morfológica dos suportes cerâmicos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca FEI, modelo Quanta 200, instalado no Centro de Microscopia Eletrônica no Instituto de Biociências de Botucatu, UNESP. As amostras na forma de pó foram fixadas em *stubs* de alumínio utilizando cola de prata com posterior recobrimento com ouro por um metalizador marca Bal-Tec modelo Sputter Coater SCD 050.

5.2.5. Análise composicional semiquantitativa por Energia Dispersiva de raios X (EDX).

A análise da composição química por energia dispersiva de raios X (EDX) foi feita em amostras na forma de pó as quais foram pastilhadas. Utilizou-se um equipamento da marca LEO 440, modelo 7060 Oxford, do Instituto de Química da USP, Campus de São

Carlos, que foi calibrado usando um padrão interno de cobalto. Os valores da composição são médias de três medidas feitas em áreas distintas e aleatórias da amostra usando uma magnificação de 600 vezes, sendo que em cada área o feixe de raios X permaneceu por 1 min para a contagem de sinais.

5.3. Deposição de Ru sobre o sistema $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$

Para a deposição foram utilizados os seguintes reagentes: cloreto de rutênio (III) hidratado (Sigma-Aldrich), ácido fórmico (Merck, 98%) e hidróxido de sódio (Merck, 99%). A água utilizada tanto no preparo das soluções como no enxágüe final dos materiais e vidrarias foi a deionizada, num sistema da Elga, modelo Purelab Ultra, que proporciona água com 18,2 MΩ cm de resistência. Os acessórios e equipamentos utilizados no processo de deposição foram: sistema de filtração em vidro borosilicato (Adamo/Amit), bomba de vácuo MA-057/1 (Marconi) e filtro de acetato de celulose de 47 mm de diâmetro e 0,45 µm de tamanho de poro (Sartorius-Stedim). Os gases, equipamento e acessórios utilizados no tratamento térmico do material depositado foram: controladores de fluxo mássico ou de vazão de gases (Mass-Flow-Controller, marca MKS), nitrogênio (White-Martins, 5.0 Analítico), hidrogênio (White-Martins, 4.5 Analítico), forno tubular FT-1200/R-RM (INTI) com tubo de mulita e flanges de vedação em alumínio que proporciona uma câmara de atmosfera controlada.

A quantidade necessária de cloreto de rutênio para depositar aproximadamente 1% em massa em relação a do suporte cerâmico foi suspendida em uma solução aquosa de NaOH, resultando na solução A. Em seguida, uma quantidade de ácido fórmico (Merck, 98%) suficiente para obter uma concentração final de 2 mol/L foi solubilizada em água, denominada de solução B. À solução B foi adicionada uma quantidade de hidróxido de sódio suficiente para elevar o pH da solução até 14. Esta última é colocada em agitação a 80ºC com posterior suspensão do suporte cerâmico, previamente sintetizado pelo método do precursor polimérico e calcinado a 700ºC e 1150ºC em atmosfera estática de ar. Por fim, adiciona-se lentamente a solução A à solução B e mantêm-se sob agitação a 80ºC por 30 minutos. O volume total do meio reacional obtido foi de 50 mL. A Figura 5.2 mostra o fluxograma do processo de deposição. Posteriormente, filtra-se sob vácuo a solução ainda quente com filtro

de acetato de celulose e lava-se com solução aquosa previamente aquecida (~70ºC) preservando também o sobrenadante para análise.

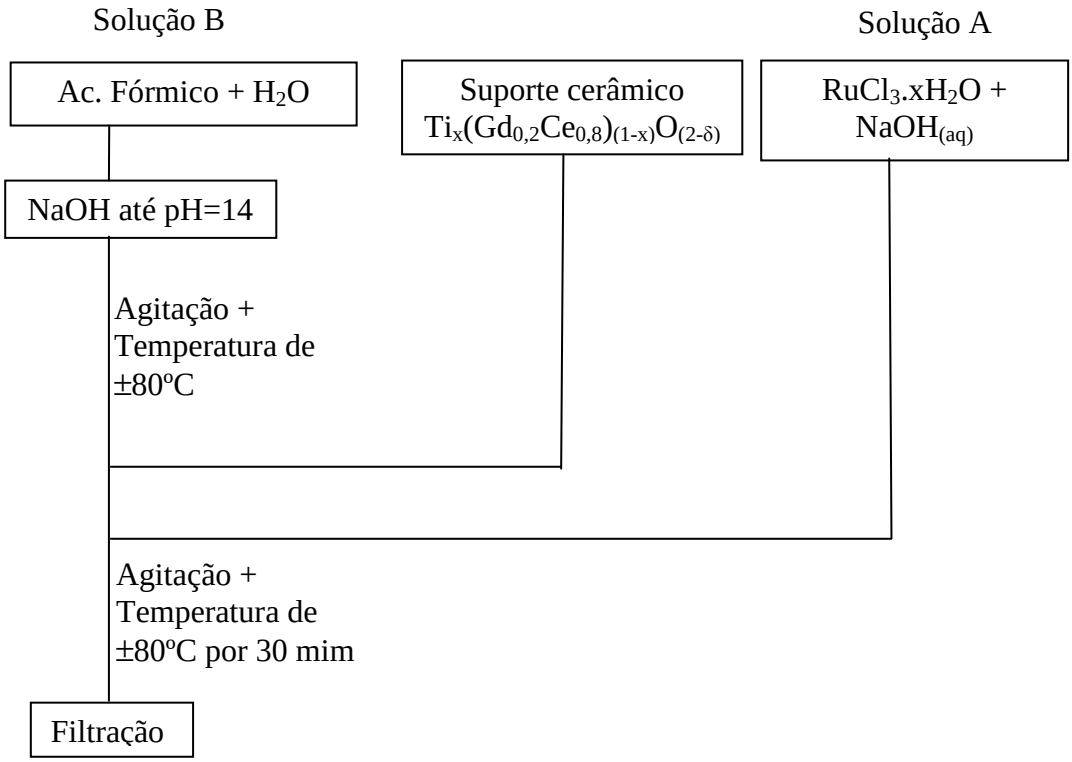


Figura 5.2. Fluxograma do processo de deposição de Ru sobre o suporte cerâmico de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$.

O filtrado foi armazenado em um dessecador ainda no papel de filtro e lá permaneceu por um dia. O sobrenadante foi diluído em balão volumétrico e completado para 250 mL e armazenado para posterior análise por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).

Em seguida, o material foi macerado em um pistilo e almofariz de ágata e levado ao tratamento térmico. Parte do material é transferida para um cadinho de alumina e tratada em atmosfera inerte de N_2 a 300ºC por 2 horas para eliminação de H_2O. Outra parte é calcinada em atmosfera inerte de N_2 a 300ºC por 2 horas e em seguida tratada em atmosfera redutora de 20% em mol de H_2/N_2 a 1000ºC por 2 horas. A mistura de gases foi feita pela alimentação dos gases contendo nitrogênio e hidrogênio sob diferentes fluxos, controlado por um controlador de fluxo mássico. Tais temperaturas foram estabelecidas com base nas

informações da literatura para posterior caracterização física por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão eletrostática (MEV-FEG).

O Ru foi depositado sobre as quatro composições diferentes do suporte cerâmico de $[(CeO_2)_{0,8}(GdO_{1,5})_{0,2}]_{1-x}(TiO_2)_x$, onde x assume os valores de 0; 0,025; 0,05; 0,1.

Estudos de atividade catalítica sobre o material compósito para a reação de reforma de glicerol serão realizados numa etapa posterior de forma à relacionar com os resultados da caracterização.

5.4. Técnicas utilizadas na caracterização física e química do material compósito de Ru/ $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$

5.4.1. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).

O sobrenadante da solução utilizada na deposição do Ru no suporte cerâmico foi analisado num espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) para quantificar o Ru que remanesceu da deposição. Para preparar a solução para a análise foram utilizados: ácido perclórico (Merck, P.A.), ácido nítrico (Merck, P.A.) e uma solução padrão de rutênio de 1000 ppm (Tec-Lab). A água utilizada tanto no preparo das soluções como no enxágüe final dos materiais e vidrarias foi a desionizada, num sistema da Elga, modelo Purelab Ultra, de 18,2 MΩcm de resistência.

Conforme consta do ítem 5.3, o sobrenadante da filtração foi diluído em balão volumétrico até 250 mL. Uma alíquota de 10mL desta solução foi submetida a processo de mineralização (eliminação de orgânicos) antes das análises por ICP-AES. Este processo consistiu da transferência de 10 mL para um tubo digestor e mantido a ~150ºC até o volume reduzir para metade. Posteriormente, adicionou-se 5 mL de ácido nítrico concentrado e novamente, mantido a ~150ºC até o volume reduzir para metade. Repetiu-se este procedimento mais 2 vezes. Logo após, adicionou-se 2 mL de ácido perclórico concentrado, permancendo a ~150ºC até o volume reduzir o máximo possível. Por fim, completou-se o volume com água desionizada para 10 mL de solução em um balão volumétrico.

O procedimento acima foi realizado para cada amostra submetida ao processo de deposição com posterior análise por ICP-AES. Paralelamente, realizou-se o processo de

deposição via Método de Ácido Fórmico sem o reagente de rutênio e sem o pó cerâmico. O sobrenadante foi submetido também ao processo de mineralização citado acima para a confecção do branco, utilizado nas análises por ICP-AES.

As análise de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) foram feitas em uma espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Optima 3100 DV, gerenciado pelo programa WinLab 32, versão 3.4.1.0271, do Instituto de Química da USP, Campus de São Carlos. Os padrões de rutênio foram diluídos em ácido nítrico 2% (v/v) nas concentrações de 0; 0,5; 1,0; e 2,0 mg/L, para a construção da curva de calibração.

5.4.2. Difratometria de raios X (DRX)

Conforme já citado na seção 5.2.2, as análises por difratometria de raios X (DRX) foram feitas pelo Método do Pó num equipamento da marca Rigaku, modelo D/MAX – 2100/PC, utilizando a radiação K_α do cobre (1,5405Å). O sistema é munido de um filtro de Ni para radiação K_β e um goniômetro horizontal theta-theta ULTIMA sendo que a radiação K_α do cobre foi gerada com uma corrente de 20 mA e acelerada a um potencial de 40kV. As medidas foram feitas no modo de tempo fixo, com passo de 0,02 graus e tempo de coleta de 2 s em cada ângulo, no intervalo de 20 a 100º (2 theta).

5.4.3. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão eletrostática (MEV-FEG)

Para a caracterização das partículas metálicas depositadas sobre o suporte cerâmico utlizou-se um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão eletrostática (*Field Emission Electron Guns*) da marca FEI, modelo Quanta 600FEG, equipada com sistemas de microanálise Quantax da Bruker e um detector XFlash 4030 com tecnologia SDD (*silicon drift detector*) com janela de 30 mm^2. Trata-se de um equipamento do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Depto. de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da USP.

As amostras analisadas foram aquelas reduzidas por tratamento térmico em atmosfera de 20% em mol de H_2/N_2 a 1000ºC por 2 horas fixadas em *stubs* utilizando fita de carbono dupla-face condutora com posterior recobrimento com carbono por um metalizador marca Bal-Tec modelo Sputter Coater SCD 050.

5.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para a caracterização das partículas metálicas depositadas sobre o suporte cerâmico utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão da marca Hitachi, modelo H800, equipado com injetor de giro simples e com máxima resolução entre pontos de 4,5Å. Trata-se de um equipamento do Centro de Investigación, Tecnología y Innovación de la Universidad de Sevilla.

A amostra foi preparada dispersando-se uma pequena quantidade de pó em etanol absoluto com o auxílio de um banho de ultrasom (5 minutos). Gotas desta suspensão foram depositadas com auxílio de um tubo capilar sobre grades de cobre previamente recobertas com um filme de carbono amorfo, deixando secar por 1 minuto. Esse procedimento foi repetido mais duas vezes.

Foram preparadas duas amostras: i) do suporte cerâmico com x=0,05, tratado a 1150ºC sem depósitos de Ru; e ii) suporte cerâmico com x=0,05, tratado a 1150ºC, com depósito de 1% de Ru, tratado a 1000ºC por 2 horas em atmosfera de 20% de H_2 em N_2.

Todas as análises por MET se deram a uma tensão de trabalho de 200 kV, em modo campo claro e contraste por massa.

5.5. Testes catalíticos

O teste catalítico para hidro-reforma de glicerol foi feito em escala laboratorial sendo realizado no Laboratótio de Química de Superficie e Catálisis do Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE), Espanha. O sistema consistiu de um injetor automático de líquidos (Gilson pump, 307) que injetava a mistura de água e glicerina a 12:1, um microreator (PID, Eng & Tech, modelo MA 0872 PGLOdriozola) e um micro-cromatógrafo gasoso (μGC,

marca Varian, modelo CP-4900), munidos de duas colunas: uma de Peneira Molecular (MS5A) que usava o argônio como gás de arraste e uma Poraplot-Q10 (PPQ10) com gás de arraste de hélio. As colunas eram capilares de cerca de 10 m de comprimento mantidos a uma temperatura de 60^{o}C a 80^{o}C acoplados a detectores de condutividade térmica (microTCD).

O microreator está esquematizado na Figura 5.3 e consistiu por sua vez de uma caixa quente que era mantida à 170^{o}C (ponto azeotrópico da mistura glicerina-água) durante o teste, contendo: um sistema de vaporização, um bulbo expansor para atenuar flutuação de pressão do gás reacional, válvula de seis vias, um forno contendo um reator em *hastalloy* de 9mm de diâmetro e 30cm de comprimento e um filtro para particulados sólidos. Fora da caixa estavam três controladores de fluxo mássico (para N_2, O_2 e H_2) na entrada e uma célula de Peltier (condensador) na saída do microreator.

O catalisador foi pastilhado e peneirado para separar 200 mg de grãos entre 100 e 200μm que ao serem misturados com 1g de pó de quartzo com a mesma faixa de tamanho de grãos, foram colocados no centro do reator, suportados entre duas camadas de lã de quartzo. Após conectar o reator na linha de teste foi feito o teste de vazamento (decaimento após pressurização da linha à 5 atm). O sistema (forno) foi então aquecido (caixa quente a 170^{o}C e o forno a 750^{o}C) permanecendo por uma hora na temperatura de 750^{o}C sob fluxo da mistura de 50% de H_2 em N_2 para a ativação do catalisador. Em seguida alimentou-se o reator com a mistura H_2O e glicerina a velocidade espacial (GHSV: *gas hourly space velocity*) de 90000h^{-1} juntamente com N_2 a 24,86mL/min, que serviu de referência. O fluxo total, conversão, rendimentos e seletividade foram calculados tendo como base a diluição que o N_2 sofre. Os efluentes líquidos foram coletados em uma célula de Peltier (condensador), mantida a 0^{o}C, e os gasosos foram analisados num μGC com colunas MS-5A e PPQ10 usando um tempo de injeção 40ms a 100^{o}C (80^{o}C). Com o detector acoplado com a coluna de MS-5A analisou-se o H_2, O_2, N_2, CH_4 e CO e com o acoplado com PPQ10, a mistura (H_2, N_2 e CO, num mesmo pico), CH_4, CO_2, etileno, etano e H_2O. A temperatura e pressão das colunas eram mantidas a 60ºC e 18 psi, respectivamente, durante o experimento.

O teste foi feito apenas com o catalisador 1%Ru/$Ti_{0,05}Ce_{0,76}Gd_{0,19}O_{2-\delta}$ (x=0,05).

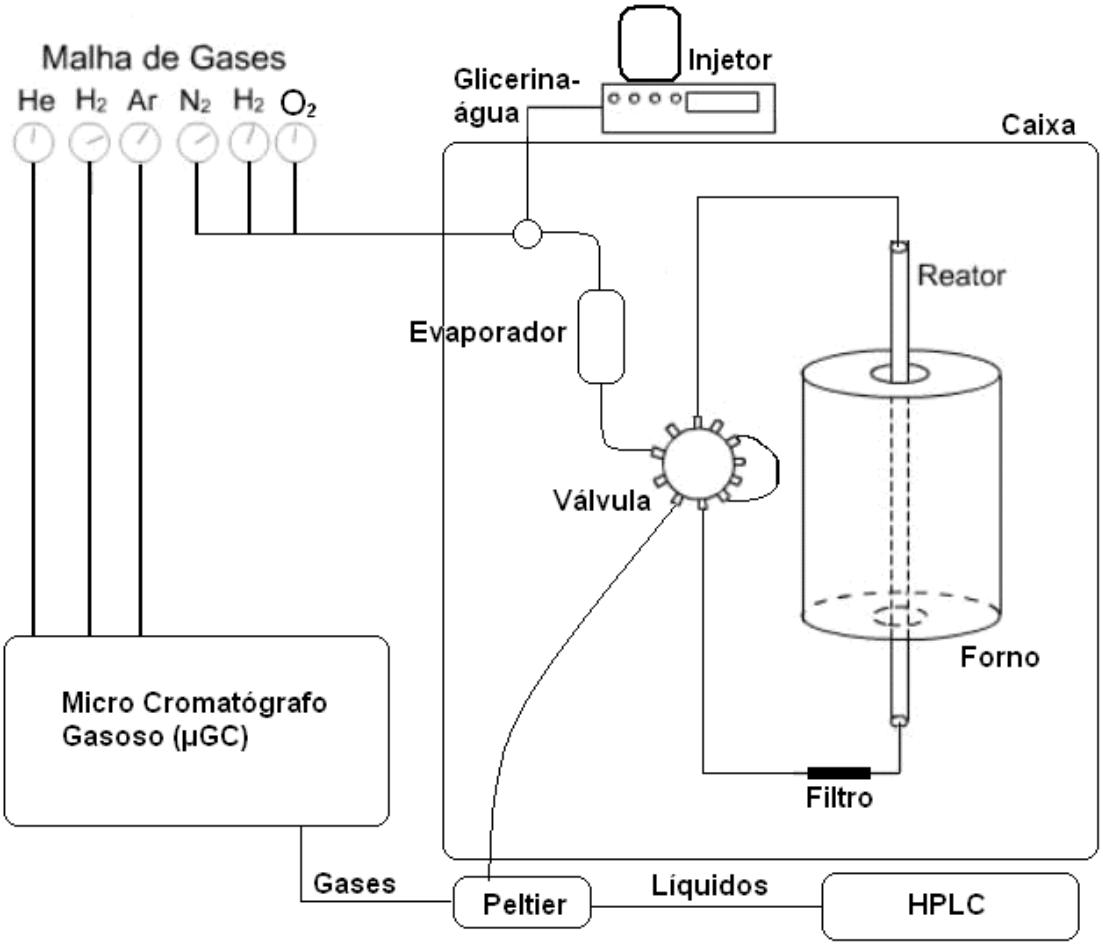


Figura 5.3. Sistema catalítico utilizado na reação de reforma a vapor de glicerina.

A programação dos parâmetros experimentais (temperatura, fluxo etc) das etapas de ativação, reação e resfriamento/limpeza foram feitas por meio de um software *Process@* (R). Para a programação das condições analíticas do µGC foi utilizado o software *Galaxie Chromatography Data System*(R). O mesmo programa foi usado também para o cálculo das áreas dos picos dos cromatogramas.

Por fim, a quantidade média de $H_{2(g)}$ e $CO_{(g)}$ produzidos na reação de hidro-reforma de glicerina foi utilizada para estimar a densidade de corrente (A/cm^2) a ser proporcionada por estes gases.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Caracterização física do material cerâmico de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$

6.1.1. Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA)

Na Figura 6.1 são apresentados os resultados de Termogravimetria (TG) das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, pré-calcinadas a 150ºC e 250ºC por 4h.

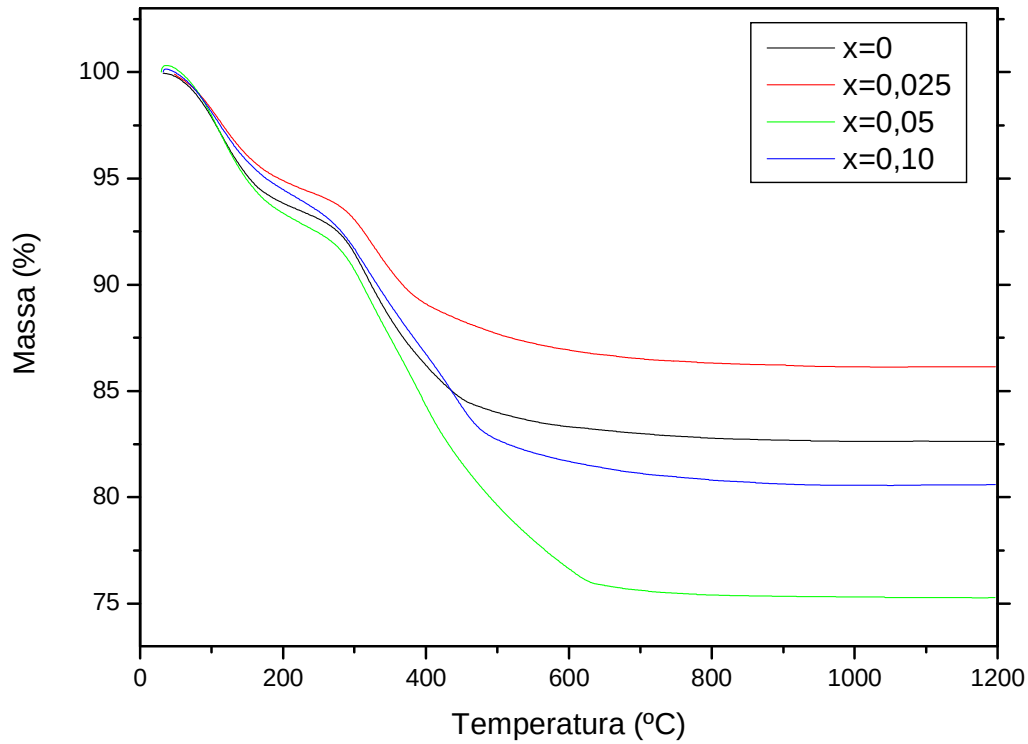


Figura 6.1. Análise termogravimétrica das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, pré-calcinados a 150ºC e 250ºC por 4h.

Nota-se que as quatro amostras apresentam comportamento termogravimétrico semelhante, exibindo perdas em três etapas principais: uma na faixa de 40 ºC a 250ºC, outra na faixa de 250ºC a 700ºC e uma última na faixa de 700ºC a 1200ºC.

Com o intuito de analisar detalhadamente tais etapas graficou-se a derivada da curva TG em função temperatura, dTG/dT, mostrada na Figura 6.2.

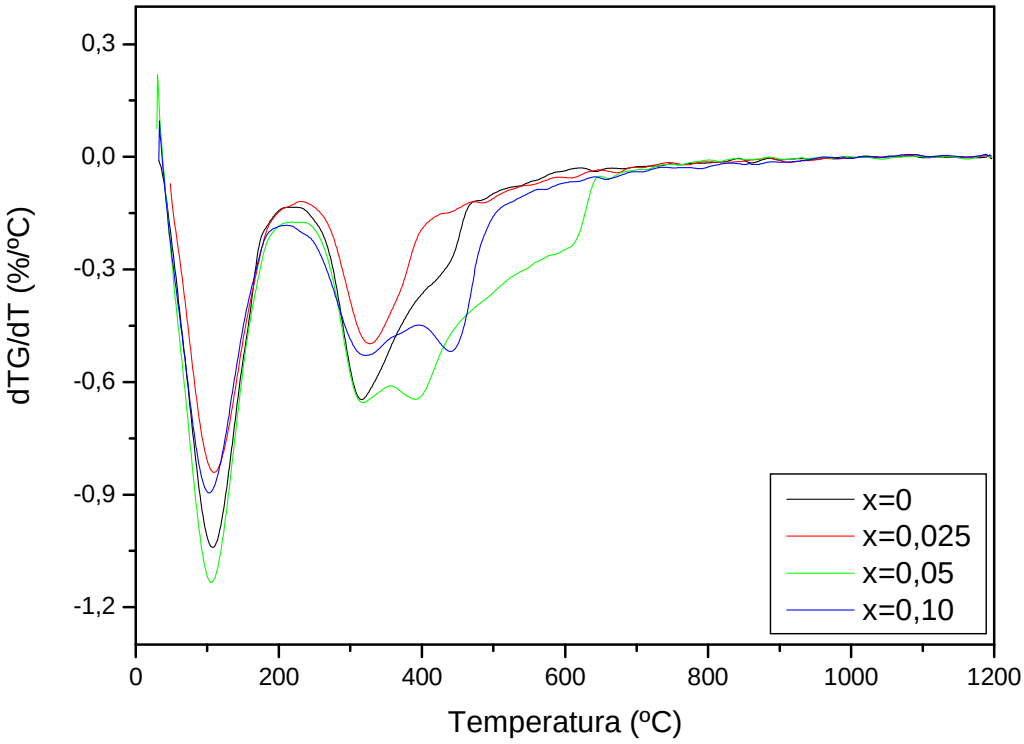


Figura 6.2. Derivada da curva TG (DTG), em função da temperatura, das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, pré-calcinadas a 150ºC e 250ºC por 4 h.

Como se pode observar, as curvas dTG/dT além de confirmarem a presença das três etapas principais de perda de massa, indicam que a perda de massa da faixa de 250ºC a 700ºC é desdobrada em pelo menos dois processos. O desdobramento é maior (cerca de 3 processos) para amostra com x=0,05.

Na Tabela 6.1 abaixo é exposto um resumo das etapas de perda de massa e suas respectivas faixas de temperatura.

Nota-se que a perda de massa não segue um padrão com o aumento da quantidade de TiO_2. Para a 1ª etapa de perda de massa, os valores variaram de 5 a 7,3%, sendo que a amostra com x=0,05 foi aquela que apresentou a maior perda de massa (7,3%). O pico da perda está em torno de 105ºC para as quatro composições. Levando-se em consideração que as amostras foram pré-calcinadas até 250ºC e que o evento é um processo endotérmico (discutido mais adiante), atribui-se esta perda à eliminação de água adsorvida no material.

Tabela 6.1. Resumo dos processos de perda de massa e suas respectivas faixas de temperatura obtidos na análise termogravimétrica das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$.

x	1ª etapa		
	Perda de massa (%)	Faixa de Temp. (ºC)	Temp. nos picos de perda (ºC)
0	6,4	40-220	106
0,025	5,6	40-235	110
0,05	7,3	40-220	105
0,10	5,9	40-210	102
x	2 ª etapa		
	Perda de massa (%)	Faixa de Temp. (ºC)	Temp. nos picos de perda (ºC)
0	9,3	220-480	315 e 427
0,025	6,0	235-440	328 e 375
0,05	17,2	220-660	317 e 390
0,10	11,7	210-510	320 e 440
x	3 ª etapa		
	Perda de massa (%)	Faixa de Temp. (ºC)	Perda total de massa (%)
0	1,6	480-1200	17,3
0,025	2,3	440-1200	13,9
0,05	0,5	660-1200	25,0
0,10	2,0	510-1200	19,6

As perdas de massa relativas à 2ª etapa foram em média mais elevadas variando entre 6 e 17,2% sendo que, novamente, a amostra com x=0,05 foi aquela que apresentou maior perda (17,2%). Como mostrado na Tabela 6.1, a faixa de temperatura em que esta segunda etapa ocorre é larga, variando de aproximadamente 210ºC a 660ºC para as quatro amostras analisadas. Isto é um indício de que as perdas estão relacionadas a diversos processos que podem ser eliminação de compostos orgânicos de naturezas diferentes e nitratos, provenientes da síntese via precursor polimérico. Como citado anteriormente, esta etapa ocorre em pelo menos dois processos (vide Figura 6.2), entre as quais, a primeira perda de massa, que se dá aproximadamente entre 315-330ºC é comum aos quatro materiais analisados e se deve à eliminação de compostos orgânicos de natureza semelhantes e/ou nitrato. Por outro lado, a segunda perda de massa ocorre em temperaturas mais elevadas e os valores são diferentes para os quatro materiais analisados os quais apontam para duas possibilidades: i) eliminação de compostos orgânicos de natureza diferentes e ii) à eliminação de nitratos ligados à diferentes elementos. Para o material com x=0,05 esta perda de massa se

estende até uma temperatura mais elevada, indicando a presença de compostos orgânicos mais estáveis devido às diferentes interações com os elementos presentes.

Na faixa de temperatura maior que 660ºC as perdas de massa não são significativas. Elas podem ser atribuídas à eliminação de grupos superficiais, devido à sinterização, e à decomposição de carbonatos formados durante a análise termogravimétrica.

Para verificar a natureza físico-química dos processos que ocorrem nas faixas de temperatura estudadas fez-se também a Análise Térmica Diferencial (DTA) simultaneamente à TG cujos resultados estão mostrados na Figura 6.3.

Inicialmente, observa-se um pico endotérmico em torno de 130ºC para os quatro materiais analisados, enfatizando que os processos de perda de massa da faixa de temperatura de 40ºC a 250ºC muito provavelmente se devem à eliminação de água adsorvida. Tal perda tem sido reportada também em trabalhos da literatura, em que utilizaram o método do precursor polimérico na síntese de CeO_2–Er_2O_3 (PEDROSA, 2004). Os autores atribuíram o processo à eliminação d'água. Não obstante, Pedrosa e colaboradores observaram outro processo endotérmico referente à eliminação de citratos provenientes da síntese nesta mesma faixa temperatura. No trabalho dessa dissertação, a calcinação prévia das amostras a 150ºC e 250ºC elimina esta possibilidade, além de eliminar também a influência da evaporação de outros componentes provenientes da síntese, como o etilenoglicol (P.E.=198,93ºC).

Na faixa de 250°C a 700°C observam-se picos exotérmicos para os quatro materiais estudados. Os processos de perda de massa desta faixa de temperatura referem-se à eliminação de compostos orgânicos (combustão) e nitratos através da oxidação a NO_x, CO, CO_2 e outros produtos voláteis. Estes também estão em acordo com os resultados da literatura (LI, 2008; PEDROSA, 2004; VAN DER DONK, 2008).

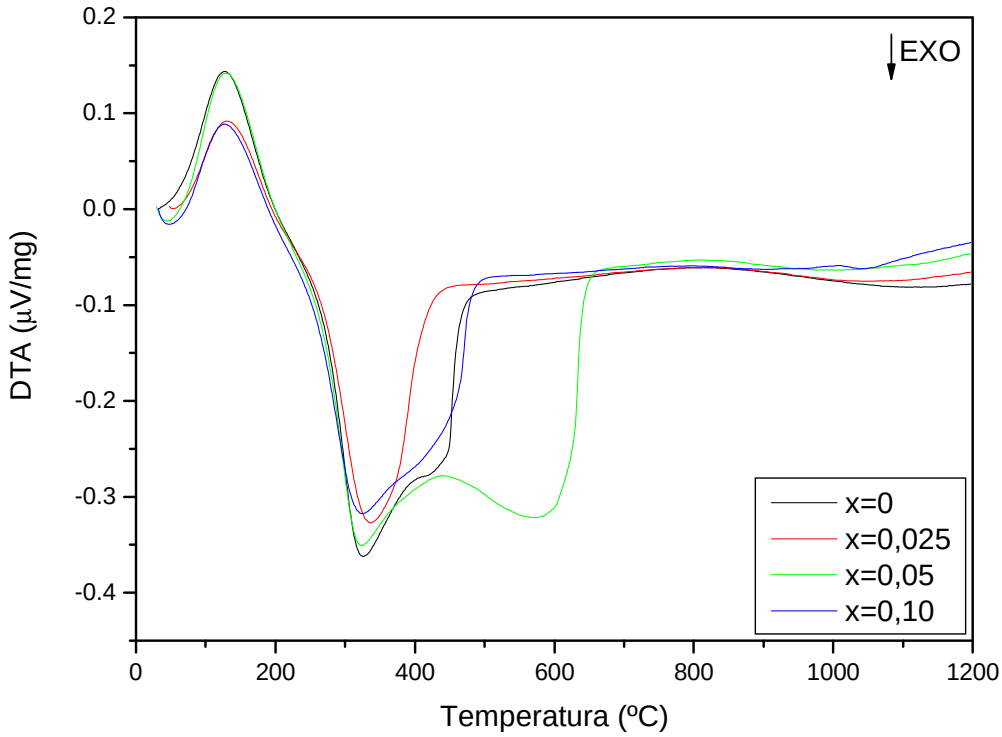


Figura 6.3. Análise Térmica Diferencial (DTA) das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, pré-calcinadas a 150ºC e 250ºC por 4 h.

Como se observa na Figura 6.3, as curvas de DTA seguem uma tendência semelhante ao apresentado no gráfico dTG/dT principalmente no que se refere ao desdobramento de picos desta 2ª etapa de perda de massa. É importante citar também que, de acordo com a literatura (XU, 2006), eventos exotérmicos também caracterizam a ocorrência de cristalização do material, no entanto, não é possível identificar tal evento nestas análises devido à sobreposição de eventos, sendo necessário conciliar com resultados de outras caracterizações como DRX.

Outro ponto evidenciado nos resultados da DTA refere-se à diferença das curvas do evento exotérmico desta faixa de temperatura para o material com x=0,05 em que ele estende-se até uma temperatura mais elevada, até aproximadamente 660ºC, e libera uma quantidade de calor significativamente maior (-534 µV/mg). Para outros três materiais o evento exotérmico ocorre até aproximadamente 500ºC e a quantidade de calor liberada é inferior (260 µVs/mg para x=0, 150 µVs/mg para x=0,025 e 247 µVs/mg para x=0,10). A possibilidade é de que ocorre uma queima incompleta no pré-tratamento térmico feito a 150ºC e 250ºC do gel precursor e que devido à presença de titânio em diferentes concentrações ocorre a formação de compostos orgânicos com estabilidades diferentes, levando a queima em temperaturas diferentes.

Para a 3ª etapa, as curvas de DTA das quatro amostras apontam para a ocorrência de pequenos eventos endotérmicos entre 500ºC e 1000ºC que pode estar relacionado com a decomposição de resíduos em forma de carbonatos (LI, 2008 apud GULGUN, 1999) e sinterização uma vez que as curvas de dTG exibe somente uma pequena perda e contínua de massa nesta faixa de temperatura. Porém estes eventos são poucos significativos.

Considerando que para todas as amostras em questão o início da estabilidade termogravimétrica, isto é, temperatura em que não se observam mais processos com ganho ou perda significativa de massa, ocorre em aproximadamente 700ºC, escolheu-se essa temperatura como uma das temperaturas de calcinação para acompanhar a evolução da estrutura do material por difratometria de raios X (DRX). Escolheu-se também a temperatura de 1000ºC como a segunda temperatura de calcinação. Finalmente, escolheu-se a temperatura de 1150ºC, pois em outro trabalho realizado no grupo de pesquisa do Laboratório de Eletroquímica e Química de Superfície – IB -UNESP, Campus de Botucatu, foi demonstrado que é a temperatura na qual se conseguiu melhor aderência do material à base de céria com o eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (ZrO_2.8%Y_2O_3 em mol) para a confecção como anodo para SOFCs (DOMINGUES, 2009).

6.1.2. Difratometria de raios X (DRX) e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld (REMR)

Nas Figuras 6.4(a-b) e 6.5(a-b) são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidas ao tratamento térmico a 400ºC, 700ºC, 1000ºC e 1150ºC.

A partir dos padrões de difração apresentados nas Figuras 6.4(a-b) e 6.5(a-b), pode-se notar que há um aumento na cristalinidade do material nas quatro composições estudadas com o aumento da temperatura de tratamento. Após a eliminação de grande parte dos compostos orgânicos provenientes do processo de síntese em até 700ºC (vide tópico 6.1.1) o processo de cristalização é favorecido.

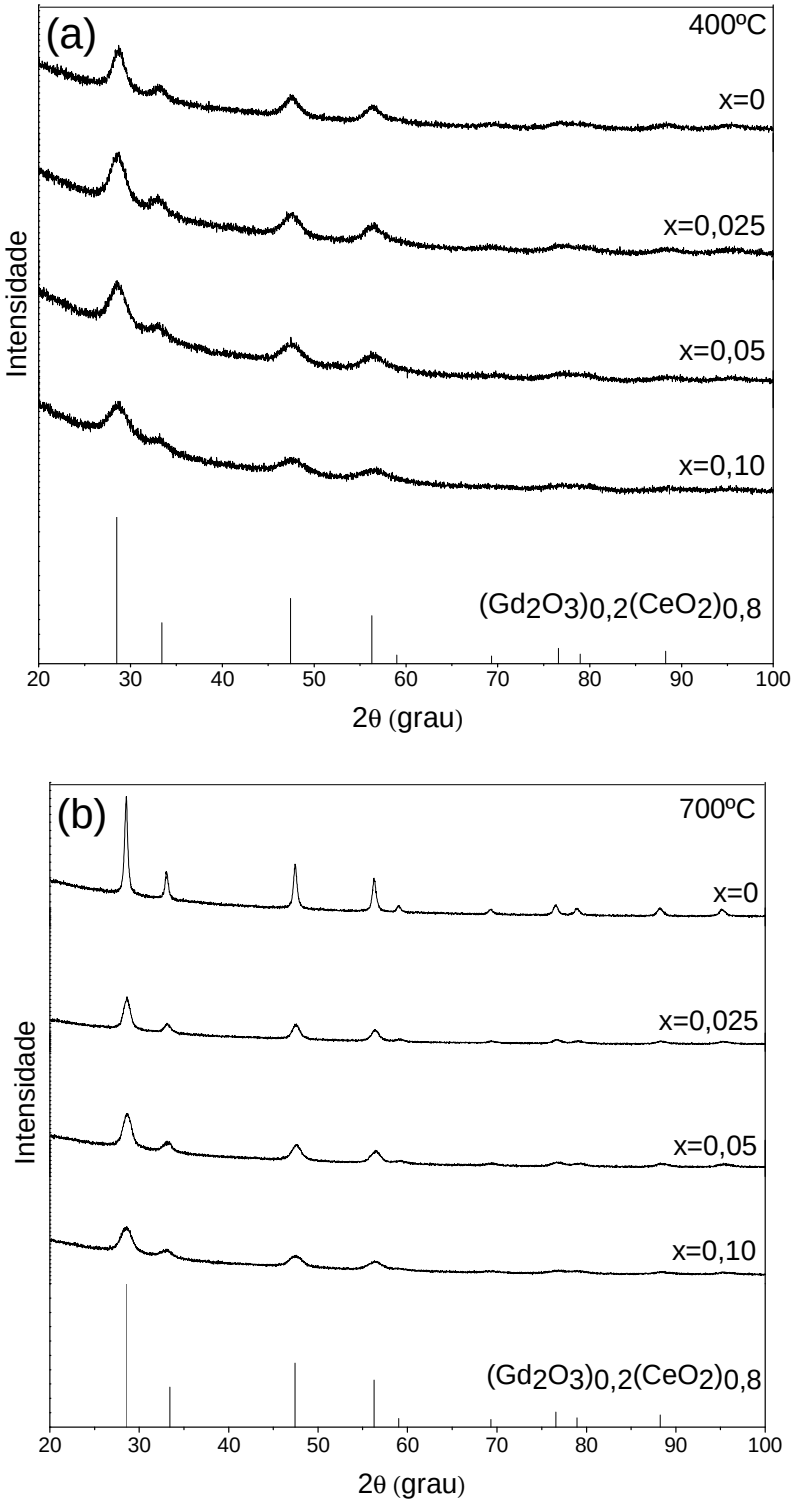


Figura 6.4. Difratogramas de raios X dos materiais, $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidos ao tratamento térmico a (a) 400ºC e (b) 700ºC, por 4 h.

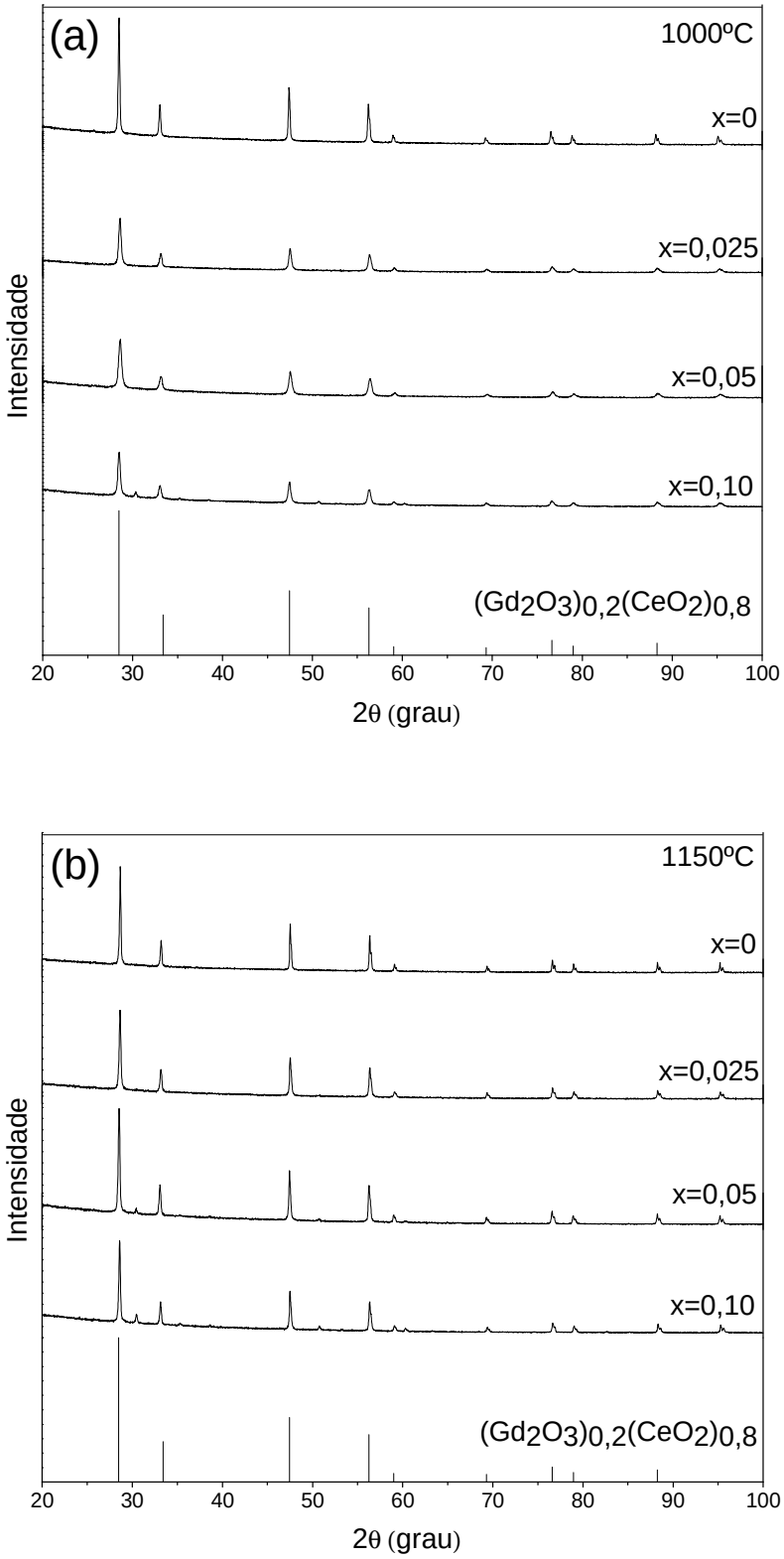


Figura 6.5. Difratogramas de raios X dos materiais, $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidos ao tratamento térmico a (a) 1000ºC e (b) 1150ºC, por 4h.

Comparando-se a posição dos picos de difração (reflexões de Bragg das quatro amostras calcinadas nas quatro temperaturas) com os dados cadastrados no PDF (*Powder Diffraction File* – PDF-2003) verifica-se que se trata majoritariamente de estruturas tipo fluorita (vide Figura 6.6), um sistema cúbico de face centrada e grupo espacial Fm3m (PDF 75-0162). Essa estrutura será referida daqui em diante como céria. É importante citar que a ficha PDF 75-0162 apresenta 2θ até aproximadamente 90º, não confirmando o pico de difração em 2θ = 95,4º. No entanto, outras fichas PDF referentes também à céria (PDF 34-0394) confirmam a presença deste pico de difração (vide Figura 6.6).

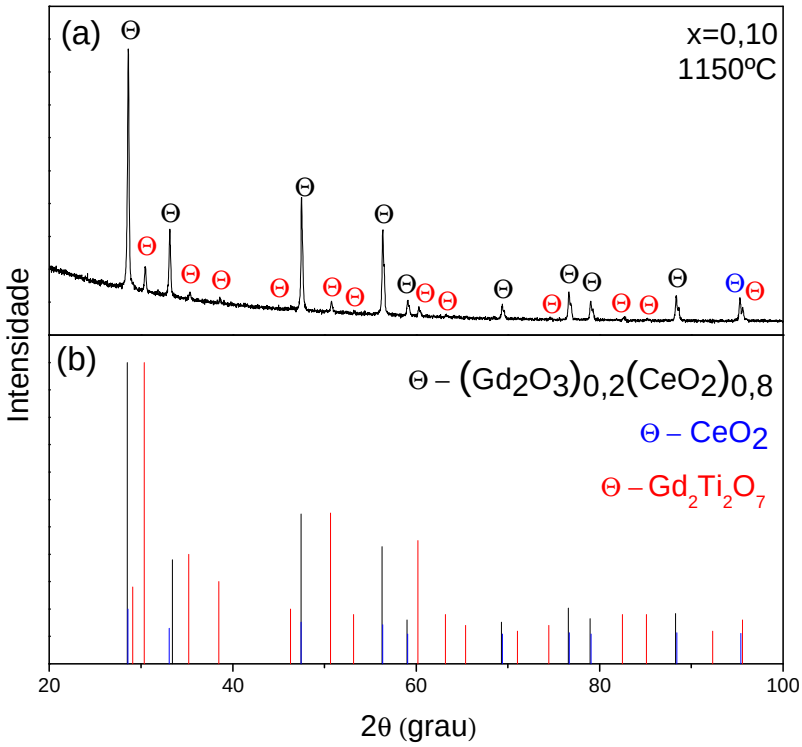


Figura 6.6. Difratograma de raios X do material (a) $Ti_{0,10}(Gd_{0,18}Ce_{0,72})O_{(2-\delta)}$ (x=0,10), submetido ao tratamento térmico a 1150ºC por 4h e (b) PDF 75-0162 (preto), PDF 34-0394 (azul) e PDF 23-0259 (vermelho).

Comparando os difratogramas das amostras tratadas à mesma temperatura [vide Figuras 6.4(a-b) e 6.5(a-b)], observa-se que o titânio é inserido substitucionalmente na estrutura da céria (justificado pela ausência de picos que não os da céria) o que leva a um decréscimo na intensidade e alargamento dos picos de difração. Isso ocorre à custa do aumento na deformação da rede cristalina que impede o processo de ordenamento estrutural (diminuição na cristalinidade do material) da fase céria, como observado principalmente para

as amostras calcinadas entre 400ºC e 1000ºC. A hipótese é de que a deformação é causada pela inserção do Ti^{4+} de menor raio iônico (r_{TiIV} = 0,605Å) quando comparado com os de Ce^{4+} (r_{CeIV}: 0,870 Å) e Gd^{3+} (r_{GdII}: 0,934 Å). Tal deformação não é suprimida em temperaturas de calcinação baixa (≤700^{o}C) ou quando o teor de titânio é baixo (x≤0,05 para 1000^{o}C e x≤0,025 para 1150^{o}C) sendo que, as amostras obtidas sob estas condições, são monofásicas. Fora destas condições (x>0,05 para 1000^{o}C e x>0,025 para 1150^{o}C), a difusão iônica é intensa e suficiente para promover a supressão (da deformação) e segregação de componentes (precipitação de fases secundárias).

Vários são os trabalhos que estudaram o óxido de cério dopado com gadolínio (SEO, 2006; FUENTES, 2008; IM, 2008) e que indicam a formação da fase céria (monofásica), mas somente Pikalova *et al.* (PIKALOVA, 2008) trabalham com o sistema cerâmico ternário de CeO_2-Gd_2O_3-TiO_2, mais especificamente com $(1\text{-}x)Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta} + xTiO_2$, onde 0≤x≤0,06. O material foi sintetizado pela reação no estado sólido a temperatura de 1300ºC por 2 horas ao ar e a 1520ºC por 3 horas ao ar. Os autores obtiveram a formação da céria monofásica, de grupo espacial Fm3m, para 0≤x≤0,03, Embora não citassem nenhuma base de dados de estrutura cristalina como referencial, eles mostram que quando x>0,03 e o material $(1-x)Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta} + xTiO_2$ é tratado termicamente a 1520ºC ocorre a formação da segunda fase, de $Gd_2Ti_2O_7$ de estrutura pirocloro. Comparando-se os resultados experimentais da presente dissertação com os das fichas do banco de dados PDF, verifica-se que os picos observados em amostras com titânio a x>0,05, tratadas a 1000^{o}C, e x>0,025, tratadas a 1150^{o}C, se referem às reflexões do Titanato de Gadolínio, $Gd_2Ti_2O_7$ (PDF 23-0259), como mostra a Figura 6.6. A quantificação desta fase bem como a determinação dos parâmetros de rede desta e da fase principal foi realizada através da análise por refinamento estrutural (Método de Rietveld) (RIETVELD, 1969), mostrados a seguir.

O Método de Rietveld foi utilizado, assim, com o intuito de caracterizar a estrutura quanto à quantidade das fases, parâmetros cristalográficos das células e eventuais deformações da rede para cada fase presente nos materiais estudados. Tais dados constam das Tabelas 6.2 e 6.3. Os respectivos valores de *Rwp*, S e R_B estão na Tabelas 6.4 e 6.5.

Primeiramente, o método de Rietveld confirmou que as reflexões de Bragg das quatro amostras, mostradas nas Figuras 6.4(a-b) e 6.5(a-b), são da fase céria [fluorita de estrutura cúbica de face centrada, grupo espacial Fm3m (PDF 75-0162)]. Confirmou também que os picos adicionais observados nos difratogramas das amostras contendo titânio a x=0,10, calcinada a 1000ºC, e amostras com x>0,025, calcinadas a 1150ºC, pertencem ao titanato de gadolínio, $Gd_2Ti_2O_7$ [estrutura cúbica de face centrada, grupo espacial Fd3m (PDF 23-0259)].

Tabela 6.2. Parâmetros estruturais da fase céria obtidos através do Método de Rietveld, para $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, onde $0 \leq x \leq 0,10$, calcinados a 400ºC, 700ºC, 1000ºC e 1150ºC.

400°C						
x	QF (%)	*a* (Å)	2θ (graus)	FWHM (2θ) (graus)	*t* (nm)	ρ (g/cm^3)
0	100	5,420	56,34	2,01	4,68	7,259
0,025	100	5,410	56,36	2,39	3,94	7,201
0,05	100	5,407	56,39	2,78	3,39	7,114
0,10	100	5,399	56,49	3,61	2,61	6,948
700°C						
x	QF (%)	*a* (Å)	2θ (graus)	FWHM (2θ) (graus)	*t* (nm)	ρ (g/cm^3)
0	100	5,4236	56,23	0,45	20,90	7,244
0,025	100	5,4168	56,33	1,02	9,23	7,173
0,05	100	5,4126	56,39	1,34	7,03	7,091
0,10	100	5,4060	56,39	1,86	5,06	6,920
1000ºC						
x	QF (%)	*a* (Å)	2θ (graus)	FWHM (2θ) (graus)	*t* (nm)	ρ (g/cm^3)
0	100	5,4257	56,21	0,155	60,69	7,236
0,025	100	5,4215	56,32	0,300	31,37	7,155
0,05	100	5,4189	56,35	0,390	24,13	7,067
0,10	96,4	5,4169	56,26	0,328	28,68	6,977
1150ºC						
x	QF (%)	*a* (Å)	2θ (graus)	FWHM (2θ) (graus)	*t* (nm)	ρ (g/cm^3)
0	100	5,4258	56,36	0,127	74,10	7,235
0,025	98,3	5,4224	56,36	0,176	53,48	7,241
0,05	97,5	5,4212	56,28	0,165	57,04	7,239
0,10	94,0	5,4183	56,35	0,165	57,06	7,228

QF: Quantidade da fase; *a*: parâmetro de rede; 2θ: posições do pico (311) do DRX; FWHM: largura à meia altura do pico (311) no DRX; *t*: tamanho de cristalito calculado através da fórmula de Sherrer (CULLITY, 1978); densidade teórica (ρ).

Tabela 6.3. Parâmetros estruturais da fase secundária (titanato de gadolínio) obtidos através do Método de Rietveld, para $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, onde $0 \leq x \leq 0,10$, calcinados a 1000ºC e 1150ºC.

1000ºC						
x	QF (%)	*a* (Å)	2θ (graus)	FWHM (2θ) (graus)	*t* (nm)	ρ (g/cm^3)
0	0	-	-	-	-	-
0,025	0	-	-	-	-	-
0,05	0	-	-	-	-	-
0,10	3,6	10,1835	30,36	0,183	46,98	6,571
1150ºC						
x	QF (%)	*a* (Å)	2θ (graus)	FWHM (2θ) (graus)	*t* (nm)	ρ (g/cm^3)
0	0	-	-	-	-	-
0,025	1,7	10,1950	30,50	0,273	31,50	6,549
0,05	2,5	10,1860	30,42	0,144	59,71	6,566
0,10	6,0	10,1848	30,55	0,144	59,71	6,569

QF: Quantidade da fase; *a*: parâmetro de rede; 2θ: posições do pico (222) do DRX; FWHM: largura a meia altura do pico (222) de DRX; *t*: tamanho de cristalito calculado através da fórmula de Sherrer (CULLITY, 1978); densidade teórica (ρ).

O refinamento da fase principal de céria resultou em valores de *Rwp* menores que 4,50%, R_B menores que 3,43% e S com máximo de 1,21, indicando que a sua qualidade foi satisfatória (Tabelas 6.4 e 6.5). Para a fase secundária, o refinamento resultou em valores de R_{B2} relativamente altos (Tabela 6.5), possivelmente causados pela baixa quantidade dessa fase. No caso, os picos de difração confundem-se com os ruídos da linha de base (*background*) não sendo detectados pelo refinamento como sinais desta fase, mas são contabilizados no cálculo estatístico, aumentando a incerteza e conseqüentemente aumentando o valor de R_{B2}.

Tabela 6.4. Qualidade do refinamento do sistema de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinados a 400ºC e 700ºC.

x	400°C				700°C			
	R_B	R_{WP} (%)	R_{EXP} (%)	S	R_B	R_{WP} (%)	R_{EXP} (%)	S
0	3,43	4,16	3,89	1,07	1,57	3,06	2,87	1,06
0,025	3,22	3,74	3,50	1,06	1,83	3,56	3,43	1,04
0,05	2,40	3,67	3,45	1,06	1,32	3,23	2,98	1,08
0,10	1,85	3,69	3,52	1,05	1,67	3,07	2,93	1,04

Tabela 6.5. Qualidade do refinamento do sistema de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinados a 1000ºC e 1150ºC.

x	1000°C					1150°C				
	R_{B1}	R_{B2}	R_{WP} (%)	R_{EXP} (%)	S	R_{B1}	R_{B2}	R_{WP} (%)	R_{EXP} (%)	S
0	1,74	-	3,30	2,86	1,15	3,84	-	4,50	3,72	1,21
0,025	1,49	-	3,67	3,42	1,07	1,95	27,81	3,90	3,56	1,09
0,05	1,38	-	3,22	2,99	1,07	1,27	21,59	3,63	3,26	1,11
0,10	1,41	12,35	3,28	3,07	1,06	1,99	14,04	1,71	3,45	1,07

R_{B1}: fase principal (céria); R_{B2}: fase secundária (titanato de gadolínio).

No que se refere aos parâmetros estruturais obtidos pelo REMR, apresentados nas Tabelas 6.2 e 6.3, observa-se que para os materiais calcinados a 400ºC a inserção do titânio na estrutura da céria pode ser comprovada pelo deslocamento dos picos para maiores ângulos em função do aumento da concentração de titânio. Além disso, percebe-se um aumento nos valores de FWHM, confirmando a diminuição da cristalinidade com o aumento da concentração do titânio. Devido a seu menor raio iônico ($r_{Ti\ IV}$ = 0,605 Å), quando comparado aos raios iônicos do cério ($r_{Ce\ IV}$ =0,87 Å) e gadolínio ($r_{Gd\ III}$ =0,934 Å), a inserção de titânio (substitucional) na céria leva tanto a uma redução nos valores dos parâmetros de rede, e conseqüente deslocamento do pico, quanto a uma diminuição na cristalinidade (diminuição no ordenamento estrutural), causado pela deformação na rede cristalina (tensão). Esclarece-se que a Tabela 6.2 lista os dados sobre o pico referente ao plano (311).

O aumento da temperatura de calcinação para 700ºC leva a um aumento na cristalinidade do material para todas as composições, mas a influência do titânio no processo de cristalização é similar ao observado para a temperatura de 400ºC. Não obstante, para x=0, o aumento da temperatura de calcinação de 400ºC para 700ºC leva a aumento no tamanho médio de cristalito em aproximadamente quatro vezes enquanto que para $0,025 \leq x \leq 0,10$ leva a

um aumento de aproximadamente duas vezes, indicando que a dinâmica de cristalização é mais lenta para o material que contem titânio, pelo menos nesta faixa de temperatura.

Para os materiais calcinados a 1000ºC percebe-se um aumento significativo da cristalinidade para $0 \leq x \leq 0,05$, sendo que o tamanho médio de cristalito é cerca de três vezes maior do que para os materiais calcinados a 700ºC com mesma composição. Além disso, a influência do titânio no processo de cristalização é similar ao observado em menores temperaturas, para as quais se observa o aumento da amorficidade ou diminuição do tamanho dos cristalitos (diminuição nos valores de FWHM) com o aumento da quantidade de titânio. Entretanto, quando se aumenta a quantidade de titânio de x=0,05 para 0,10 observa-se a diminuição nos valores de FWHM concomitantemente ao aparecimento de uma segunda fase cristalina (titanato de gadolínio). O tamanho do cristalito é cerca de 1,2 vezes maior que o da amostra contendo titânio a x=0,05 e cerca de 6 vezes o do mesmo material calcinado a 700ºC. Isso é um indicativo de que o Ti^{4+} sai da rede e leva a um aumento da dinâmica de cristalização da céria, ou seja, a saída de parte do titânio diminui a deformação da rede, facilitando o ordenamento e o crescimento dos cristais.

Nos materiais calcinados a 1150ºC percebe-se um aumento da cristalinidade quando comparada aos materiais calcinados a 1000ºC, embora este aumento seja menos intenso do que quando a temperatura foi aumentada de 700ºC para 1000ºC. A 1150ºC a influência do titânio proporciona tendências diferentes das observadas nos materiais calcinados a 400ºC, 700ºC e 1000ºC. Como observado nas Tabelas 6.2 e 6.3, já em x=0,025 o REMR detectou a precipitação da fase de titanato de gadolínio (1,7% de $Gd_2Ti_2O_7$ em mol). Paralelamente, houve um aumento nos valores de FWHM dos picos da céria em relação aos da amostra x=0. Isso significa que o titânio, apesar de estar na fase secundária, encontra-se também inserido na fase céria e impede o ordenamento estrutural. Cabe lembrar também que, ao formar a fase secundária, parte do gadolínio é também seqüestrada da céria. Isso aumentaria o ordenamento (diminuição do FWHM) da fase céria, porém, a quantidade de titânio inserida é tal que resulta num maior desordenamento dessa fase. Por outro lado, para x=0,05, a quantidade de Ti segregada na forma de titanato de gadolínio (2,5%) leva a uma diminuição dos valores de FWHM da céria. Isso sugere duas possibilidades: (i) ou a quantidade de titânio que permaneceu na céria é menor que aquela encontrada no material a x=0,025 ou, (ii) a quantidade total de titânio e gadolínio que permaneceu na céria é menor e tal que resulta num maior ordenamento dessa fase. Para x=0,10, a segregação de titanato de gadolínio é ainda maior, o que é esperado, porém, o valor de FWHM não muda em relação ao

do x=0,05. Isso sugere que a quantidade de gadolínio e titânio que permaneceram na céria é tal que resulte num ordenamento semelhante ao do material a x=0,05.

Ainda sobre as amostras tratadas à 1150^{o}C cabe levantar que, entre as causas dos altos valores do índice R_{B2} (Tabela 6.5) está a possibilidade da formação de compostos que podem segregar junto com o titanato de gadolínio como: Gd_2O_3, TiO_2, Ce_2TiO_5 e $Ce_2Ti_2O_7$. No entanto, a segregação do TiO_2 e Gd_2O_3 é descartada, devido à ausência de picos referentes a estas fases nos difratogramas. Ademais, o Gd_2O_3 é solúvel na rede céria até aproximadamente 25% em mol (SEO, 2006.). Com relação à Ce_2TiO_5 e à $Ce_2Ti_2O_7$ a formação pode ser favorecida desde que seja termodinamicamente possível (viável).

Concluindo, quando a temperaturas de calcinação é baixa (≤700^{o}C) ou quando o teor de titânio é baixo (x≤0,05 para 1000^{o}C e x≤0,025 para 1150^{o}C), as amostras são monofásicas (céria). Fora destas condições (x>0,05 para 1000^{o}C e x>0,025 para 1150^{o}C), a difusão iônica é intensa o suficiente para promover a supressão da deformação pela segregação de alguns componentes (precipitação de fase secundária de $Gd_2Ti_2O_7$) e atingir um estado de menor energia em que se estabelece o equilíbrio entre as fases.

Como citado anteriormente, somente Pikalova *et al.* (PIKALOVA, 2008) trabalham com o sistema cerâmico semelhante ao deste trabalho: [(1-x)$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ + xTiO_2, onde 0≤x≤0,06], avaliando a influência do TiO_2 nas propriedades de sinterização e elétricas do material. Partiram de uma mistura de óxidos e finalizaram com a sinterização a 1300^{o}C para sua obtenção. Observa-se que o sistema requer uma composição adequada do TiO_2 no sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ para permitir a utilização do material como suporte anódico nas SOFCs. O trabalho acima, apesar de não focalizar o tipo de utilização do sistema [(1-x)$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ + xTiO_2, onde 0≤x≤0,06], indica que a presença de TiO_2 nos contorno de grãos melhora as propriedades elétricas (condução iônica/eletrônica em atmosferas pobre ou rica em O_2) e de sinterização; baixas quantidades de TiO_2 (1% em mol) prejudicam as propriedades elétricas (devido à captura do elétron pelo Ti^{4+}); alta quantidade de TiO_2 (≥3% em mol) prejudica ambas propriedades, elétrica e de sinterização, devido à precipitação de uma segunda fase (titanato de gadolínio) nos contornos de grãos. Resumindo, de acordo com os autores, o conteúdo de TiO_2 ótimo do ponto de vista da sinterização e propriedades elétricas é de cerca de 2% em mol.

Domingues (DOMINGUES, 2009), no estudo do sistema [$Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com 0≤x≤0,50] para utilização como suporte anódico para SOFC, mostrou que existe uma correlação entre a solubilidade do titânio e temperatura de tratamento do material. Observou que a precipitação de titânio (na forma de titanato de samário)

intensifica a medida que a temperatura aumenta. Ele encontrou que a resistência relativa ao transporte intergrão é determinante na condutividade dos materiais estudados e que a fase secundária (de titanato de samário) melhora a condutividade dessa interface (em duas vezes quando adicionou o titânio a x=0,10) sendo que a adição de titânio não modifica substancialmente a resistência intragrão. Ele observou também que a condutividade, sob baixa pressão parcial de oxigênio (P_{O2}), das amostras com titânio a x=0 e x=0,05 foi melhor do que a da amostra com x=0,10 em toda faixa de temperatura estudada (de 800^{o}C a 1000^{o}C). As amostras apresentaram características de duplo condutor (iônico-eletrônico) sob baixas pressões parciais de oxigênio sendo que a condição em que a condutividade eletrônica se equipara à iônica ($\sigma_e=\sigma_i$) é alcançada sob diferentes P_{O2}, a saber: a da amostra a x=0,05 > x=0 > x=0,10. Esclarece-se que a condutividade iônica depende basicamente da quantidade do modificador formador de vacâncias (cátion aliovalente) e temperatura. A eletrônica depende do modificador isovalente (no caso Ti^{4+}) e P_{O2}, uma vez fixado a quantidade do modificador aliovalente (no caso Gd^{3+}).

Koutcheiko *et al.* (KOUTCHEIKO, 2005) investigaram o efeito do $Sm_2Ti_2O_7$ na atividade catalítica (reforma de metano) e condutividade do compósito de CeO_2-$Sm_{0,5}Ti_{0,5}O_{1,75}$. Os autores observaram um aumento significativo na condutividade iônica (cerca de 20 vezes em relação ao do óxido de cério) e o atribuíram à melhora no transporte através da região intergranular rica em titanato. Observaram também, uma diminuição na energia de ativação aparente (de 1,86eV para 1,05eV) e no coeficiente de expansão térmica e um aumento na atividade catalítica para a reforma do metano (aumento na conversão de metano em cerca de 2,5 vezes) comparado com a céria pura.

Por isso, considerando que na presente dissertação constatou-se a presença de segunda fase, de titanato de gadolínio, quando são adicionados 10% em mol de TiO_2 ao sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ (3,6% e 6,0% em mol em amostras tratadas a 1000ºC e 1150ºC, respectivamente) torna-se necessária a avaliação da sua influência nas propriedades catalíticas e elétricas para a utilização do sistema de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ como suporte anódico nas SOFCs.

6.1.3. Análises textural por Adsorção de Nitrogênio a 77 K

As isotermas de adsorção de N_2 das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, onde $0 \leq x \leq 0,10$, estão mostradas nas Figuras 6.7 e 6.8(a-b).

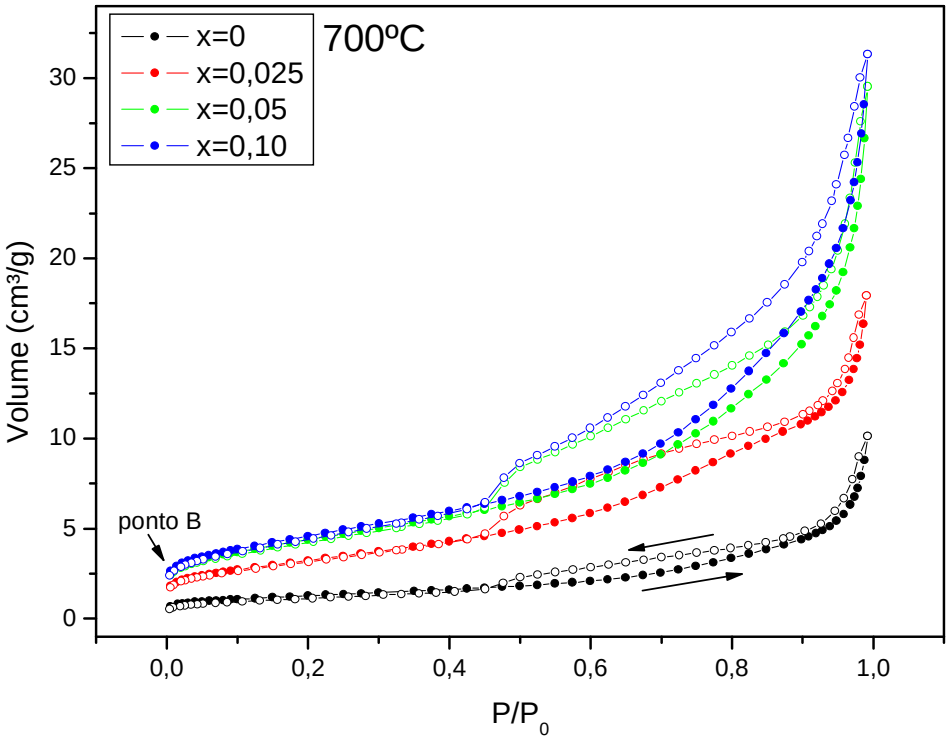


Figura 6.7. Isotermas de adsorção de N_2 a 77K das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinadas a 700°C, em função da concentração de titânio. (marcadores cheios: ramo adsorção; marcadores abertos: ramo dessorção).

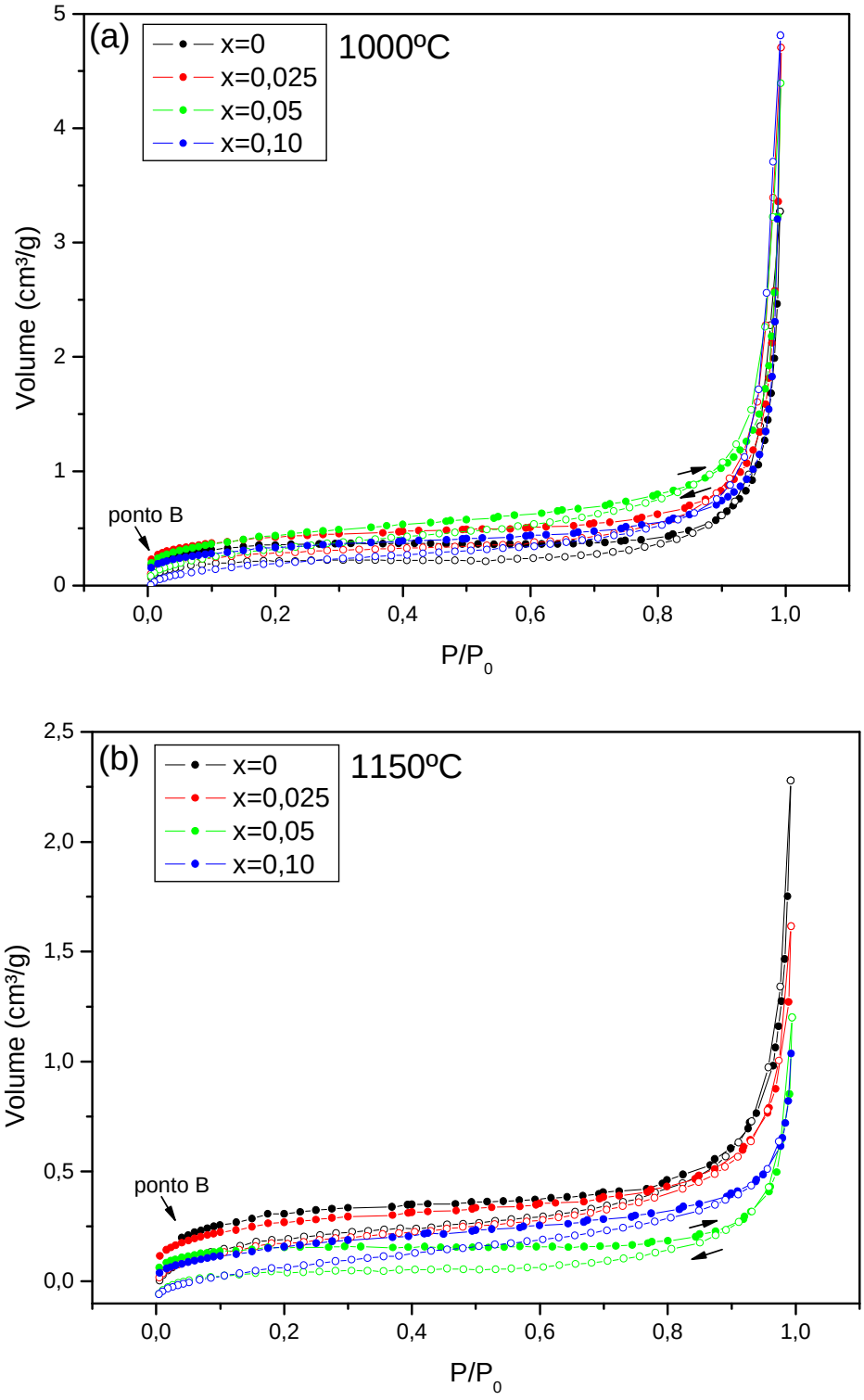


Figura 6.8. Isotermas de adsorção de N_2 a 77K das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinadas a: a) 1000°C e b) 1150°C, em função da concentração de titânio. (marcadores cheios: ramo adsorção; marcadores abertos: ramo dessorção).

O perfil das isotermas permite dizer que as amostras calcinadas a 700ºC (vide Figura 6.7) podem ser classificadas como sendo do tipo II (classificação IUPAC) (SING,

1985), característica de materiais não porosos ou que contém macroporos. De acordo com BRUNAUER (1940), esse perfil também se enquadra no perfil do tipo II, pois os valores das constantes BET, c, são maiores que a unidade (c, em torno de 100, que indica a presença de uma interação física adsorvente-adsorvato). Observa-se também nas quatro isotermas a presença de histereses, classificadas como sendo do tipo H3 (classificação IUPAC) (SING, 1985), associadas a materiais com aglomerados de partículas tipo placa (*plate-like*), com a presença de poros com aberturas estreitas e compridas (*slit-shaped pores*) e de tamanho no intervalo de 2 a 50 nm, denominados mesoporos.

As isotermas das amostras tratadas a 1000ºC e 1150ºC [vide Figura 6.8(a-b)] são praticamente coincidentes e exibem perfil das isotermas classificado como do tipo II (classificação IUPAC) (SING, 1985), característico de materiais não porosos ou que contêm macroporos. De acordo com BRUNAUER (1940), esse perfil também se enquadra no perfil do tipo II, pois os valores das constantes BET, c, também são maiores que a unidade (c entre 22 e 200 que indica a presença de uma interação física adsorvente-adsorvato). Como para o caso dos materiais calcinados a 700ºC, observa-se nas oito isotermas dos materiais calcinados a 1000ºC e 1150ºC a presença de histereses do tipo H3 (classificação IUPAC) (SING, 1985), porém, com tamanho bastante reduzido devido à baixa área superficial. Outro fato bastante evidente é que o volume de gás adsorvido nos materiais calcinados a 1000ºC e 1150ºC é muito inferior ao dos calcinados a 700ºC, cerca de 6 vezes menor para o material calcinado a 1000ºC e 12 vezes menor para o material calcinado 1150ºC [vide Figuras 6.7 e 6.8(a-b)], mostrando a forte diminuição da área superficial e porosidade (vide Tabelas 6.6 e 6.7) quando se aumenta a temperatura de calcinação.

De maneira geral, observa-se um aumento da área superficial com o aumento da quantidade de titânio, indicando que este impede a coalescência dos cristalitos (vide Tabela 6.2). O volume total de poro e a porosidade (Equação 6.1) também aumentam com a quantidade de titânio. Cita-se, por exemplo, que a amostra a x=0,10 apresenta uma porosidade 3 vezes maior do que a amostra com x=0 quando a temperatura de calcinação é de 700ºC, mostrada na Tabela 6.7. Segundo os resultados da difratometria, a presença do titânio aumenta a tensão da rede cristalina que impede o crescimento do cristal, acarretando num aumento na área superficial. Supõe-se ainda que à 700ºC a difusão iônica não é suficiente para intensificar o processo de sinterização. A concentração crítica parece estar em torno de x=0,05 uma vez que para x≥0,05 o volume total de N_2 adsorvido, a porosidade e área superficial não variam significantemente [vide Figura 6.7, Figura 6.8(a-b), Tabela 6.6 e Tabela 6.7].

Quanto aos resultados de área superficial e porosidade das amostras tratadas a 1000ºC e 1150ºC, as tendências não são claras. Provavelmente isso se deve às limitações do método onde as medidas de adsorção tornam-se imprecisas em sólidos com baixa área superficial (geralmente ~1m^2/g).

Tabela 6.6. Evolução da área superficial (m^2/g) do $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ em função da concentração de titânio e temperatura de calcinação.

x	Área Superficial S_{BET} (m^2/g)		
	700ºC	1000ºC	1150ºC
0	5	~1	~1
0,025	12	~1	~1
0,05	16	~2	<1
0,10	17	<1	<1

Tabela 6.7. Evolução do volume total de poros (10^{-3} cm^3/g) e porosidade (%) em função da concentração de titânio nas amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, para as três temperaturas de calcinação.

x	700ºC		1000ºC		1150ºC	
	V_{tp} (10^{-3} cm^3/g)	*P* (%)	V_{tp} (10^{-3} cm^3/g)	*P* (%)	V_{tp} (10^{-3} cm^3/g)	*P* (%)
0	10	7	~2	~2	~2	~1
0,025	21	13	~3	~2	~2	~1
0,05	33	19	~3	~3	<1	<1
0,10	37	20	~2	~2	<1	<1

V_{tp}: volume total de poros (10^{-3} cm^3/g) obtido pelo volume de gás adsorvido à $P/P_0 \cong 1$);
P: porosidade (%) obtida pela Equação 6.1.

$$\%P = \left[\frac{V_{tp}}{\left(V_{tp} + \frac{1}{\rho_t} \right)} \right] . 100 \qquad (6.1)$$

onde :

V_{tp} = volume total de poros em cm^3/g obtidos pela medidas de área superficial.

ρ_t = densidade teórica em g/cm^3 determinada pelo Método de Rietveld.

O tratamento dos dados das isotermas através do método BJH permite obter o gráfico da distribuição de tamanho médio de poros nas amostras, como mostram as Figuras 6.9 e 6.10(a-b). Nota-se, que os materiais tratados a 700ºC são ricos em poros com tamanho entre 2 e 50 nm (mesoporos) sendo que a população de poros de tamanho entre 2 e 15nm são majoritários. Além disso, o aumento da histerese com o aumento da quantidade de titânio (vide Figura 6.7) indica que volume adsorvido nos mesoporos aumentou e que, conseqüentemente, há um aumento na quantidade de mesoporos com diâmetros maiores (vide Figura 6.9).

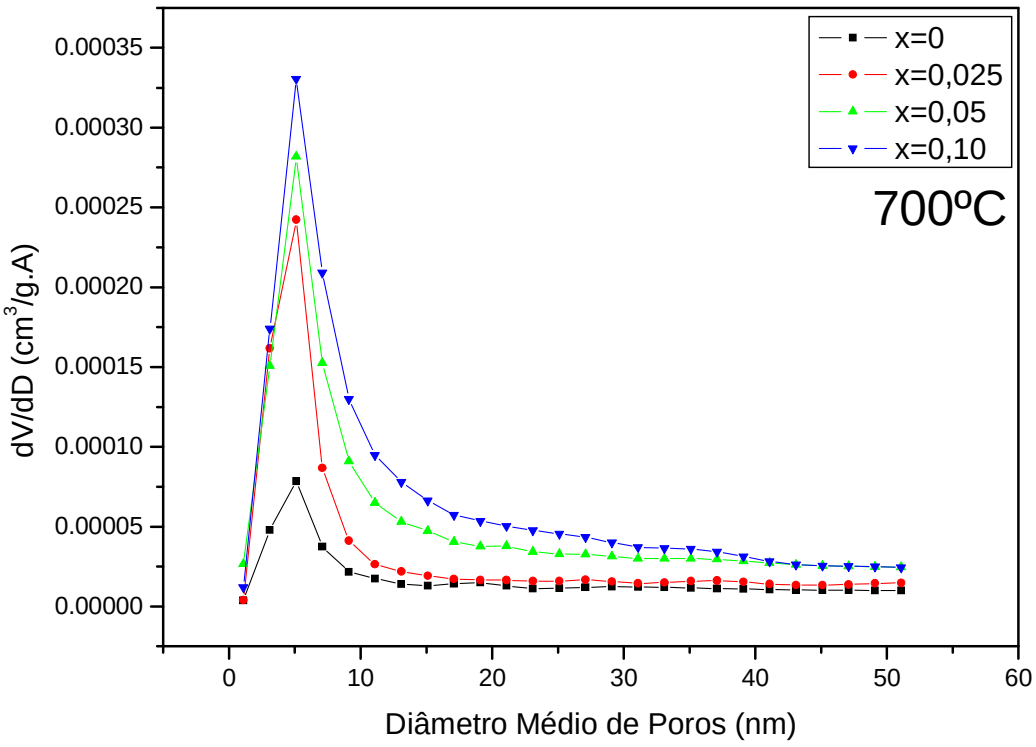


Figura 6.9. Distribuição de tamanho médio de poros das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinadas 700°C, em função da concentração de titânio.

Para os materiais calcinados a 1000ºC e 1150ºC [vide Figuras 6.10(a-b)], a quantidade de poros é pequena devido a baixa quantidade de volume adsorvido.

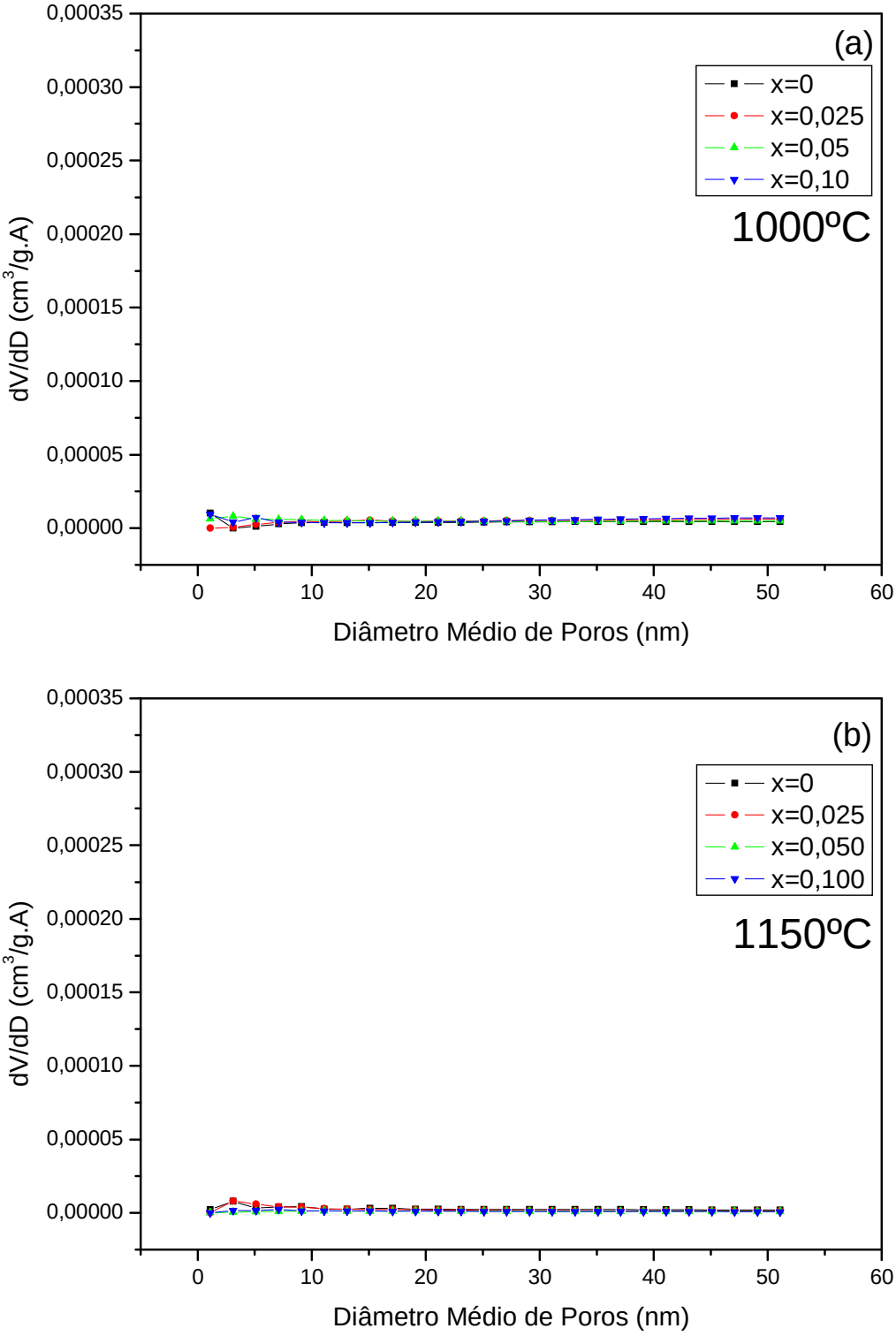


Figura 6.10. Distribuição de tamanho médio de poros das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinadas a: a) 1000°C e b) 1150°C, em função da concentração de titânio.

Concluindo, considera-se que à 700ºC, a difusão iônica do titânio ainda não é suficiente para iniciar o processo de sinterização e que a presença de tensões na rede diminui

o tamanho dos cristais e impede a sua coalescência. Conseqüentemente, a área superficial e porosidade aumentam com o aumento da quantidade de titânio. A elevação da temperatura de calcinação de 700ºC para 1000ºC e 1150ºC leva a uma forte diminuição da área superficial e porosidade, indicando que a difusão iônica do titânio nestas temperaturas é intensificada, promovendo alta sinterização.

No que tange a importância destes resultados para a aplicação deste material como suporte anódico em SOFC, constata-se que, do ponto de vista da condutividade elétrica, esta sinterização observada em amostras tratadas a 1150ºC pode ser benéfica, pois pode diminuir a contribuição da resistência intergrão na condutividade elétrica (DOMINGUES, 2009). Além disso, há trabalhos na literatura (FARO, 2007) que mostram que altos valores de porosidade dificultam a aderência do filme anódico sobre o eletrólito. Por outro lado, sabe-se que a porosidade do material anódico é importante (FLORIO, 2004 apud MINH, 1993) para permitir a difusão de gases reagentes e produtos da reação catalítica e evitar as polarizações eletródicas por concentração. Uma vez que os valores de porosidade obtidos para os materiais calcinados a 1150ºC foram baixos (inferiores ao valor considerado ideal de 40%), torna-se necessário a otimização do processo de síntese e processamento do pó cerâmico com o uso de compostos formadores de poros na preparação do material anódico com atividade para reforma.

6.1.4. Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 6.11(a-d), 6.12(a-d) e 6.13(a-d) são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidas ao tratamento térmico a 700ºC, 1000ºC e 1150ºC, respectivamente, em função do teor de titânio.

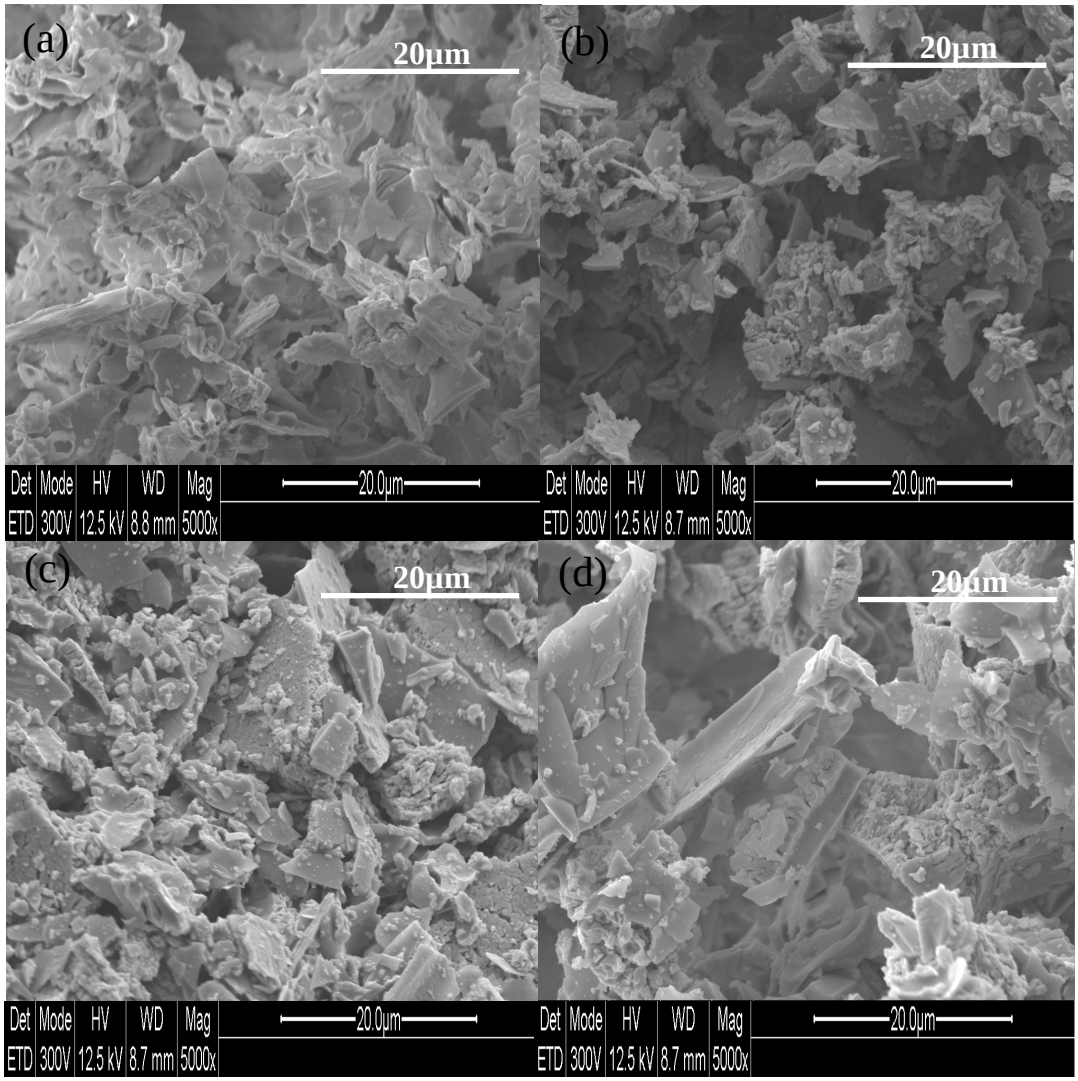


Figura 6.11. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidas ao tratamento térmico a 700ºC: (a) x=0; (b) x=0,025; (c) x=0,05; e (d) x=0,10.

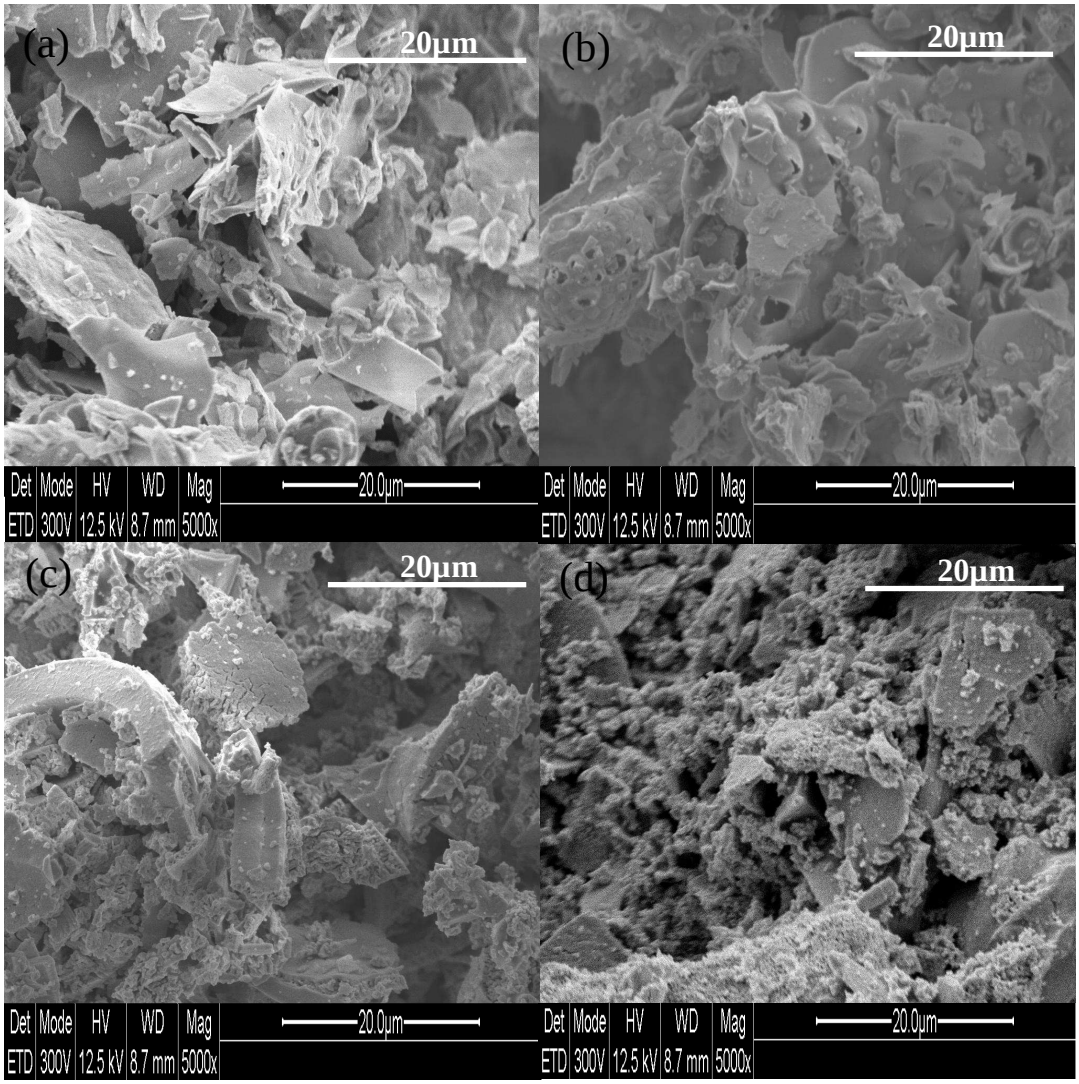


Figura 6.12. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidas ao tratamento térmico a 1000ºC: (a) x=0; (b) x=0,025; (c) x=0,05; e (d) x=0,10.

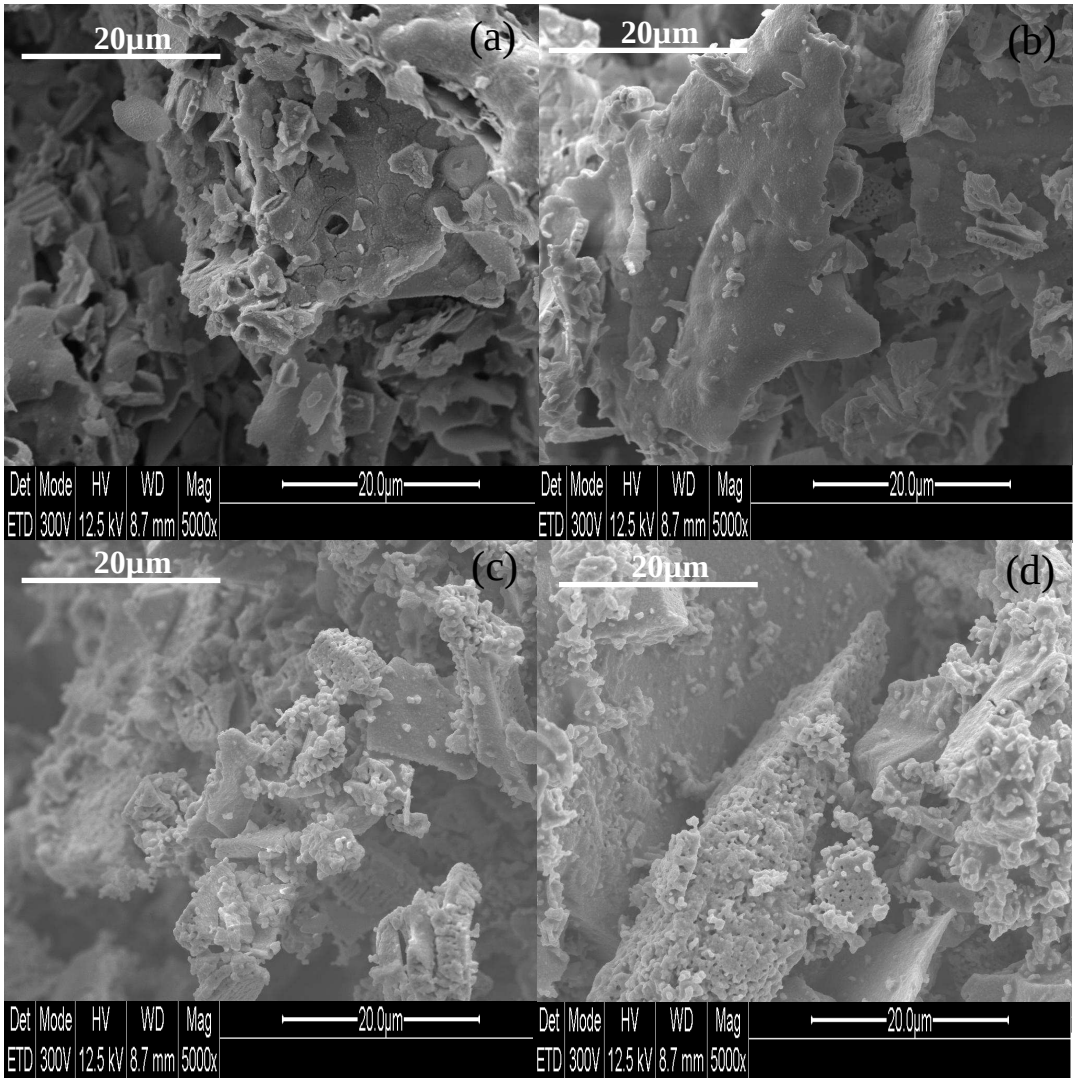


Figura 6.13. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidas ao tratamento térmico a 1150ºC: (a) x=0; (b) x=0,025; (c) x=0,05; e (d) x=0,10.

As micrografias das Figuras 6.11(a-d), 6.12(a-d) e 6.13(a-d) mostram de forma geral que os materiais sintetizados estruturam-se na forma de aglomerados com formato de placas irregulares heterogêneas constituídos de partículas sinterizadas. O grau de sinterização é tanto maior quanto maior a temperatura a qual foram submetidos. Nas imagens do MEV não se observa de forma clara influência da presença de titânio na morfologia do material, principalmente na das amostras tratadas a 700^{o}C. A exceção se nota quando há precipitação de fase secundária em que particulados menores encontram-se misturado aos aglomerados tipo placa (Figuras 6.12c, 6.12d, 6.13c e 6.13d). Estes particulados provavelmente se devem à presença da fase secundária que modifica a dinâmica da sinterização. Cabe ressalvar que na amostra contendo titânio a x=0,05, tratada a 1000ºC (vide Figura 6.12c), o DRX não detectou

a presença da fase secundária mas a morfologia é semelhante ao das amostras em que o DRX indicou a precipitação de titanatos (Figuras 6.12d, 6.13c e 6.13d). Nesta composição, portanto, esta fase pode estar presente numa dimensão não detectável pela técnica de DRX.

Na Tabela 6.8 são apresentados algumas características (tamanho do cristalito obtidos por DRX e tamanho de partícula obtida pelos dados da área superficial) das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, em função do teor de titânio e temperaturas de sinterização.

Tabela 6.8. Tamanho de partículas (d_{BET}, calculado pela Equação 6.2) e tamanho do cristalito [*t*, calculado por meio da equação de Scherrer (Equação 6.3)], e a relação d_{BET}/t.

x	700ºC			1000ºC			1150ºC		
	d_{BET} (nm)	*t* (nm)	d_{BET}/t	d_{BET} (nm)	*t* (nm)	d_{BET}/t	d_{BET} (nm)	*t* (nm)	d_{BET}/t
0	180,6	20,90	8,6	648,7	60,69	10,7	712,7	74,10	9,6
0,025	71,7	9,23	7,8	549,2	31,37	17,5	827,3	53,48	15,5
0,050	53,8	7,03	7,7	521,9	24,13	21,6	1468,0	57,04	25,8
0,100	52,5	5,06	10,4	702,4	28,68	24,5	1301,3	57,06	22,8

O tamanho de partículas (d_{BET}) foi estimado usando-se os dados de adsorção de N_2 a 77K (área superficial). A equação utilizada no cálculo considera que as partículas são esféricas e encontra-se abaixo.

$$d_{BET} = \frac{k}{S_{BET} \cdot \rho_t} \qquad (6.2)$$

onde :

k = fator de forma. É um valor teórico (razão entre a área e massa da partícula) que no caso de partículas esféricas k=6;

S_{BET} = área superficial (BET) em m^2/g;

ρ_t = densidade teórica em g/cm^3 (utilizou-se a densidade determinada pelo Método de Rietveld).

O tamanho do cristalito (*t*) foi calculado por meio da equação de Scherrer:

$$t = \frac{0{,}9.\lambda}{FWHM.cos\theta_B} \qquad (6.3)$$

onde,

λ = comprimento de onda da radiação K_α do cobre de 1,5405Å.
FWHM= largura à meia altura do pico dos planos (311) do DRX (em radianos).
θ_B= posição (ângulo) do pico dos planos (311) do DRX.

Nota-se que as partículas têm tamanhos entre 52 e 181 nm em materiais tratados a 700ºC, 649 a 702 nm para 1000ºC e 713 a 1468 nm para aqueles tratados a temperatura de 1150ºC. Estes valores são bastante inferiores ao tamanho dos aglomerados com formato de placas, observadas nas Figuras 6.11(a-d), 6.12(a-d) e 6.13(a-d). Entretanto, ao ampliar as imagens da MEV percebe-se que o aglomerado tipo placa é formado de fato por pequenas partículas sinterizadas de formato esférico que podem ser mais bem visualizadas numa imagem obtida por MEV-FEG (tópico 6.2.3). Nota-se que os tamanhos referidos acima são condizentes com o tamanho dos sinterizados de formato esférico observados nestas imagens. Isso quer dizer que a equação utilizada (6.2) foi adequada para estimar o tamanho das partículas. Por outro lado, os valores de d_{BET}/t indicam que estes sinterizados são por sua vez constituídos de cristalitos ainda menores.

A formação de partículas finas nanométricas (vide Tabela 6.8), característica de materiais sintetizados pelo método do precursor polimérico, leva a formação de aglomerados moles quando o material é calcinado a 700ºC. Nesta temperatura, a difusão iônica do titânio ainda não é suficiente para iniciar o processo de sinterização, preservando-se, assim, a alta área superficial e porosidade. Porém, o aumento da temperatura de calcinação a 1000ºC e 1150ºC aliada à presença destas nanopartículas finas, as quais são altamente reativas, e a intensa difusão iônica do titânio, promove a sinterização e a formação de aglomerados. Estes fatos podem ser observados nas Figuras 6.12(a-d) e 6.13(a-d).

Cita-se, por fim, que a literatura enfatiza a necessidade da obtenção de nanomateriais ultra-finos como uma forma de obter propriedades não convencionais possibilitando, por exemplo, a obtenção de comportamento eletrônico inusitado sob condições em que as amostras de tamanho de grão convencional (sub ou micrométrico) apresentavam somente condutividade iônica (MUCCILLO, 2005). Outros autores (SUN, 2006) mostram

que materiais ricos em mesoporos com formato aberto associada com a nanocristalinidade são características essenciais para a promoção do transporte de massa eletrônico/iônico e para maximizar o comprimento da região TPB. No entanto, a obtenção de cerâmicas nanofásicas não é trivial (MUCCILLO, 2008). Diversas tentativas foram feitas para a síntese de soluções sólidas à base de céria com tamanho de partículas inferiores a 100 nm, pois de acordo com o autor, as propriedades elétricas poderiam ser otimizadas em relação àquelas de materiais com tamanho de grãos sub-micrométricos ou micrométricos. Contudo, os resultados relatados até o momento mostraram pouca influência do tamanho de grãos na condutividade elétrica total tanto em cerâmicas de zircônia quanto à base de céria.

O material, objeto de estudo da presente dissertação obtido via método do precursor polimérico, apresenta características estruturais, texturais e morfológicas convencionais. Entanto, somente os testes considerando a aplicação, como: medidas condutividade elétrica, atividade catalítica e avaliação eletroquímica, podem proporcionar informações sobre quanto a cerâmica $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, pode ser interessante para suporte anódico nas SOFC. Trabalhos similares feitos no grupo (GEQS-IB), com $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, tem demonstrado que a adição de titânio em baixa concentração ($x \leq 0,05$) promove a condutividade eletrônica e diminui a resistência da região intergrão, sendo interessante do ponto de vista eletroquímico pois pode diminuir a polarização ôhmica e de transporte de espécies eletroativas (resistência interna). A redução na polarização por concentração, sob regime de reforma, fica a cargo da morfologia (distribuição de poros) e atividade do eletrodo para a reação de reforma, que é o objeto dessa dissertação.

6.1.5. Análise composicional semiquantitativa por Energia Dispersiva de raios X (EDX).

A análise composicional por energia dispersiva de raios X foi feita para o sistema, $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,100$, tratadas a 700°C em amostras na forma de pó previamente pastilhado. Escolheram-se amostras tratadas nesta temperatura de calcinação porque nelas não foram detectadas a presença de fase secundária (caracterização estrutural por difratometria de raios X e REMR). Os resultados obtidos por esta técnica estão relacionados na Tabela 6.9 e mostram uma boa concordância com os valores nominais. Os valores obtidos representam a média de pelo menos três medidas em áreas distintas e aleatórias da amostra,

sendo que em cada medida o feixe de raios X permaneceu por 1 minuto para a contagem de sinais.

Os dados da emissão referentes a essa análise constam do Apêndice II.

Tabela 6.9. Composição estequiométrica semi-quantitativa das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ para x=0, x=0,025, x=0,050 e x=0,100 tratadas a 700°C e analisadas por Energia Dispersiva de raios X (EDX).

Composição Nominal	Coeficiente Estequiométrico (EDX)*		
700ºC	Ce	Gd	Ti
$(Gd_{0,200}Ce_{0,800})O_{1,9000}$	0,81	0,19	-
$Ti_{0,025}(Gd_{0,195}Ce_{0,780})O_{1,9025}$	0,79	0,18	0,02
$Ti_{0,050}(Gd_{0,190}Ce_{0,760})O_{1,9050}$	0,77	0,18	0,05
$Ti_{0,100}(Gd_{0,180}Ce_{0,720})O_{1,9100}$	0,73	0,17	0,10

* Erro característico do equipamento: 1% (0,01)

6.2. Caracterização física e química do material compósito de $Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$

6.2.1. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).

Na Figura 6.14 é mostrada a curva de calibração da análise por ICP-AES e na Tabela 6.10 são mostrados os resultados das análises do sobrenadante da solução usada para a deposição de rutênio sobre $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ por ICP-AES.

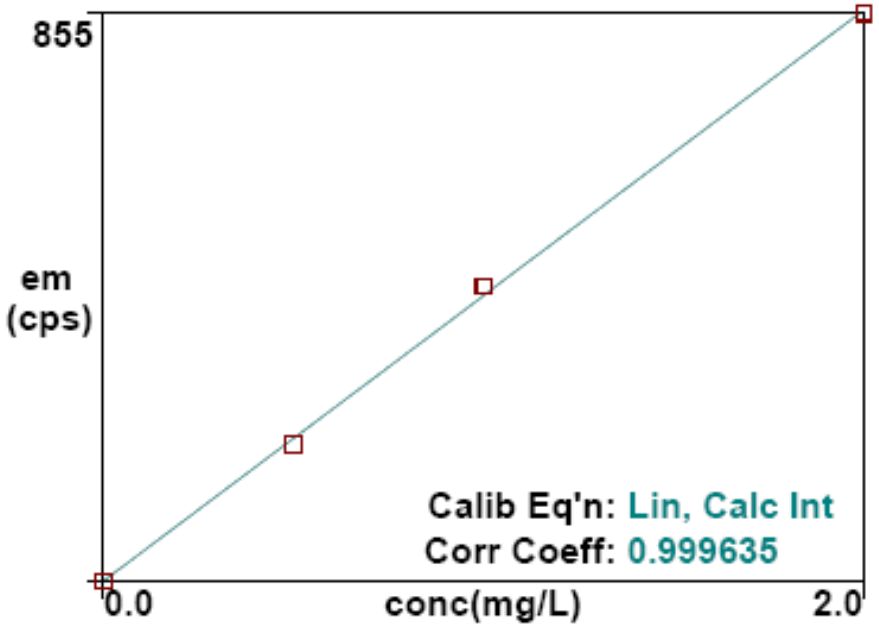


Figura 6.14. Curva de calibração da análise de Ru^{3+} por ICP-AES

Tabela 6.10. Concentração de Ru^{3+} obtida pela técnica de ICP-AES, referente ao sobrenadante do processo de síntese pelo método do ácido fórmico.

x	Concentração de Ru^{3+} remanescente do sobrenadante obtido por ICP-AES (mg/L)	Massa de Ru^{3+} remanescente no sobrenadante (mg)	% em massa de Ru^{3+} remanescente em relação a massa* de Ru^{3+} no reagente precursor
0	0,07	$3,25.10^{-3}$	0,07
0,025	0,02	$1,0.10^{-3}$	0,02
0,05	0,10	$5,0.10^{-3}$	0,10
0,10	0,47	$2,33.10^{-2}$	0,47

* Massa total de Ru^{3+} no reagente precursor: 0,0124 g.

Como se pode observar, as porcentagens em massa de Ru^{3+} que remanesceu na solução de formiato de sódio são bastante pequenas, indicando a deposição de pelo menos 99,53% de Ru sobre o material cerâmico.

6.2.2. Difratometria de raios X (DRX)

Embora o processo de deposição via método do ácido fórmico proporcionasse depósitos de rutênio reduzido, as amostras de $1\%Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, foram submetidas a tratamentos térmicos (a 300ºC por 2 h em atmosfera de N_2 e a 1000ºC por 2h em atmosfera redutora a 20% em mol de H_2 e 80% em mol de N_2) e caracterizadas por difratometria de raios X após cada tratamento.

Na Figura 6.15 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de $1\%Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidas ao tratamento térmico a 300ºC por 2 horas em atmosfera de N_2.

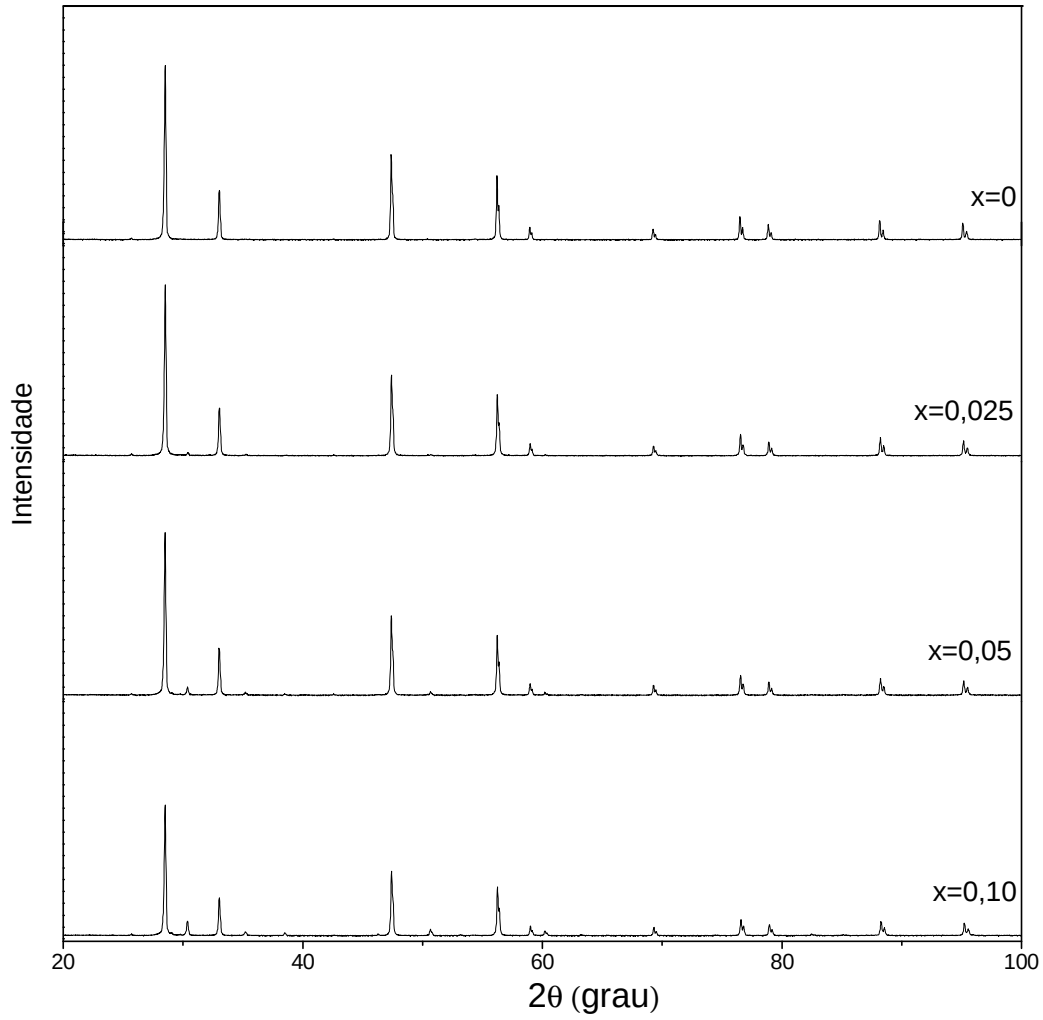


Figura 6.15. Difratogramas de raios X dos materiais: $1\%Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidos ao tratamento térmico a 300ºC por 2 horas em atmosfera de N_2

Na Figura 6.16 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidas ao tratamento térmico a 300ºC por 2 horas em atmosfera de N_2 e a 1000ºC por 2 horas em atmosfera de 20%mol H_2 e 80%mol N_2.

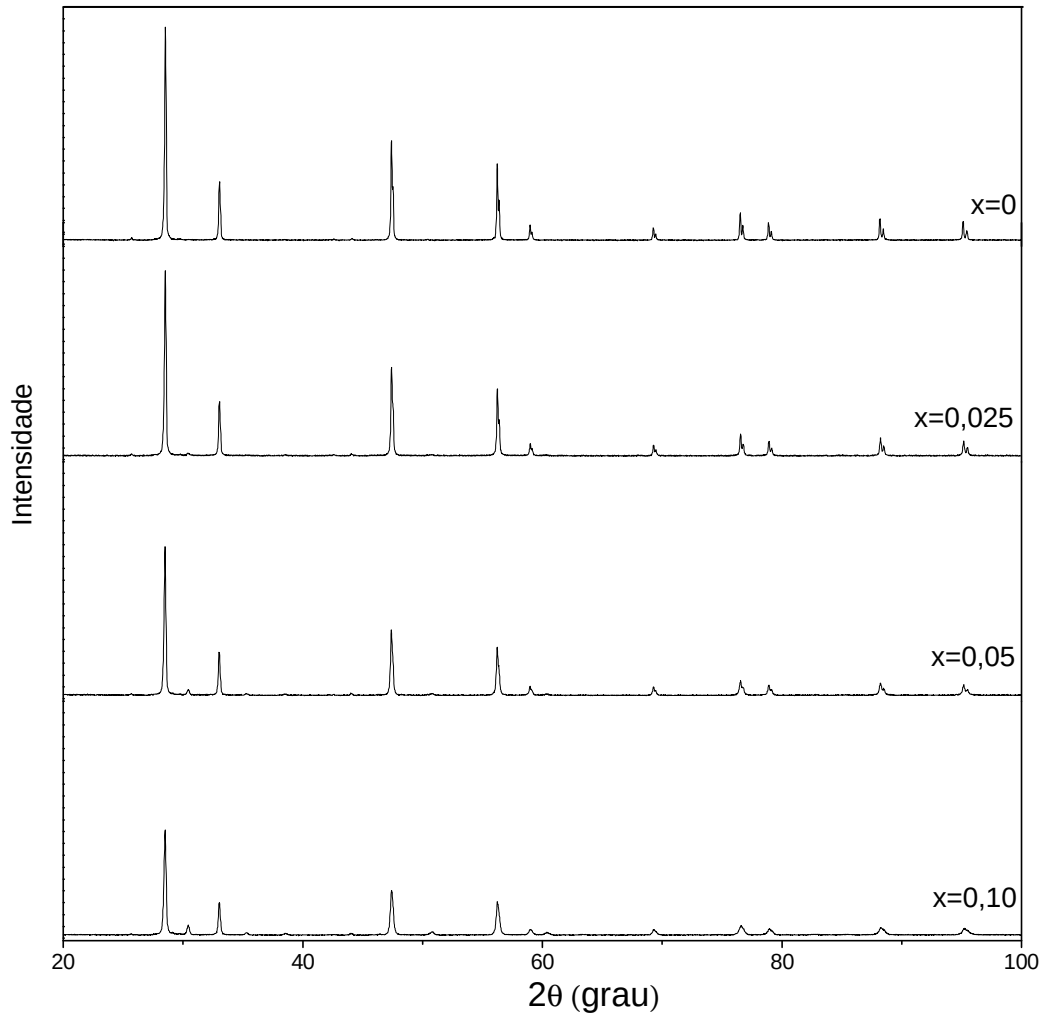


Figura 6.16. Difratogramas de raios X dos materiais, 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$, submetidos ao tratamento térmico a 300ºC por 2 horas em atmosfera de N_2 e a 1000ºC por 2 horas em atmosfera de 20%mol H_2 e 80%mol N_2.

A partir dos difratogramas apresentados nas Figuras 6.15 e 6.16 pode-se dizer que não existiram mudanças nos padrões de difração dos materiais cerâmicos com relação aos calcinados a 1150ºC mesmo que tenham passado pelo processo de deposição de Ru (vide tópico 6.1.2). Em detalhes, ao comparar a posição dos picos de difração (reflexões de Bragg das quatro amostras calcinadas nas duas temperaturas) com os dados cadastrados no PDF (*Powder Diffraction File* – PDF-2003) verificam-se as mesmas estruturas cristalinas

identificadas anteriormente para o suporte cerâmico: a céria (PDF 75-0162 para o $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ e PDF 34-0394 para CeO_2) e o titanato de gadolínio (PDF 23-0259) [vide Figura 5.18(a-c)]. Além disso, a mesma tendência no que tange a cristalinidade do material que diminui com o aumento da concentração de Ti, é observada principalmente entre os materiais com x=0 e x=0,10. Nota-se, entretanto, um pequeno pico de difração adicional em 2θ = 44,08º referente ao Ru no estado metálico (PDF 65-7646). Esse pico é notado somente em amostras tratadas em atmosfera redutora de hidrogênio [vide Figura 6.17(a-c)]. No caso dos materiais tratados a 300ºC por 2 horas em atmosfera de N_2 não se notam picos de difração referente ao rutênio, seja ele na forma metálica ou óxido. Isso pode ser devido à presença de Ru e/ou RuO_2 amorfo ou com tamanho que não é detectado por esta técnica.

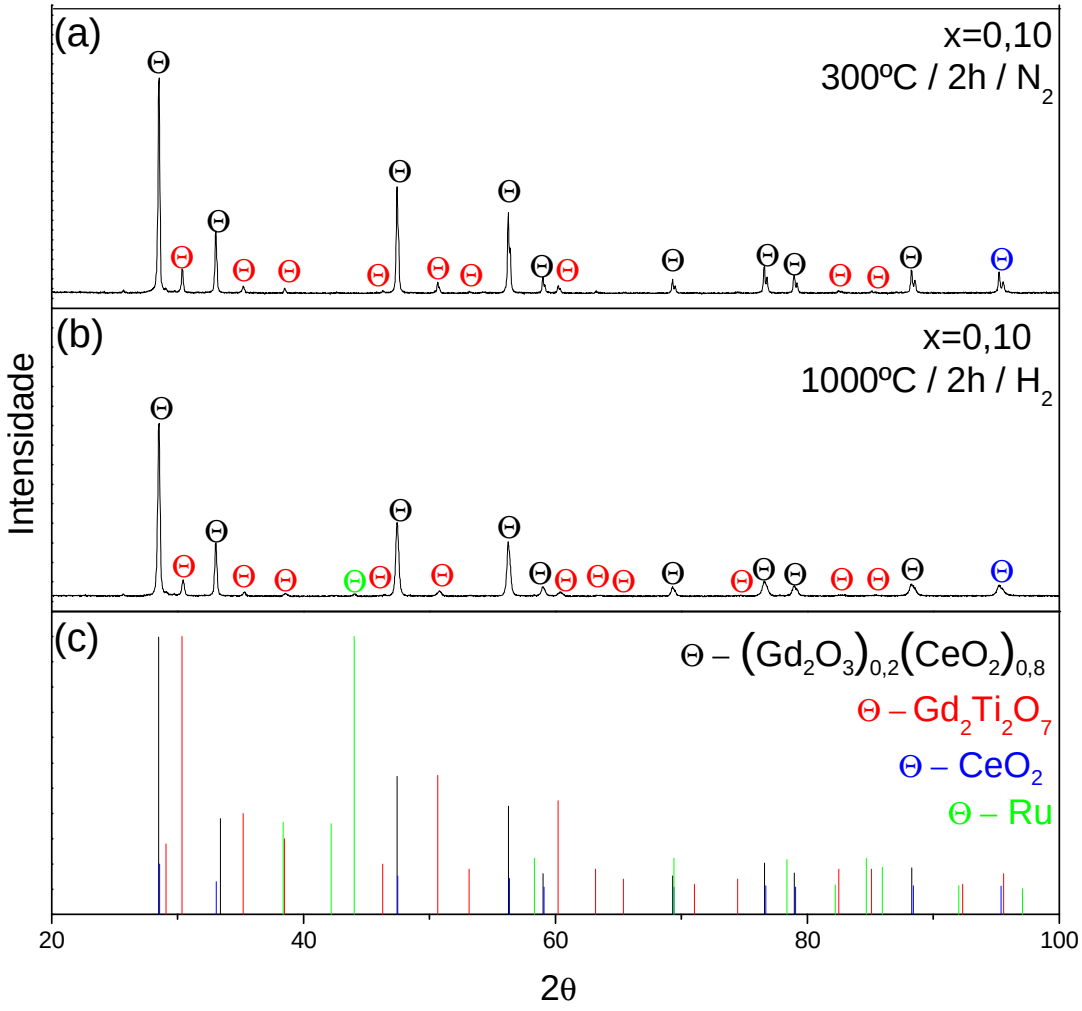


Figura 6.17. Difratograma de raios X do material 1%Ru/$Ti_{0,10}(Gd_{0,18}Ce_{0,72})O_{(2-\delta)}$, com x=0,10, submetido ao tratamento térmico a (a) 300ºC por 2h em atmosfera de N_2 e a (b) 1000ºC por 2h em atmosfera de 20%mol H_2 e 80%mol N_2; (c) PDF 75-0162 (preto), PDF 23-0259 (vermelho), PDF 34-0394 (azul) e PDF 65-7646 (verde).

Na Tabela 6.11 abaixo são apresentados os tamanhos médios de cristalitos (*t*) de rutênio calculados através da fórmula de Scherrer (Equação 6.3). O cálculo foi feito com base nos dados de difração pelo plano (101) do rutênio. O tamanho médio desse metal, depositado sobre o suporte nas quatro composições estudadas, é de algumas dezenas de nanômetros.

Tabela 6.11. Tamanho do cristalito de rutênio, (estado metálico) calculados com base no pico de difração do plano (101), depositado sobre 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ e tratado a 1000^{o}C em atmosfera redutora (20% em H_2)

x	0	0,025	0,5	0,10
t_{Ru} (nm)	33	39	36	44

Dossumov *et.al*. observaram partículas metálicas de Ru de tamanhos da ordem de 10nm a 20nm quando depositados sobre 2%Ce/(θ+α)-Al_2O_3 via impregnação úmida e tratados a 900ºC. (DOSSUMOV, 2007). Entretanto, o material foi desenvolvido para aplicação como catalisador para oxidação parcial catalítica (Catalytic Partial Oxidation - CPO) de metano a gás de síntese. Encontra-se também na literatura outros trabalhos em que estudaram depósitos de metais como Pt, Pt-Re, Re etc suportados sobre carbono ou alumina cujo tamanho de partículas metálicas obtidas é menor que 10nm (LEHNERT, 2008; KUNKES, 2008). Porém, chama-se a atenção para o fato de que os materiais estudados são preparados com suportes com alta área superficial, são calcinados em sua grande maioria em temperaturas inferiores, 500 a 800ºC, e não visam especificamente a aplicação como catalisadores para hidroreforma-interna de glicerol em SOFCs.

6.2.3. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão eletrostática (MEV-FEG)

A técnica de difração de raios X mostrou que o suporte cerâmico praticamente não sofreu mudanças estruturais e que as partículas de rutênio depositadas são nanométricas. Assim, utilizou-se a técnica MEV-FEG para caracterizar os compósitos submetidos ao tratamento térmico em atmosfera contendo 20% em H_2 (balanço em N_2) a 1000^{o}C por 2h. Importante lembrar também, que o equipamento de microscopia foi ajustado para uma avaliação composicional de Ru sobre o suporte cerâmico.

Na Figura 6.18(a-b) são mostradas imagens de MEV-FEG de dois grãos do material de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ com x=0 obtida através dos detectores de elétrons retro-espalhados (BSED).

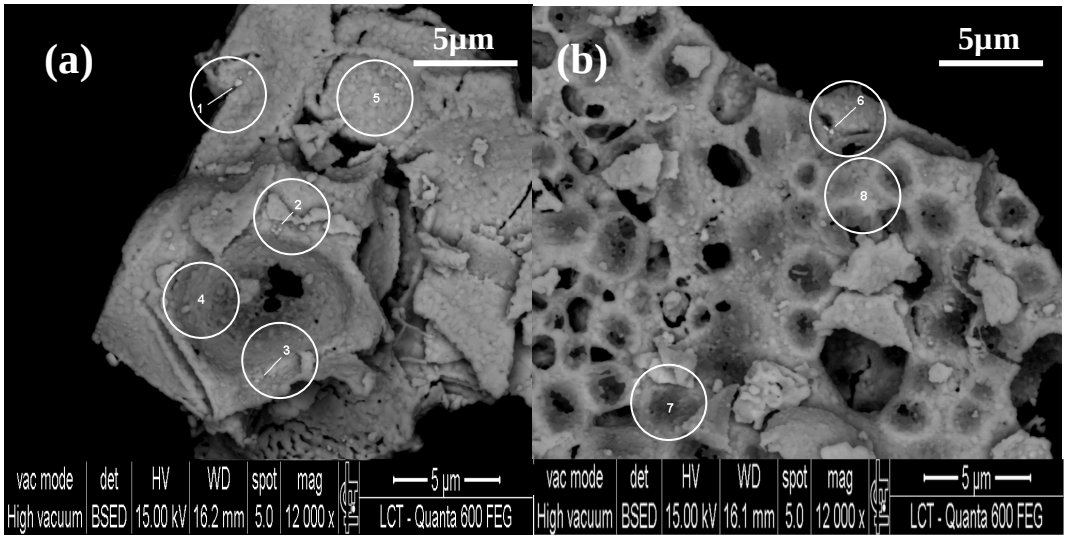


Figura 6.18. Imagens de MEV-FEG da amostra de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0, obtidas com detector de elétrons retro-espalhados (BSED) (magnificação 12 mil vezes). Os círculos com respectivos números correspondem aos locais em que as análises pontuais foram feitas por energia dispersiva de raios X (EDX).

Primeiramente, nota-se que as amostras são constituídas de grãos sinterizados formando placas, confirmando o que fora observada nos resultados do MEV do suporte cerâmico, $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ (seção 6.1.4).

Para a avaliação da presença de Ru realizaram-se análises qualitativas localizadas em alguns pontos indicados na Fig 6.18(a-b) por energia dispersiva de raios X (EDX), como mostra a Fig. 6.19(a-b). A transição eletrônica característica utilizada para a detecção de Ru foi a banda Lα. A análise foi feita com uma magnificação de 15 mil vezes da imagem e a resolução em termos de área analisada foi de ~1 μm^2.

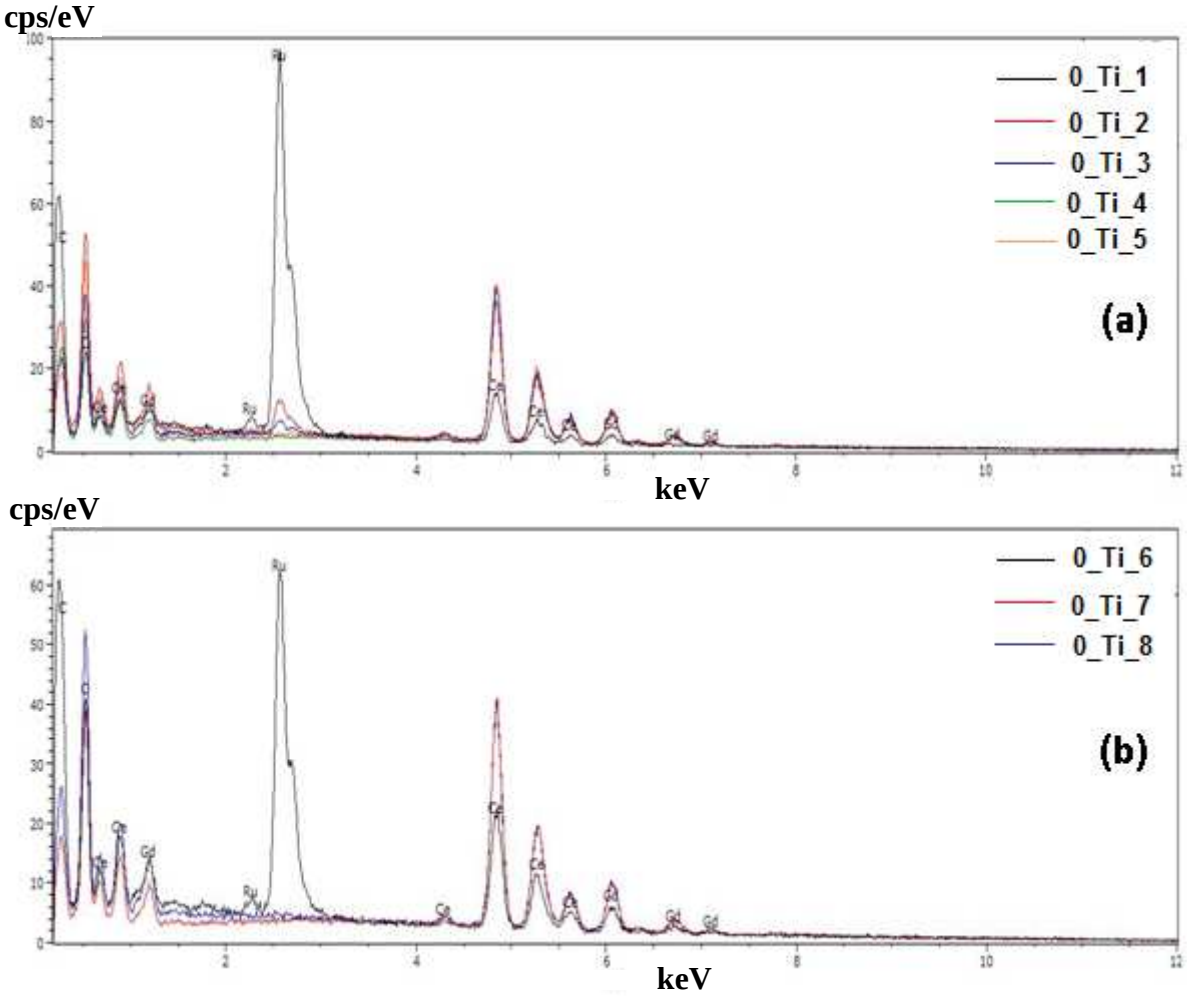


Figura 6.19. Emissão de raios X da amostra de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0 referente aos pontos: (a) 1, 2, 3, 4 e 5 da Figura [6.18(a)] e (b) pontos 6, 7 e 8 da Figura [6.18(b)].

Como se observa na Fig 6.19(a-b), há uma grande emissão de raios X nos pontos 1 e 6 e uma pequena emissão nos pontos 2 e 3. No caso dos pontos 4, 5, 7 e 8 a emissão é praticamente nula indicando que a concentração de rutênio nessas regiões deve ser baixa ou que não está presente. Para se avaliar melhor a morfologia das regiões em que houve emissões [pontos 1 e 3 da Fig. 6.18(a)] obtiveram-se imagens ampliadas mostradas na Fig 6.20. As Figuras 6.20(a) e (b) mostram as imagens dos pontos 1 e 3, respectivamente, e foram geradas com um detector de elétrons secundários (ETD). As Figuras 6.20(c) e (d) são as mesmas imagens, porém geradas usando um detector de elétrons retro-espalhados (BSED). As Figuras 6.20(e) e (f) são imagens ampliadas das (c) e (d), respectivamente, usando também um BSED Nas imagens geradas por um BSED, o contraste está diretamente relacionado ao número atômico médio dos elementos químicos presentes na amostra sendo que as partes claras significam uma maior concentração de elementos químicos pesados e as partes escuras, leves.

A comparação com os resultados da análise por EDX [Fig 6.19(a-b)] permite levantar a hipótese de que as partículas mais claras das Figuras 6.20(c-f) se referem ao rutênio, isto é, apesar do Ru não ser o elemento químico mais pesado no compósito a presença do oxigênio nos óxidos de cério e gadolínio, possivelmente, torna a imagem mais escura. Chama-se atenção para o fato de que no material cerâmico a x=0 (sem TiO_2) não há precipitação de fase secundária, reforçando a idéia de que as partículas superficiais esféricas referem-se ao Ru. A tonalidade mais clara também indica que o rutênio está majoritariamente na forma metálica, como indicado na caracterização do compósito por DRX.

A partir dessas imagens poderia se calcular o tamanho médio de partícula de Ru. No entanto, as fotos obtidas por BSED não são as mais indicadas para este tipo de análise pois, parte do sinal de elétrons-retroespalhados é resultante de interações que ocorreram com interior da amostra (BSE de baixa energia), ou seja, são provenientes da interação com um volume maior do que o diâmetro do feixe primário. Isso prejudica a resolução da imagem. Cabe ressalvar que no caso de elementos de alto número atômico o volume de interação é menor e o efeito pode ser amenizado porém a análise ainda não é confiável dependendo a precisão requerida (MALISKA, 2009; KESTENBACH *et al.*, 1989).

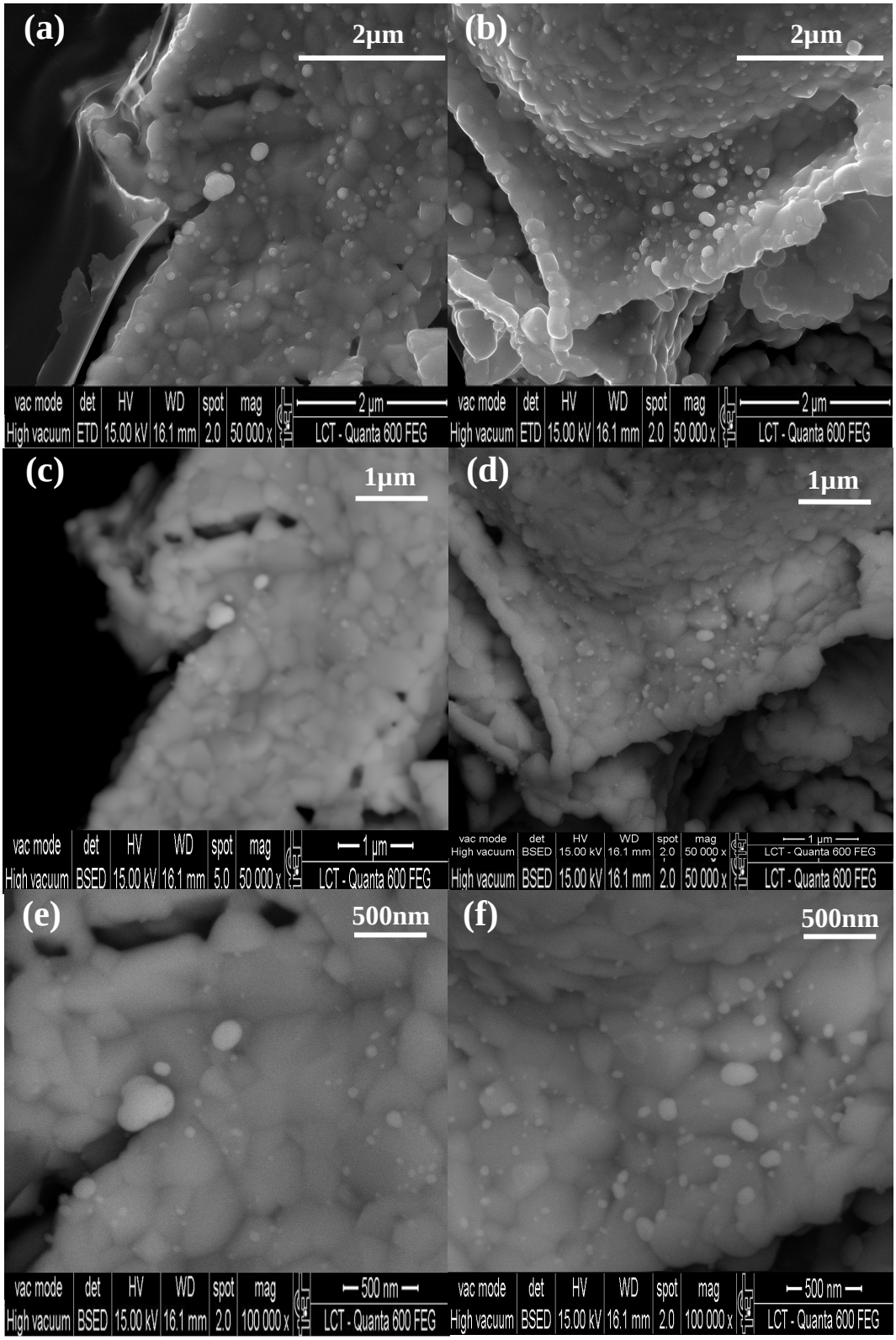


Figura 6.20. Imagens de MEV-FEG da amostra de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0. Obtidas com detector de elétrons secundários (ETD): (a) do ponto 1 da Figura [6.18(a)] (com magnificação 50 mil vezes); (b) do ponto 3 da Figura [6.18(a)] (com magnificação 50 mil vezes). Obtidas com detector de elétrons retro-espalhados (BSED): (c) do ponto 1 da Figura [6.18(a)] (com magnificação 50 mil vezes); (d) do ponto 3 da Figura [6.18(a)] (com

magnificação 50 mil vezes); (e) do ponto 1 da Figura [6.18(a)] (com magnificação 100 mil vezes); (f) do ponto 3 da Figura [6.18(a)] (com magnificação 100 mil vezes).

Uma possível solução seria utilizar a imagem gerada pelo detector de elétrons secundários (ETD) [Fig 6.20(a-b)]. Contudo, para altos valores de potencial usado para acelerar os elétrons têm-se um volume maior de interação com a amostra e, conseqüentemente, uma maior produção de elétrons secundários (SE) do tipo II. Estes tipos de elétrons são provenientes das interações anelásticas de elétrons retro-espalhados com as camadas internas da amostra. Os SE do tipo I são elétrons provenientes de interações anelásticas de elétrons primários com a amostra. Portanto, quanto maior a quantidade de SE tipo II menor a resolução da imagem. Por outro lado, mesmo com a perda na resolução, a utilização de SE para análises superficiais ainda é mais confiável por que o próprio SE tipo II provém de camadas mais superficiais que o BSE (MALISKA, 2009; KESTENBACH *et al.*, 1989). Assim, a utilização de SE é a melhor opção para a análise do tamanho de partículas superficiais. Entretanto, não se deve esquecer que a identificação das partículas de Ru fica ainda a cargo do BSED (por contraste) e/ou do EDX. Portanto, com base nas imagens ETD e BSED [Figuras 6.20, referente aos pontos 1 e 3; e Fig 6.21, referente ao ponto 6], estima-se que o tamanho das partículas de Ru variam entre 20 e 400 nm.

Cabe ressalvar o tamanho de partículas de Ru apresentado foi estimado a partir de imagens das regiões onde se tinha uma boa distribuição de partícula de Ru, que por sua vez, resultaram em emissões diferentes más mensuráveis por EDX [Fig 6.19(a-b)]. Por exemplo, a emissão de raios X pelo ponto 1 da Fig. 6.18(a) [ver Fig 6.19(a)] é significativamente maior que pelos outros pontos e nele constata-se a presença de partículas grandes (aglomerados de cerca de 400nm)[Figura 6.20(a), (c) e (e)]. Constata-se um fato semelhante na emissão pelo ponto 6 da da Fig. 6.18(b) [ver Figura 19(b)] que é intensa e há partículas aglomeradas de cerca de 200nm [Figura 6.21(a-d)]. Por outro lado, constata-se que a presença de partículas de tamanhos inferiores, de 20-50nm, e melhor distribuídas, como por exemplo do ponto 3 da Fig 6.18(a) e cujas imagens amplificadas estão na Fig. 6.20[(b), (d) e (f)], leva a emissões de raios X significantemente menores [ver Fig 6.19(a)]. Isto nos leva a supor que podem existir partículas de Ru dispersas e com tamanhos inferiores a 20 nm nos pontos 4, 5, 7 e 8 mostrados na Fig 6.18, mesmo não sendo detectadas pela análise por EDX. Isto significa que para observar partículas com tamanhos $\leq$20 nm é necessário obter imagens usando magnificações maiores ou então usar a microscopia eletrônica de transmissão (MET) (mostradas na seção 6.2.4).

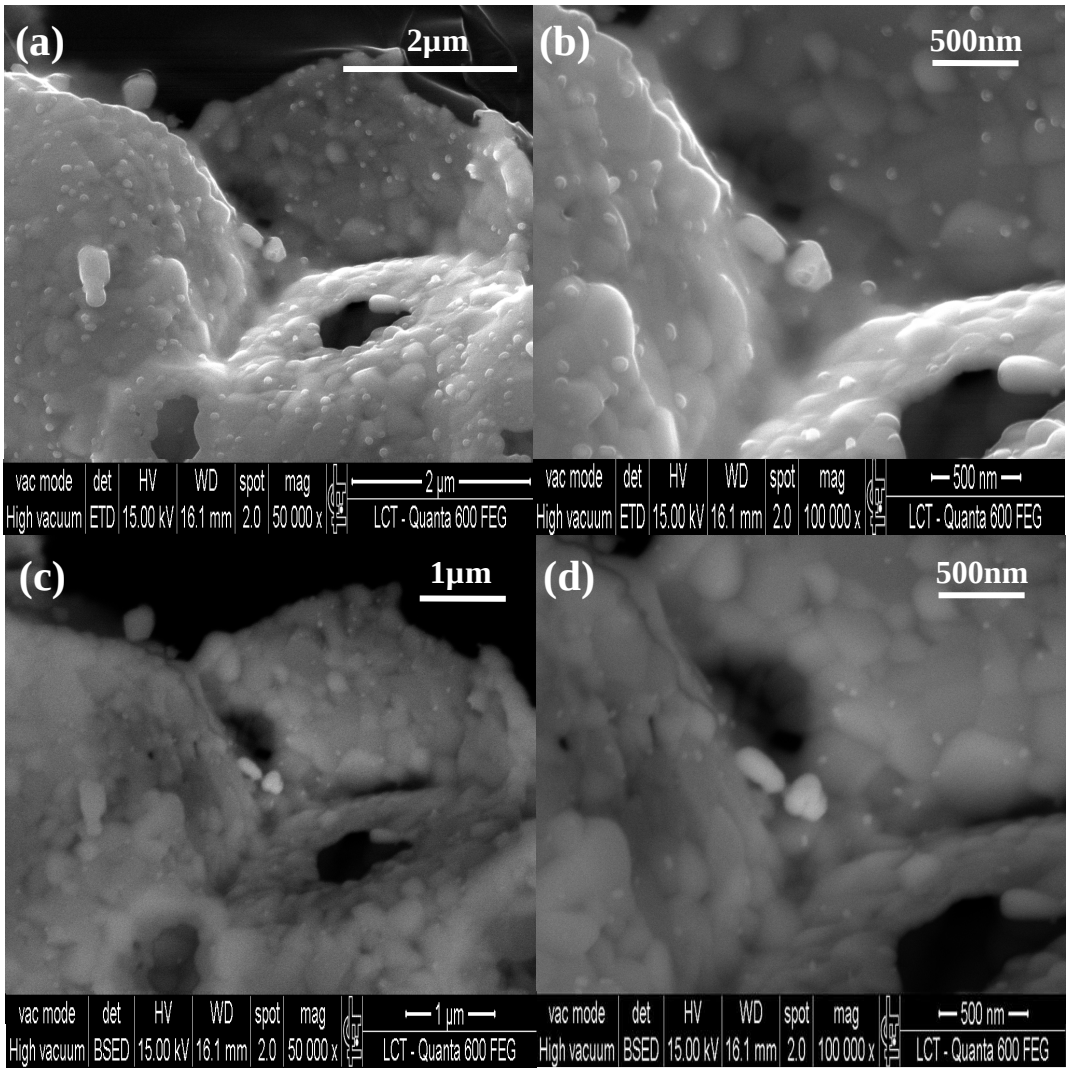


Fig 6.21. Imagens de MEV-FEG da amostra de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0. Obtidas com detector de elétrons secundários (ETD): (a) do ponto 6 da Figura [6.18(b)] (magnificação 50 mil vezes); (b) do ponto 6 da Figura [6.18(b)] (magnificação 100 mil vezes). Obtidas com detector de elétrons retro-espalhados (BSED): (c) do ponto 6 da Figura [6.18(b)] (magnificação 50 mil vezes); (d) do ponto 6 da Figura [6.18(b)] (magnificação 100 mil vezes).

Cabe lembrar que a área superficial é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula. Sendo a atividade catalítica proporcional à área, as partículas pequenas têm uma contribuição importante e pode possibilitar a diminuição na temperatura de operação da SOFC. Sem considerar ainda os efeitos das partículas na escala de grandeza em questão. Adicionalmente, alta área superficial da fase metálica aliada a sua dispersão sobre o suporte cerâmico contribui para o aumento da zona tripla, região onde as reações eletródicas ocorrem,

levando a uma melhora no desempenho eletródico (SAEKI, 1993). Assim, realizar o cálculo da distribuição do tamanho de partículas metálicas e entender a sua influência na atividade catalítica é importante, contudo, para a utilização da microscopia eletrônica de varredura para esta tarefa requer um planejamento estatístico.

Na Figura 6.22 são mostradas duas imagens obtidas por MEV-FEG: (a) do material 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05; (b) com x=0,10, ambas geradas com detectores de BSED.

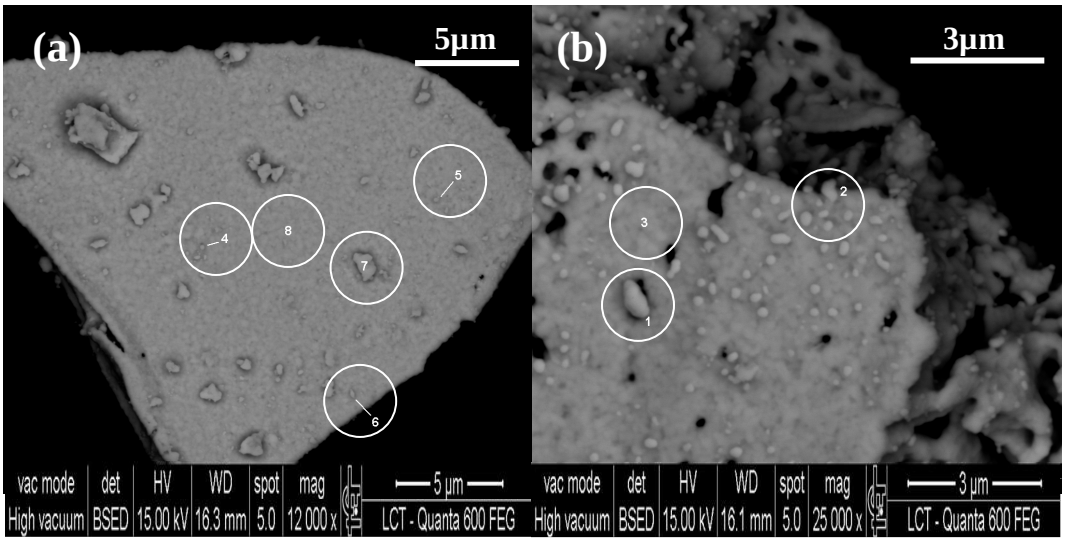


Figura 6.22. Imagens de MEV-FEG da amostra de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, (a) com x=0,05 (magnificação 12 mil vezes) e (b) com x=0,10 (magnificação 25 mil vezes), ambas obtidas com detector de elétrons retro-espalhados (BSED). Círculos com números correspondem aos locais onde as análises por energia dispersiva de raios X foram feitas (EDX).

Nota-se que as amostras são também constituídas de grãos sinterizados formando placas, confirmando o que fora observada nos resultados do MEV do suporte, $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ (seção 6.1.4).

A análise do Ru dos pontos indicados na Figura 6.22 foi feita por energia dispersiva de raios X (EDX) e está mostrada na Figura 6.23. A transição eletrônica característica utilizada para a detecção de Ru foi a banda Lα. A análise foi feita com uma magnificação de 15 mil vezes e a resolução em termos de área foi de ~1 μm^2.

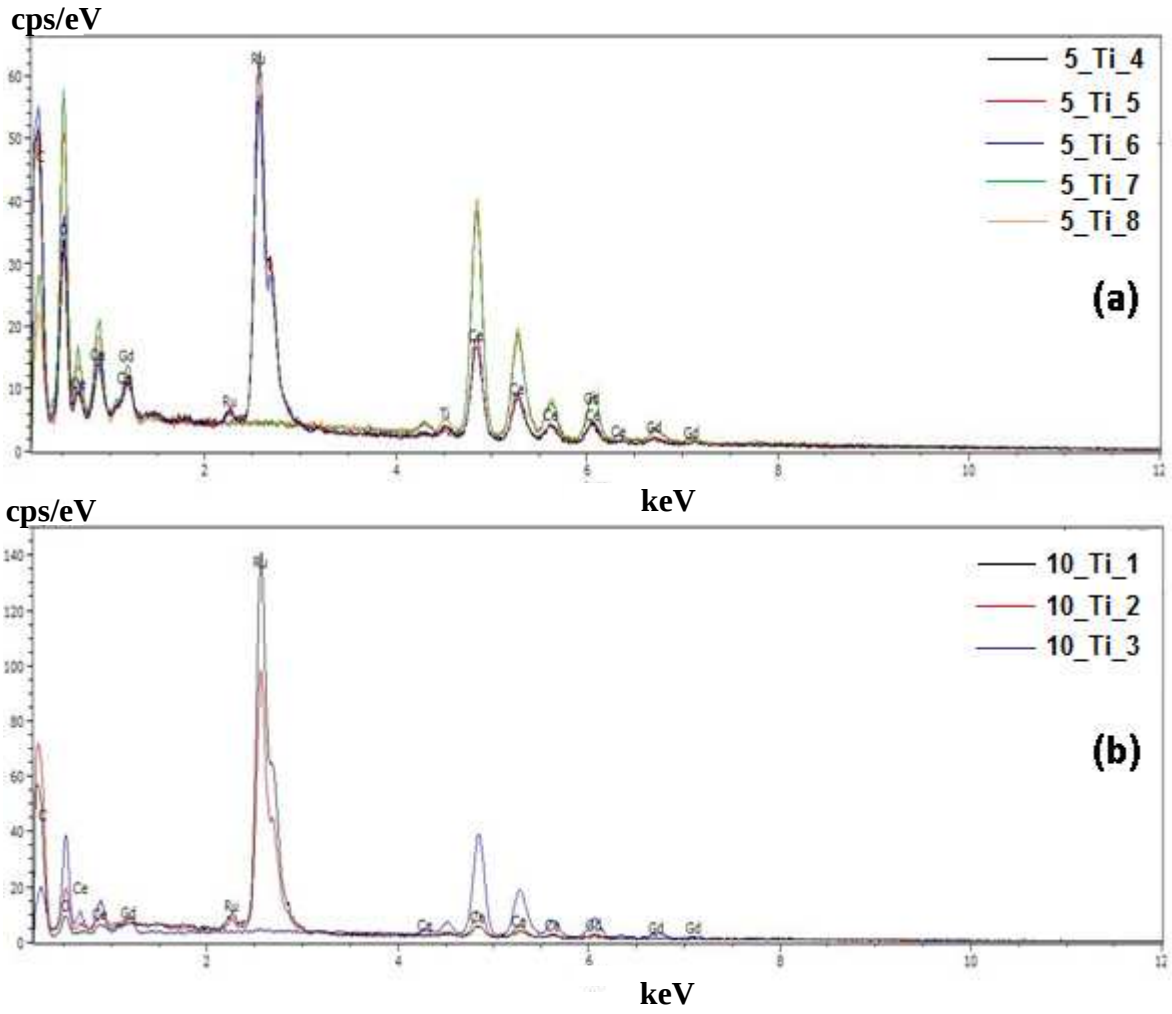


Figura 6.23. Emissão de raios X da amostra de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, (a) com x=0,05 referente aos pontos 4, 5, 6, 7 e 8 da Figura [6.22(a)] e (b) com x=0,10 referente aos pontos 1, 2 e 3 da Figura [6.22(b)].

Como se pode observar na Fig 6.23(a-b), há uma grande emissão pela região identificada como pontos 4 a 6 da Fig 6.23(a) e nos pontos 1 e 2 da Fig 6.23(b). No caso dos pontos 7 e 8 da Fig 6.23(a) e ponto 3 da Fig 6.23(b) a emissão é praticamente nula indicando que nesta região há Ru com tamanho de partícula pequena (<20 nm) e altamente dispersa (i) ou o Ru não está presente (ii).

Para se melhor avaliar as diferentes emissões proporcionadas pelo Ru destas regiões obtiveram-se fotos ampliadas do ponto 4 da Fig 6.22(a) e do ponto 2 da Fig. 6.22(b), mostradas nas Figuras 6.24(a-d) e 6.25(a-d), respectivamente. Tais imagens foram geradas em ambos os detectores, ETD e BSED.

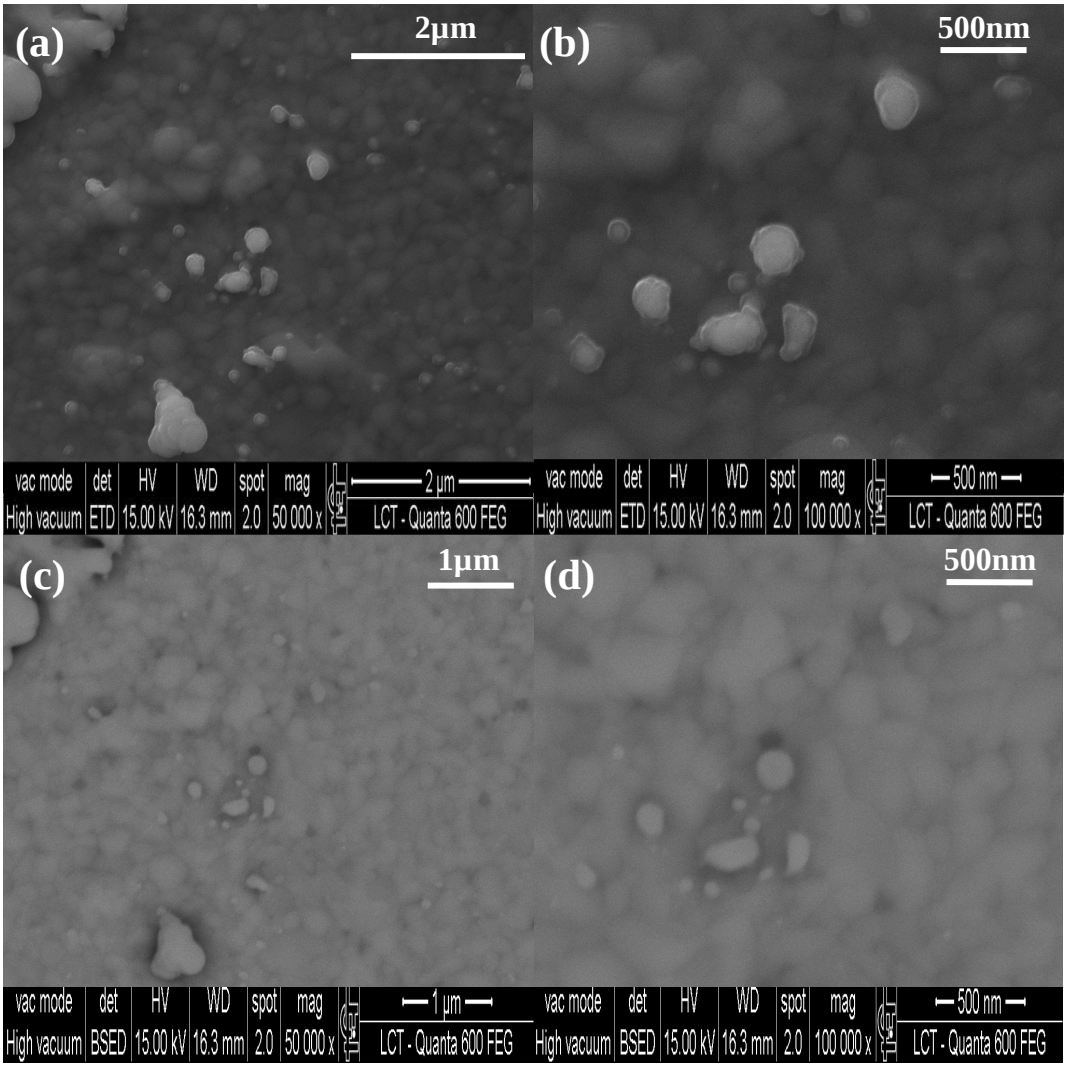


Fig 6.24. Imagens de MEV-FEG da amostra de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05 obtidas com detector de elétrons secundários (ETD): (a) do ponto 4 da Figura [6.22(a)] (magnificação 50 mil vezes); (b) do ponto 4 da Figura [6.22(a)] (magnificação 100 mil vezes). Obtidas com detector de elétrons retro-espalhados (BSED): (c) do ponto 4 da Figura [6.22(a)] (magnificação 50 mil vezes); (d) do ponto 4 da Figura [6.22(a)] (magnificação 100 mil vezes).

Considerando novamente que as partículas mais claras das Figuras 6.24(c-d) e 6.25(c-d) podem ser aquelas relativas ao Ru, utilizou-se as imagens obtidas com o detector de elétrons secundários (ETD) [Figuras 6.24(a-b) e 6.25(a-b)] para estimar o tamanho das partículas de Ru, que varia entre 50 e 300nm. Entretanto não se pode afirmar que tais partículas se referem apenas ao Ru uma vez que os resultados de DRX do suporte cerâmico (vide seção 6.1.2) contendo titânio a x=0,05 e x=0,10 e tratados a 1150ºC apresentaram a precipitação da fase secundária, de $Gd_2Ti_2O_7$. Como trabalho futuro propõe-se obter imagens somente do suporte cerâmico e comparar com as mostradas na Figura 6.24(a-b) e 6.25(a-b).

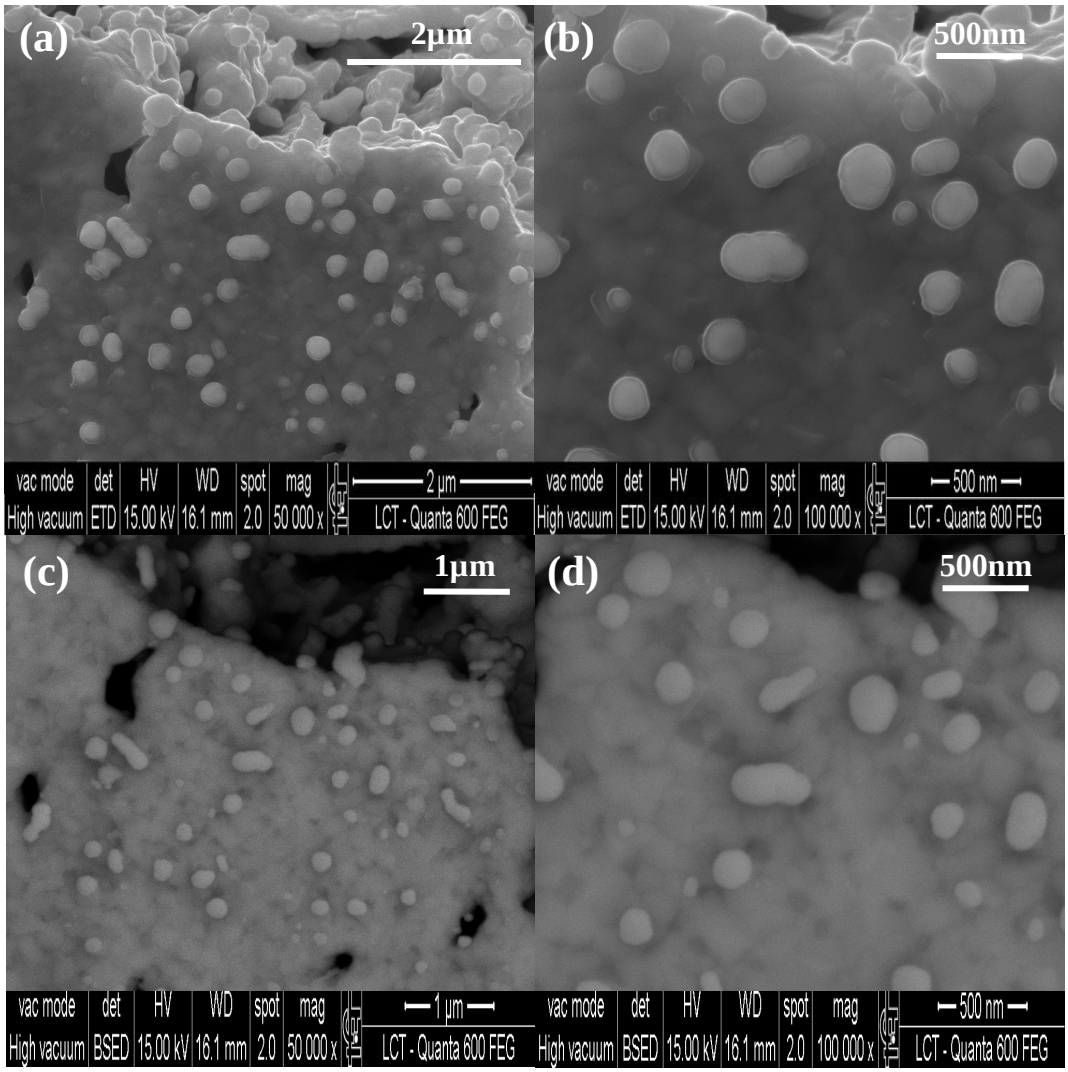


Fig 6.25. Imagens de MEV-FEG da amostra de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,10 obtidas com detector de elétrons secundários (ETD): (a) do ponto 2 da Figura [6.22(b)] (magnificação 50 mil vezes); (b) do ponto 2 da Figura [6.22(b)] (magnificação 100 mil vezes). Obtidas com detector de elétrons retro-espalhados (BSED): (c) do ponto 2 da Figura [6.22(b)] (magnificação 50 mil vezes); (d) do ponto 2 da Figura [6.22(b)] (magnificação 100 mil vezes).

Porém, o que chama atenção na imagem da amostra contendo titânio a x=0,10 [Fig 6.25(a-d)] é a existência de regiões com grande concentração de Ru, também confirmados pelas análises de EDX [vide emissões do ponto 2 da Fig 6.23(b)]. Provavelmente, a causa da formação destes algomerados esteja na dispersão do precursor metálico, $RuCl_3.xH_2O$, em meio aquoso básico no processo de deposição (vide tópico 4.2.1) que, de acordo com Pourbaix e colaboradores (POURBAIX, 1974), produz $Ru(OH)_3$ na forma

de suspensão e não um dissolvido. Isso pode induzir a formação de aglomerados que depende ainda da carga superficial do suporte cerâmico.

Por fim, cabe comentar, que a partir desta análise por MEV-FEG não se pode afirmar que o método do ácido fórmico permitiu a deposição homogêmea de nanopartículas de Ru (≤100 nanômetros) sobre o material $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, nas três composições em titânio (x=0; x= 0,05 e x=0,10). Para x=0,10 contata-se a presença de aglomerados, sendo que as partículas estão em torno de algumas centenas de nanômetros. A causa destes aglomerados pode estar na forma pela qual o Ru é adicionado a solução reagente e/ou a carga superficial do material cerâmico. Assim, estudos reológicos do precursor metálico e do material cerâmico e a modificação do reagente precursor de Ru podem estar entre as possíveis alternativas para o aperfeiçoamento do método do ácido fórmico aplicado a deposição de Ru sobre o material cerâmico de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$.

6.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

As análises de DRX e MEV-FEG/EDX confirmaram a presença de Ru, indicaram que o mesmo tem tamanhos que variam entre 20 e 300nm e que se encontra majoritariamente no estado reduzido. Porém, a partir destas análises, não foi possível afirmar que o Ru está homogeneamente distribuído sobre o material $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$. Tão pouco pode se afirmar que as partículas localizadas sobre as amostras com x=0,05 e x=0,10 são somente de Ru nem que existem partículas de Ru com tamanhos < 20 nm. Assim, utilizou-se a técnica de MET para caracterizar os compósitos principalmente no que tange às partículas menores de Ru.

Na Figura 6.26 são mostradas imagens por MET do suporte cerâmico de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ com x=0,05.

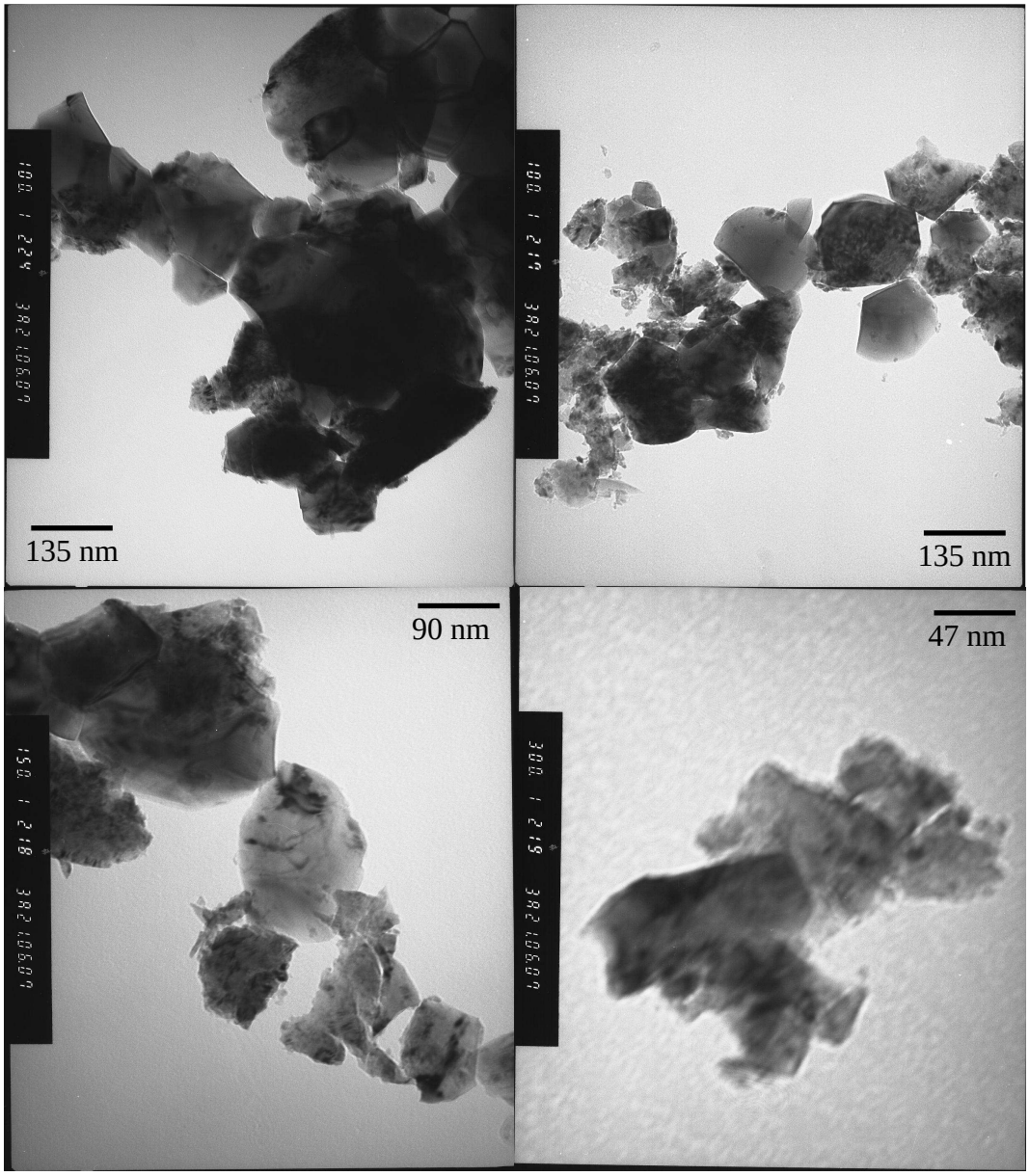


Fig 6.26. Imagens de MET do suporte cerâmico de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05: (a) magnificação 100 mil vezes; (b) magnificação 100 mil vezes; (c) magnificação 150 mil vezes; (d) magnificação 300 mil vezes.

As imagens mostram claramente a presença de partículas aglomeradas com colorações predominantemente claras ou escuras. A geração de imagem pela técnica MET consiste das mudanças de fase e amplitude experimentadas pelo feixe de elétrons ao atravessar o material produzindo dois tipos de contrastes principais: contraste de fase e de amplitude. O contraste de fase é originado quando ambos os feixes, transmitido e espalhado/difratado, são selecionados (usados) para gerar imagens, cuja seleção é feita controlando-se a abertura da objetiva. Este tipo de contraste é normalmente utilizado para gerar imagens de alta resolução. O contraste de amplitude é originado quando se utiliza

somente o feixe transmitido (campo claro) ou feixe espalhado/difratado (campo escuro) para gerar imagens. O contraste de amplitude *via* feixe transmitido (campo claro) gera o contraste por massa-espessura. A seleção do feixe espalhado/difratado (campo escuro) se dá através do controle das aberturas da objetiva, da intermediária (chamada também de abertura de área selecionada ou abertura seletiva de difração) e da projetora, que fornecem a imagem no espaço recíproco, com padrão de difração, e pode ser utilizada para identificação de fases (ROSA, 2008 *apud* WILLIAMS *et al.*, 1996; KESTENBACH *et al.*, 1989).

As imagens de MET deste trabalho foram geradas em campo claro, enfatizando-se o contraste de massa-espessura. O contraste de massa-espessura é originado do espalhamento que os elétrons transmitidos sofrem ao interagirem principalmente com os núcleos dos átomos da amostra. Portanto, este espalhamento é fortemente dependente do número atômico médio da amostra e, por conseqüência, da massa, densidade e espessura da amostra. Com isso, atribuem-se as diferenças nas colorações das imagens da Figura 6.26(a-d) principalmente às diferenças de espessura, já que o material cerâmico em questão, [fase principal de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05, mais 2,5% de fase secundária de $Gd_2Ti_2O_7$ (dados obtidos através dos resultados de DRX e REMR)], possui, na média, número atômico alto Além disso, ambas as fases são cristalinas e possuem densidades semelhantes [ρ=7,235 para a fase principal e ρ=6,571 g/cm^3 para o $Gd_2Ti_2O_7$ (dados obtidos através dos resultados de DRX e REMR)]. Chama-se atenção para o fato de que o método de preparação das amostras destas análises de MET foi o convencional, não se utilizando de qualquer tipo de limpeza e/ou afinamento da amostra. Isso diminuiria a influência da espessura no contraste da imagem, mas no caso de materiais depositados sobre a superfície de outros materiais o uso de técnicas de afinamento, por exemplo, de desbaste iônico, pode não ser benéfico por alterar as características superficiais da amostra.

Na Figura 6.27 são mostradas imagens de MET do compósito de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ com x=0,05.

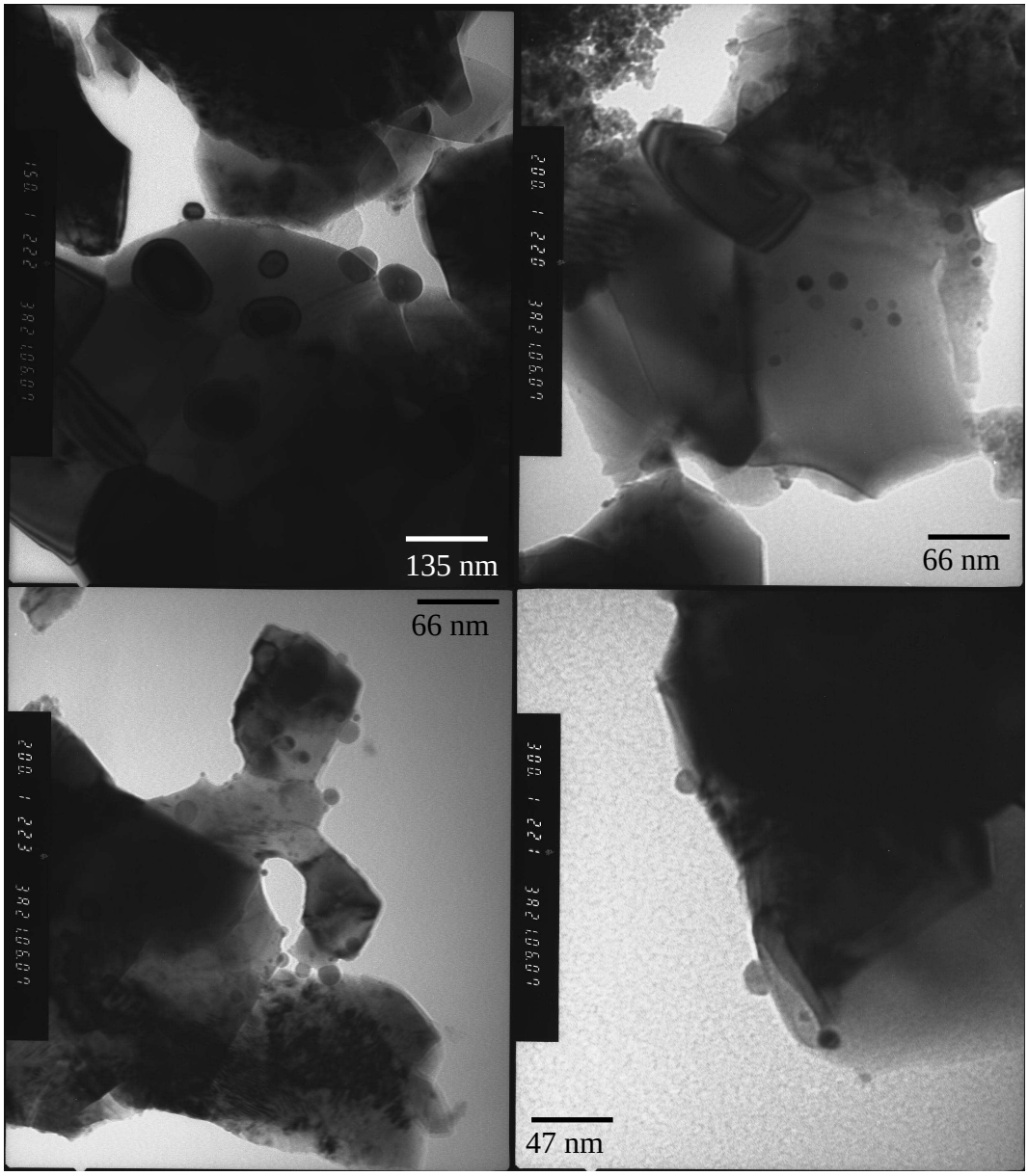


Fig 6.27. Imagens de MET do compósito de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05: (a) magnificação 150 mil vezes; (b) magnificação 200 mil vezes; (c) magnificação 200 mil vezes; (d) magnificação 300 mil vezes.

Nestas imagens também se observam partículas aglomeradas com colorações predominantemente claras ou escuras, também atribuídas as variações na espessura da amostra como para as imagens da Figura 6.26. A diferença está na presença de partículas esféricas claras e escuras sobre os aglomerados. Portanto, com base nesta diferença (Figuras 6.26 e 6.27), supõe-se que as partículas esféricas se referem ao Ru, seja ele na forma metálica ou de óxido. Supõe-se também que a diferença de coloração das partículas esféricas de Ru esteja relacionada às variações de espessura da amostra como um todo. Porém, não se pode descartar a possibilidade desta diferença de coloração estar relacionada ou à diferença de

densidade, ou de número atômico médio ou de cristalinidade/amorficidade das partículas esféricas de Ru. Os dados do rutênio na forma metálica e óxidos estão na Tabela 6.12.

Tabela 6.12. Dados de densidade, cristalinidade e estrutura cristalina do rutênio metálico e de óxidos de rutênio.

	Ru	RuO_2		RuO_2
Cristalin./Amorf.	Cristalino	Cristalino		Amorfo
Estrutura cristalina	Hexagonal *	Ortorrômbico **	Tetragonal ***	---------
Densidade ρ (g/cm^3)	12,364 *	7,180 **	7,047 ***	---------
Z médio ****	44	30	30	30

* PDF 65-7646; ** PDF 88-0323; *** PDF 88-0322; **** Média aritmética do número atômico Z.

Apesar de não ser possível calcular com precisão o tamanho destas partículas esféricas devido, principalmente, à espessura da amostra de modo geral, observam-se partículas de rutênio com tamanhos que variam entre 10 e 150 nm. Além disso, nota-se a presença de partículas nanométricas de tamanhos <20 nm. Contudo, não se pode afirmar muito sobre a distribuição de partículas e seu tamanho por todo o material, pois as imagens foram obtidas pontualmente, sendo necessário um número maior de micrografias.

Para uma análise mais precisa torna-se necessário a utilização dos padrões de difração de elétrons que auxiliaria na indicação da forma em que o rutênio se apresenta, metálico e/ou óxido. Neste caso é crucial diminuir a influência da espessura do suporte cerâmico.

Assim, a partir da análise por MET pode-se concluir que as partículas de rutênio tem tamanhos que variam entre 10 e 150 nm e que as partículas esféricas observadas por MEV-FEG (tópico 6.2.3) muito provavelmente se referem a estas partículas de rutênio. Pode-se concluir também que rutênio com tamanhos <20 nm coexistem com partículas de tamanho maior. Pode-se dizer que o método do ácido fórmico proporciona depósitos nanométricos de Ru, apesar de constatar a presença de aglomeados de Ru que provavelmente se deve à baixa área superficial do suporte cerâmico (<1m^2/g).

6.3. Testes catalíticos

Na Figura 6.28 é apresentado a conversão de glicerina em função do tempo de reação da reforma a vapor de glicerina sobre o catalisador de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, a x=0,05.

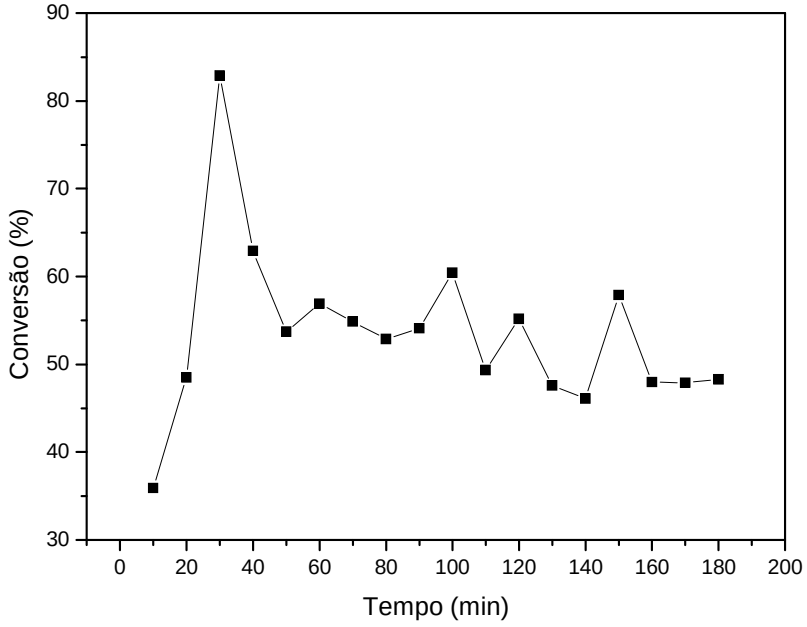


Figura 6.28. Conversão da reforma a vapor de glicerina em função do tempo. Condições: temperatura: 750ºC; relação molar de glicerina/água: 1:12; fluxo de glicerina/água: 0,289 mL/min; fluxo de N_2 de 24,86 mL/min; massa de catalisador: 200mg.

Pela figura constata-se uma dispersão maior nos valores da conversão de glicerina dos primeiros 30 minutos de reação e a pseudo-estabilização é observada somente aos 50 minutos de reação, a partir de quando a conversão média foi de 53%. A flutuação nos primeiros tempos provavelmente se deve aos problemas de evaporação da glicerina e água, a saber: o tempo de contato aumenta quando a taxa de evaporação diminui e como conseqüência aumenta-se a conversão. A estabilidade é alcançada após 50 min, mas há um pequeno decaimento da conversão ao longo do tempo. Isto indica que uma deposição de carbono lenta pode estar ocorrendo. Os rendimentos para os produtos gasosos foram também estáveis entre 50 e 180 min de reação (Figura 6.29). O rendimento médio para H_2 foi de 9,9%, o que significa um fluxo de hidrogênio de 17,4 mL/min. Para CO o rendimento médio foi de

32,2%, ou seja, um fluxo médio de 24,3 mL/min. Estes valores serão utilizados posteriormente para o cálculo da densidade de corrente.

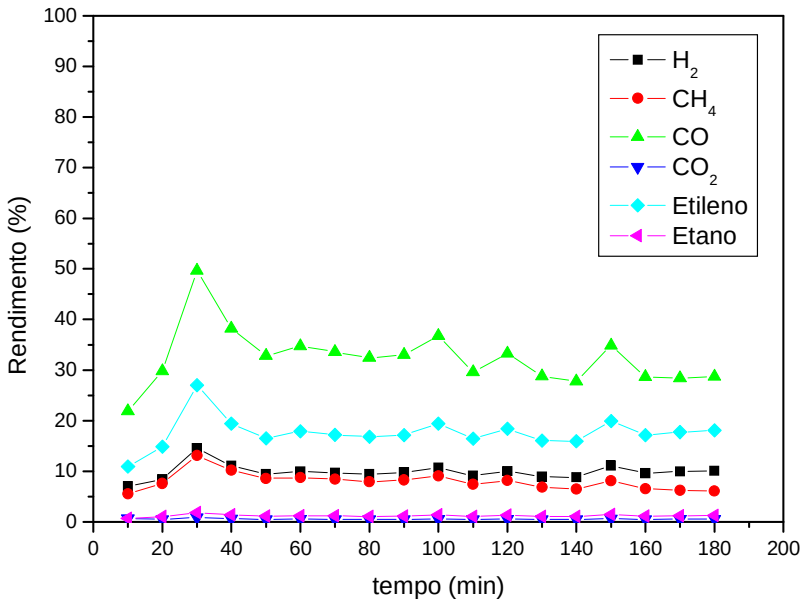


Figura 6.29. Rendimento dos produtos gasosos da hidro-reforma de glicerol a 750^{o}C sobre o catalisador 1%Ru/Ti$_x$(Gd$_{0,2}$Ce$_{0,8}$)$_{(1-x)}$O$_{(2-\delta)}$, a x=0,05 em função do tempo de reação.

Na Figura 6.30 é apresentado o gráfico da seletividade do catalisador de 1%Ru/Ti$_x$(Gd$_{0,2}$Ce$_{0,8}$)$_{(1-x)}$O$_{(2-\delta)}$, com x=0,05, aos produtos gasosos em função do tempo de reação da reforma a vapor de glicerina.

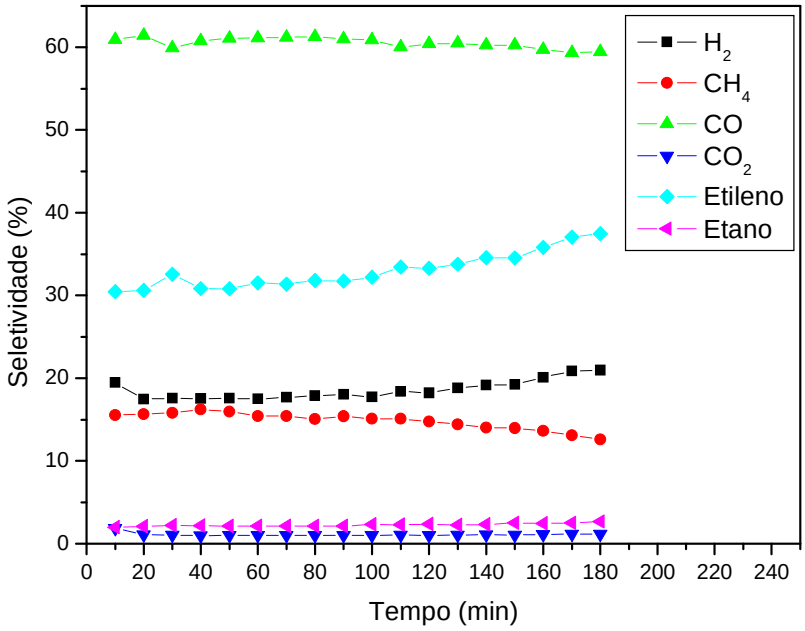


Figura 6.30. Seletividade do catalisador de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, a x=0,05, para os produtos gasosos da reforma a vapor de glicerina em função do tempo de reação.

De maneira geral o catalisador apresenta uma maior seletividade para CO (60%), interessante para SOFC, e Etileno (C_2H_4) (30%); uma seletividade em torno de 15-20% para H_2 e de ~15% para CH_4; e para CO_2 e Etano a seletividade é baixa.

Cita-se que o rendimento para H_2 não é alto, mas ao analisar a figura verifica-se que o aumento na produção de H_2 é acompanhado do aumento do etileno. Parece que há uma correlação entre estes produtos, entretanto, através de um mecanismo reacional que não envolve o etano, pelo menos não diretamente. A desidrogenação de etano levaria ao H_2 e etileno (Equação 6.4), porém verifica-se que a diminuição na seletividade do etano não é proporcional, sendo de apenas 1%, enquanto que o aumento na seletividade para os produtos (H_2 e Etileno) é superior a 10%.

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2 \qquad (6.4)$$

Verifica-se também que rendimento para CO diminui ao mesmo tempo que para o metano (CH_4) significando que a reação de reforma (Equação 6.5) ocorre como parte de uma reação em cadeia e não deve ser intensa, pois verifica-se pouca influência da diminuição no

CO e CH_4 na seletividade para H_2. O CO_2 não foi considerado nessa discussão, pois a seletividade foi baixa para este produto (~1%).

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad (6.5)$$

Para entender realmente o mecanismo da reação necessita-se analisar os produtos líquidos e, além disso, estudar a atividade em condições diferenciais (temperatura, velocidade espacial etc) que será proposto para trabalhos futuros.

Esclarece-se que os testes são ainda preliminares. Devem ser repetidos e experimentos da atividade do suporte catalítico devem ser feitos para avaliar a contribuição do rutênio.

Todavia pode-se estimar se o H_2 e CO produzidos pela reação de reforma a vapor de glicerina são suficientes para funcionar uma SOFC, ou seja, se a atividade catalítica do $1\%Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, a x=0,05, é suficiente como anodo tipo reforma interna.

Considerando condições ideais para oxidação do H_2 e do CO durante o funcionamento de uma SOFC, isto é, ausência de sobre-potenciais de concentração, ativação e queda ôhmica, calculou-se inicialmente a quantidade de corrente produzida pela oxidação do H_2. Para tanto, considerou-se a densidade do catalisador de $1\%Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, a x=0,05 de 7,239g/cm^3 (resultado do refinamento estrutural para o material cerâmico de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, a x=0,05). Considerou-se ainda que as características otimizadas para anodo à base de condutor misto de céria é de 25 μm de espessura com 60% de porosidade (WATANABE, 1999). A massa necessária do catalisador por área do eletrodo seria então de $7,2x10^{-3}$ g/cm^2. Lembrando que a massa do catalisador utilizado no teste foi de 200mg, esta recobriria uma área de 27,6cm^2, ou seja, a densidade de corrente máxima a ser proporcionado pelo hidrogênio produzido na temperatura de 750^{o}C seria de 83 mA/cm^2. Se considerar a contribuição do CO (rendimento médio de 32,2% que equivale a um fluxo de 24,3mL/min) ter-se-ia uma corrente adicional de 3,0 A (ou 108 mA/cm^2), ou seja, um total de 191,8mA/cm^2.

A literatura considera uma densidade de corrente de 300mA/cm^2 sob uma taxa de utilização de combustível de 80% a um sobrepotencial de 0,8V como parâmetro de avaliação de eletrodos. Nota-se assim que a atividade catalítica do $1\%Ru/Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, a x=0,05 como eletrodo de reforma interna de glicerol com espessura de 25 μm não é

suficiente [(191,8mA/cm^2).(0,8)=153,4mA/cm^2]. Entretanto, a atividade pode ser melhorada com a deposição de uma quantidade maior de Ru ou aumentando-se a espessura. É comum nas SOFCs suportadas por anodo espessuras como 100-300μm (ver Tabela 6.13). Deve-se considerar ainda que a temperatura de operação das SOFCs é maior que 750^oC. Esperar-se-ia então um rendimento maior para H_2 e CO nestas condições.

Tabela 6.13. Estimativa da densidade de corrente produzidas pela oxidação do H_2 e do CO, produtos da reação de reforma a vapor de glicerina.

	Espessura do anodo (μm)			
	25	50	100	200
Densidade de Corrente (A/cm^2)	0,153	0,308	0,614	1,23

Pode-se concluir dessa forma que a atividade do material 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, a x=0,05, é suficiente para aplicar como anodo tipo reforma interna e operar uma SOFC sob regime de reforma a vapor de glicerol.

7. CONCLUSÕES

Na caracterização física do suporte cerâmico de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, conclui-se que:

O método dos precursores poliméricos é adequado para a síntese do sistema $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \leq x \leq 0,10$.

A análise termogravimétrica mostrou que temperaturas próximas à 700ºC é suficiente para que o material estivesse praticamente livre de orgânicos.

A difratometria de raios X (DRX), associada ao método de refinamento estrutural de Rietveld (REMR), mostrou que quando a temperatura de calcinação é baixa ($\leq 700^oC$) ou quando o teor de titânio é baixo ($x \leq 0,05$ para 1000^oC e $x \leq 0,025$ para 1150^oC), as amostras são monofásicas (céria). Fora destas condições ($x > 0,05$ para 1000^oC e $x > 0,025$ para 1150^oC), a difusão iônica é intensa o suficiente para promover a supressão da deformação pela segregação de alguns componentes (precipitação de fase secundária de $Gd_2Ti_2O_7$) e atingir um estado de menor energia em que se estabelece o equilíbrio entre as fases.

O levantamento da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K mostrou que, à 700ºC, a difusão iônica do titânio ainda não é suficiente para iniciar o processo de sinterização e que a presença de tensões na rede diminui o tamanho dos cristais e impede a sua coalescência. Conseqüentemente, a área superficial e porosidade aumentam com o aumento da quantidade de titânio. O aumento da temperatura de calcinação de 700ºC para 1000ºC e 1150ºC leva a uma forte diminuição da área superficial e porosidade, indicando que a difusão iônica nestas temperaturas é intensificada, promovendo alta sinterização.

A análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que os materiais cerâmicos sintetizados estruturam-se na forma de aglomerados com formato de placas irregulares heterogêneas constituídos de partículas sinterizadas. O grau de sinterização é tanto maior quanto maior a temperatura a qual foram submetidos, corroborando os resultados da análise textural feita por adsorção de N_2.

A análise composicional por energia dispersiva de raios X (EDX) mostrou boa concordância com a composição estequiométrica nominal.

Na caracterização física e química do compósito de 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ pode-se concluir que:

O processo de deposição via método do ácido fórmico feito em pH=14 é adequado para a deposição de rutênio. Porém, é necessário aprimorá-lo através de estudos reológicos do precursor metálico e do material cerâmico e/ou a modificação do reagente precursor de Ru para se evitar a formação de aglomerados e objetivar a formação de nanopartículas de Ru da ordem de <10 nm o mais dispersas possível.

A análise quantitativa por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) do sobrenadante do processo de deposição via método do ácido fórmico mostrou que as porcentagens em massa de Ru^{3+} remanescentes são bastante pequenas, indicando a deposição de pelo menos 99,53% de Ru sobre o material cerâmico.

A difratometria de raios X (DRX) do material compósito mostrou que não existiram mudanças com relação aos padrões de difração dos suportes cerâmicos. Mostrou, também, a presença de nanopartículas de Ru no estado metálico, porém, somente para as amostras calcinadas em atmosfera redutora de hidrogênio.

As imagens e análise semi-quantitativa por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão eletrostática (MEV-FEG) acoplada com EDX confirmaram a presença de Ru e indicaram que o mesmo tem tamanhos que variam entre 20 e 300nm. Indicaram também que o Ru encontra-se majoritariamente no estado reduzido. Porém, a partir destas análises, não se pode afirmar que o Ru esteja homogêneamente distribuído sobre o material de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$.

As imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) confirmaram que existem partículas de rutênio com tamanhos de <20 nm, seja no estado metálico ou amorfo, e que o método do ácido fórmico proporciona depósitos nanométricos (algumas dezenas a centenas de nanômetros) de Ru, apesar da presença de aglomeados de Ru e da baixa área superficial do suporte cerâmico (<1m^2/g). Porém, para uma análise mais precisa torna-se necessário aprimorar o procedimento de preparação da amostra no que tange a etapa de limpeza e afinamento das partículas com o intuito de diminuir a influência da espessura no contraste da imagem.

Nos testes catalíticos para a hidro-reforma de glicerol pode-se concluir que:

A atividade do material 1%Ru/$Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, a x=0,05, é suficiente para aplicar como anodo tipo reforma interna e operar uma SOFC sob regime de reforma a vapor de glicerol.

8. REFERÊNCIAS

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO, A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v.129, p.355–364, 2007.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Technical Note: hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy**, v.33, p.1097–1100, 2008.

AGRELL, J.; BIRGERSSON, H.; BOUTONNET, M. Steam reforming of methanol over a $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation. **Journal of Power Sources**, v.106, p.249-257, 2002.

AHN, K.; HE, H. P.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. Enhanced thermal stability of SOFC anodes made with CeO_2-ZrO_2 solutions. **Electrochemical and Solid State Letters**, v.8, p.A414–A417, 2005.

ALDABÓ, R. **Célula Combustível a hidrogenio: fonte de energia da nova era**. 1ed. São Paulo: Artliber, 2004.

AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais componentes e configurações. **Química Nova**, v.30, n.1, p.189-197, 2007.

ANEGGI, E.; BOARO, M.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v.408, p.1096-1102, 2006.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The science and engineering of materials**, 4ed. Pacific Grove: Thomson-Brooks/Cole, 2003.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química: volume 1**, 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

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, p.17-27, 2004.

BARD, A. J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. **Standard Potentials in Aqueous Solutions**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1985.

BASTOS, M.; NILSSON, S-O.; DA SILVA, M. D. M. R.; DA SILVA, M. A. V. R.; WADSO, I. Thermodynamic properties of glycerol enthalpies of combustion and vaporization and the heat capacity at 298.15 K. Enthalpies of solution in water at 288.15, 298.15, and 308.15 K. **Journal of Chemistry Thermodynamics**, v.20, p.1353-1359, 1988.

BRANDON, N. P.; SKINNER, S.; STEELE, B. C. H. Recent advances in materials for fuel cells. **Annual Review of Materials Research**. v.33, p.183–213, 2003.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of American Chemical Society**, v 62, p 1723-1732, 1940.

CAMPOS, C. L.; ROLDÁN, C.; APONTE, M.; ISHIKAWA, Y.; CABRERA, C. R. Preparation and methanol oxidation catalysis of Pt-CeO2 electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.581, p.206–215, 2005.

CARNEIRO, P. E. A. Modelo de Mudanças Climáticas com Gastos Públicos. **Contexto Internacional**, v.30, n.1, p.49-88, 2008.

CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; VITA, A.; FREMI, S. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al_2O_3 catalyst, **Journal of Power Sources**, v.123, p.10-16, 2003.

CHEEKATAMARLA, P. K.; FINNERTY, C. M. Review: reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v.160, p.490–499, 2006.

CHEN, C. C.; NASRALLAH, M. M.; ANDERSON, H. U. Synthesis and characterization of $(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$ thin films from polymeric precursors. **Journal of Electrochemical Society**, v.140, n.12, 1993.

CICILLINI, S. A. **Síntese e caracterização de compostos de Terras Raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante**. 140f. Tese (Doutorado em Ciências: Química), Departamento de Química, Faculdade de Filodofia Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

CHRISTIE, G. M.; BERKEL, F. P. F. Microstructure - ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes. **Solid State Ionics**, v 83, p 17-27, 1996.

CORTRIGHT, R. D., DAVDA, R. R., DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. **Nature**, v.418, p.964-967, 2002.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**, 2ed. Massachusetts: Addison-Wesley, 1978.

DAUENHAUER, P. J.; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D. Renewable hydrogen by autothermal steam of volatile carbohydrates. **Journal of Catalysis**, v.244, p.238-247, 2006.

DE FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v.50, p.275-290, 2004.

DEES, D. W.; CLAAR, T. D.; EASLER, T. E.; FEE, D. C.; MRAZEK, E. C. Conductivity of porous Ni/ZrO_2-Y_2O_3 cermets. **Journal of Electrochemical Society**, v.134, p.2141-2146, 1987.

DINIZ, E. M. Lessons from the kyoto protocol. **Ambiente & Sociedade**, v.X, n.1, p.27-38, 2007.

DOMINGUES, S. **Síntese e caracterização da cerâmica $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ para aplicação como anodo em células a combustível de óxido sólido**. 2009. 133f. Tese

(Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Departamento de Química e Bioquímica, Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2009.

DOSSUMOV, K.; SALAKHOVA, R. K.; POPOVA, N. M.; TUNGATAROVA, S.A.; GRIGORIEVA, V. P.; KOMASHKO, L. V.; SASS, A.S. Catalytic properties of nanostructured Pt and Ru metal clusters over alumina promoted by CeO2. **Journal of Alloys and Compounds**, v.434–435, p.796–798, 2007.

EGUCHI, K. Ceramic materials containing rare earth oxides for solid oxide fuel. Journal of Alloys and Compounds, v 250, p 486-491, 1997.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *cynara cardunculus l.* oils, **Energy Fuels**, v.16, n.2, p.443 – 450, 2002.

FAGG, D. P.; KHARTON, V. V.; KOVALEVSKY, A. V.; VISKUP, A. P.; NAUMOVICH, E. N.; FRADE, J. R. The stability and mixed conductivity in La and Fe doped SrTiO3 in the search for potential SOFC anode materials. **Journal of European Ceramic Society**, v.21, p.1831–1835, 2001.

FARO, M. L.; ROSA, D. L.; MONFORTE, G.; ANTONUCCI, V.; ARICO, A. S.; ANTONUCCI, P. Propane conversion over a Ru/CGO catalyst and its application in intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.37, p.203-208, 2007.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, v.75, p.145-155, 2002.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v.28, n.1, p.19-23, 2005.

FRANCISCO, M. S. P.; NASCENTE, P. A. P.; MASTELARO, V. R.; FLORENTINO, A.O. Activity and characterization by XPS, HR-TEM, Raman spectroscopy, and BET surface area of CuO/CeO_2-TiO_2 catalysts. **Journal of Physics Chemistry B**, v.105, p.10515-10522, 2001.

FUEL CELLS 2000. THE ON LINE FUEL CELL INFORMATION RESOURCE. FUEL CELL BASICS TYPES. Disponível em <http://www.fuelcells.org/basics/types.html>. Acesso em 9 de janeiro de 2009.

FUENTES, R. O.; BAKER, R. T. Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.3480–3484, 2008.

GOLDEMBERG, J.; MOREIRA, J. R. Política energética no Brasil. **Estudos Avançados**, v.19, n.55, p.215-228, 2005.

GOODENOUGH, J. B. Oxide-ion electrolytes. **Annual Review of Materials Research**, v.33, p.91-128, 2003.

GORTE, R. J.; VOHS, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, v.216, p.477–486, 2003.

GULGUN, M. A.; NGUYEN, M. H.; KRIVEN, W. M., Polymerized organic–inorganic synthesis of mixed oxides. **Journal of American Ceramic Society**, v.82, p.556–560, 1999.

HIBINO, T.; HASHIMOTO, A.; YANO, M.; SUZUKI, M.; SANO, M. Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs. **Electrochimica Acta**, v.48, p.2531–2537, 2003.

HIBINO, T.; HASHIMOTO, A.; YANO, M.; SUZUKI, M.; YOSHIDA, S.; SANO, M. High performance anodes for SOFCs operating in methane-air mixture at reduced temperatures. **Journal of Electrochemical Society**, v.149, p.A133–A136, 2002.

HUANG, Y. H.; DASS, R. I.; XING, Z. L.; GOODENOUGH, J. B. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells. **Science**, v.312, p.254-257, 2006.

HUBER, G. W.; SHABAKER, J. W.; DUMESIC, J. A. Raney Ni-Sn catalyst for H_2 prduction from biomass-derived hydrocarbons. **Science**, v.300, p.2075-2077, 2003.

HUI, S.; PETRIC, A. Evaluation of yttrium-doped SrTiO3 as an anode for solid oxide fuel cells. **Journal of European Ceramic Society**, v.22, p.1673–1681, 2002.

IM, J. M.; YOU, H. J.; YOON, Y. S.; SHIN, D. W. Synthesis of nano-crystalline $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-x}$ for IT-SOFC by aerosol flame deposition. **Ceramics International**, v.34, p.877–881, 2008.

INABA, H.; TAGAWA, H. Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v.83, p1-16, 1996.

IRVINE, J. T. S.; FAGG, D. P.; LABRINCHA, J.; MARQUES, F. M. B. Development of novel anodes for solid oxide fuel cells. **Catalysis Today**, v.38, p.467-472, 1997.

JIANG, S. P.; CHEN, X. J.; CHAN, S. H.; KWOK, J. T. GDC-impregnated, $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$ anodes for direct utilization of methane in solid oxide fuel cells. **Journal of Electrochemical Society**, v.153, p.A850–A856, 2006.

KAISER, A.; BRADLEY, J. L.; SLATER, P. R.; IRVINE, J. T. S. Tetragonal tungsten bronze type phases $(Sr_{1-x}Ba_x)_{0,6}Ti_{0,2}Nb_{0,8}O_{3-\delta}$: material characterization and performance as SOFC anodes. **Solid State Ionics**, v.135, p.519–524, 2000.

KAKIHANA, M.; KATO, S.; YASHIMA, M.; YOSHIMURA, M. Preparation of tetragonal ZrO_2 – 12 mol% CeO_2 and ZrO_2 – 6 mol% $YO_{1.5}$ solid solutions at reduced temperature by a simple aqueous solution route using citric acid as a complexant. **Journal of Alloys and Compounds**, v.280, p.125–130, 1998.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catalysis Today**, v.77, p.419-449, 2003.

KESTENBACH, H-J; FILHO, W. J. B. **Microscopia eletrônica transmissão e varredura**, 1ed. São Paulo: ABM, 1989.

KIM, J. W.; VIRKAR, A. V.; FUNG, K. Z.; MEHTA, K.; SINGHAL, S. C. Polarization effects in intermediate temperature, anode-supported solid oxide fuel cells. **Journal of Electrochemical Society**, v.146, p.69-78, 1999.

KOBAYASHI, K.; KAI, Y.; YAMAGUCHI, S.; FUKATSU, N.; KAWASHIMA, T.; IGUCHI, Y. Electronic conductivity measurements of 5 mol% TiO_2-doped YSZ by a dc-polarization technique. **Solid State Ionics**, v.93, p.193–199, 1997.

KOUTCHEIKO, S.; YOO, Y.; DAVIDSON. I. Electrical, thermal and catalytic properties of CeO_2-$Sm_{0.5}Ti_{0.5}O_{1.75}$ ceramics. **Ceramics International,** v.31, p.965-971, 2005.

KRAMER, S. A.; SPEARS, M,; TULLER, H. L. Conduction in titanate pyrochlores: role of dopants. **Solid State Ionics**, v.72, p.59–66, 1994.

KUNKES, E. L.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A.; PYRZ, W. D.; MURILLO, L. E.; CHEN, J. G.; BUTTREY, D. J. The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum–rhenium catalysts, **Journal of Catalysis**, v.260, p.164–177, 2008.

LEE, J. H.; HEO, J. W.; LEE, D. S.; KIM, J.; KIM, G. H.; LEE, H. W.; SONG, H. S.; MOON, J. H. The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC. **Solid State Ionics**, v.158, p.225– 232, 2003.

LEE, S.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. A study of SOFC anodes based on Cu-Ni and Cu-Co bimetallics in CeO_2-YSZ. **Journal Electrochemical Society**, v.151, p.A1319–A1323, 2004.

LEHNERT, K.; CLAUS, P. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol, **Catalysis Communications**, v.9, p.2543–2546, 2008.

LI, J.; IKEGAMI, T.; MORI, T. Low temperature processing of dense samarium-doped CeO_2 ceramics: sintering and grain growth behaviors. **Acta Materialia**, v.52, p.2221-2228, 2004.

LI, S.; BERGMAN, B.; ZHAO, Z. Synthesis of $La_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.85}Mg_{0.1}Co_{0.05}O_{2.875}$ using a polymeric method. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, p.1133–1138, 2009.

LIOU, S. S.; WORRELL, W. L.; Electrical-properties of novel mixed-conducting oxides. **Applied Physics A - Materials Science & Processing**, v.49, p.25-31, 1989.

LIU, J.; MADSEN, B. D.; JI, Z. Q.; BARNETT, S. A. A fuel-flexible ceramic-based anode for solid oxide fuel cells. **Electrochemistry Solid-State Letters**, v.5, p.A122–A124, 2002.

LOPES, K. P. **Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados**. 94f. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São carlos, São Carlos, 2004.

LU, C.; WORRELL, W. L.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. A comparison of Cu-ceria-SDC and Au-ceria-SDC composites for SOFC anodes. **Journal of Electrochemical Society**, v.150, p.1357-1359, 2003.

MA FANGRUI, C., D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat: ancillary studies on transesterification of beef tallow. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 37, 3768-3771, 1998.

MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de transmissão. Disponível em <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 10, dezembro 2009.

MARINA, O. A.; MOGENSEN, M. High-temperature conversion of methane on a composite gadolinia-doped ceria–gold electrode. **Applied Catalysis A: General**, v.189, p.117–126, 1999.

MATSUI, T.; INABA, M.; MINESHIGE, A.; OGUMI, Z. Electrochemical properties of ceria-based oxides for use in intermediate-temperature SOFCs. **Solid State Ionics**, v.176, p.647-654, 2005.

MEI, Z.; XIDONG, W.; FUMING, W.; WENCHAO, L. Oxygen sensitivity of nano-CeO2 coating TiO_2 materials. **Sensors and Actuators B**, v.92, p.167–170, 2003.

MINH, N. Q. Ceramic fuel-cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v.76, p.563-588, 1993.

MOHAMED, M. M. Effect of ceria-doped titania on the structure and acidic properties of MoO_3/TiO_2 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.267, p.135-142, 2004.

MOON, D. J. Hydrogen production by catalytic reforming of gaseous hydrocarbons (methane & LPG). **Catalysis Surveys from Asia**, v.12, p.188–202, 2008.

MOREIRA, H. M.; GIOMETTI, A. B. R. O protocolo de quioto e as possibilidades de inserção do Brasil no mecanismo de desenvolvimento limpo por meio de projetos em energia limpa. **Contexto Internacional**, v.30, n.1, p. 9-47, 2008.

MORENO, K.J.; FUENTES, A.F.; MACZKA, M.; HANUZA, J.; AMADOR, U. Structural manipulation of pyrochlores: Thermal evolution of metastable $Gd_2(Ti_{1-y}\ Zr_y)_2O_7$ powders prepared by mechanical milling. **Journal of Solid State Chemistry**, v.179, p.3805-3813, 2006.

MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão. **Cerâmica**, v.54, p.129-144, 2008.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M. Biotransformação de óleos e gorduras: utilização de lípases para obtenção de biocombustível. **Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, v.19, p.28-35, 2001.

NETO, A. O.; **Estudos eletroquímicos sobre catalisadores de platina disperso em carbono de alta área superficial utilizados em células a combustível**. Tese (Doutorado em Ciências: Físico-Química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v.23, n.4, p.531-537, 2000.

PADILHA, A. F. **Microscopia eletrônica de transmissão**. Disponível em <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf>. Acesso em: 9, dezembro 2009.

PECHINI, M. P. **US. Patent,** 3.330.697, 1967.

PEDROSA, A. M. G.; DA SILVA, J. E. C.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; SILVA, F. R. G. Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides. **Journal of Alloys and Compounds**, v.374, p.223–225, 2004.

PEREIRA, T. J. **Síntese e caracterização de cátodos de perovskitas $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_yCo_{1-y}O_{3-\delta}$, para células a combustível de eletrólito sólido (SOFC) operando em temperaturas intermediárias**. 2007. 135f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Departamento de Química e Bioquímica, Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2007.

PIKALOVA, E. Y.; MARAGOU, V. I.; DEMIN, A. K.; MURASHKINA, A. A.; TSIAKARAS, P. E. Synthesis and electrophysical properties of $(1-x)Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta} + xTiO_2$ (x=0–0.06) solid-state solutions. **Solid State Ionics**, v.179, p.1557-1561, 2008.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Biodesel: an overview. **Journal Brazilian of Chemistry Society**, v.16, n.6B, p.1313-1330, 2005.

PLONCZAK, P.; GAZDA, M.; KUSZ, B.; JASINSKI, P. Fabrication of solid oxide fuel cell supported on specially performed ferrite-based perovskite cathode. **Journal of Power Sources**, v.181, p.1–7, 2008.

PLONCZAK, P.; GAZDA, M.; KUSZ, B.; JASINSKI, P. Fabrication of solid oxide fuel cell supported on specially performed ferrite-based perovskite cathode. **Journal of Power Sources**, v.181, p.1–7, 2008.

PORAT, O.; HEREMANS, C.; TULLER, H. L. Stability and mixed ionic electronic conduction in $Gd_2(Ti_{1-x}Mo_x)_2O_7$ under anodic conditions, **Solid State Ionics**, v.94, p.75–83, 1997.

POURBAIX, M.; FRANKLIN, J. A. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**, v.348. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

QUINELATO, A. L.; LONGO E.; PERAZOLLI, L. A.; VARELA, J. A. Effect of ceria content on the sintering of ZrO2 based ceramics synthesized from a polymeric precursor. **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, p.1077-1084, 2000.

RAMIREZ-CABRERA, E.; ATKINSON, A.; CHADWICK, D. The influence of point defects on the resistance of ceria to carbon deposition in hydrocarbon catalysis. **Solid State Ionics**, v.136, p.825–831, 2000.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v.2, p.65-71, 1969.

RODRIGUEZ, J. A.; MA, S.; LIU, P.; HRBEK, J.; EVANS, J.; PÉREZ, M. Activity of CeO_x and TiO_x nanoparticles grown on Au(111) in the water-gas shift reaction. **Science**, v.318, p.1757, 2007.

ROSA, A. T. **Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão e microanálise com raios-x de filmes dielétricos crescidos termicamente sobre carbeto de silício**. 36f. Conclusão de curso (Bacharel em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RUIZ-MORALES, J. C.; CANALES-VÁZQUEZ, J.; PEÑA-MARTÍNEZ, J.; LÓPEZ, D. M.; NÚÑEZ, P. On the simultaneous use of $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.52, p.278–284, 2006.

RUIZ-MORALES, J. C.; CANALES-VAZQZEZ, J.; SAVANIU, C.; MARRERO-LOPEZ, D. Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation. **Nature**, v.439, p.568–571, 2006.

SAEKI, M. J. **Desenvolvimento de eletrodos tipo reforma-interna para células a combustível de eletrólito sólido operando em médias temperaturas**. 261f. Tese (Doutorado em Ciências: Físico-Química), Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

SAEKI, M. J; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Noble metal catalysts highly-dispersed on Sm-doped ceria for the application to internal reforming solid oxide fuel cells operated at medium temperature. **Catalysis Letters**, v.26, p.149–157, 1994.

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v.39, p.11-16, 1993.

SANTOS, L.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Preparation and characterization of supported Pt–Ru catalysts with a high Ru content. **Journal of Power Sources**, v.159, p.869–877, 2006.

SAUVET, A. L.; FOULETIER, J.; GAILLARD, F.; PRIMET, M. Surface properties and physicochemical characterizations of a new type of anode material, $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3-\delta}$, for a solid oxide fuel cell under methane at intermediate temperature. **Journal of Catalysis**, v.209, p.25–34, 2002.

SAUVET, A. L; IRVINE, J. T. S. Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of $La_{1_x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**, v.167, p.1–8, 2004.

SEO, D. J.; RYU, K. O.; PARK, S. B.; KIM, K. Y.; SONG, R-H. Synthesis and properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ solid solution prepared by flame spray pyrolysis. Materials Research Bulletin, v.41, p.359–366, 2006.

SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. **Journal of Catalysis**, v.222, p.180-191, 2004.

SIMONETTI, D. A., KUNKES, E. L.; DUMESIC, J. A. Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum-rhenium catalysts. **Journal of Catalysis**, vol.247, p.298-306, 2007.

SIN, A.; KOPNIN, E.; DUBITSKY, Y.; ZAOPO, A.; ARICÒ, A. S.; GULLO, L. R; ROSA, D. L.; ANTONUCCI, V. Stabilization of composite LSFCO–CGO based anodes for methane oxidation in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.145, p.68–73, 2005

SING, K.S.W.; EVERETY, D.H.; HAUL; R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v.57, p.603-619, 1985.

SLATER, P. R.; IRVINE, J. T. S. Synthesis and electrical characterization of the tetragonal tungsten bronze type phases, $(Ba/Sr/Ca/La)_{0,6}M_xNb_{1-x}O_{3-\delta}$ (M=Mg, Ni, Mn, Cr, Fe, In, Sn) evaluation as potential anode materials for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v.124, p.61–72, 1999.

SLINN, M.; KENDALL, K.; MALLON, C.; ANDREWS, J. Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. **Bioresource Technology**, v.99, p.5851–5858, 2008.

SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v.27, n.4, p.648-654, 2004.

SUN, C.; STIMMING, U. Review: recent anode advances in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.171, p.247–260, 2007.

SUN, C. W.; SUN, J.; XIAO, G. L.; ZHANG, H. R.; QIU, X. P.; LI, H.; CHEN, L. Q. Mesoscale organization of nearly monodisperse flowerlike ceria microspheres. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p.13445–13452, 2006.

SUN, C. W.; XIE, Z.; XIA, C. R.; LI, H.; CHEN, L. Q. Investigations of mesoporous CeO2–Ru as a reforming catalyst layer for solid oxide fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v.8, p.833–838, 2006.

SUPELCO, Catálogo. **Produtos de cromatografia para análise e purificação**, p.259-441, 2008.

SWAMI, S. M.; ABRAHAM, M. A. Integrated catalytic process for conversion of biomass to hydrogen. **Journal of Energy & Fuel**, v.20, p.2616-2622, 2006.

TAO, S. W.; IRVINE, J. T. S. Optimization of mixed conducting properties of Y_2O_3-ZrO_2-TiO_2 and Sc_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2-TiO_2 solid solutions as potential SOFC anode materials. **Journal of Solid State Chemistry**, v.165, p.12–18, 2002.

TAO, S. W.; IRVINE, J. T. S. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. **Nature Materials**, v.2, p.320-323, 2003.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**, 2ed. São Paulo: Edusp, 2005.

UNITED NATIONS. **United Nations Framework Convention on Climate Change**. New York: United Nations, 1992.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Instituto de Química de Araraquara. Laboratório Computacional de Análises Cristalográficas e Cristalinas. Disponível em: <http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf>.Aces so em: 25 maio 2009.

VALLIYAPPAN, T.; FERDOUS, D.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. Production of Hydrogen and Syngas via Steam Gasification of Glycerol in a Fixed-Bed Reactor. **Topics in Catalysis**, v.49, p.59–67, 2008.

VAN DER DONK, G. J. W.; SERRA, J. M.; MEULENBERG. W. A. Microporous and mesoporous YSZ materials derived from polymeric acetylacetone-modified precursors for inorganic membrane applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.354, p.3723–3731, 2008.

VERNOUX, P.; GUILLODO, M.; FOULETIER, J.; HAMMOU, A. Alternative anode material for gradual methane reforming in solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v.135, p.425-431, 2000.

WANG, C. H.; WORRELL, W. L.; PARK, S.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. Fabrication and performance of thin-film YSZ solid oxide fuel cells. **Journal of Electrochemical Society**, v.148, p.A864–A868, 2001.

WEAST, R. C. **CRC Handbook of chemistry and physics**, 69ed. Boca Raton: CRC Press, Inc., 1988.

WENDT, H., LINARDI, M., ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v.25, n.3, p.470-476, 2002.

WILLIAMS, D. B.; BARRY-CARTER, C. **Transmission Electron Microscopy**, 1ed. New York and London: Plenum Press, 1996.

WISNIEWSKI, M.; BOREAVE, A.; GELIN, P. Catalytic CO_2 reforming of methane over $Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}$. **Catalysis Communications**, v.6, p.596–600, 2005.

XIE, Z.; ZHU, W.; ZHU, B.; XIA, C. $Fe_xCo_{0.5-x}Ni_{0.5}$–SDC anodes for low-temperature solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.51 p.3052–3057, 2006.

XU, Y.; LU, P.; HUANG, G.; ZENG, C. Synthesis of $SrAl_4O_7$ via citric acid precursor. **Materials Chemistry and Physics**, v.95, p.62-66, 2006.

YANG, S.; ZHU, W.; WANG, J.; CHEN, Z. Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO_2-TiO_2 catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v.153, p.1248–1253, 2008.

YE, X. F.; HUANG, B.; WANG, S. R.; WANG, Z. R.; XIONG, L.; WEN, T. L. Preparation and performance of a Cu–CeO_2–ScSZ composite anode for SOFCs running on ethanol fuel. **Journal of Power Sources**, v.164, p.203–209, 2007.

YE, X.; WANG, S. R.; HU, Q.; CHEN, J. Y.; WEN, T. L.; WEN, Z. Y. Improvement of Cu-CeO_2 anodes for SOFCs running on ethanol fuels. **Solid State Ionics**, v.180, p.276–281, 2009.

YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.; PAIVA-SANTOS, C. O. DBWS-9411- an upgrade of the DBWS programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. **Journal of Applied Crystallographic**, v. 28, p. 366-367, 1995.

ZACHARAKI, I.; KONTOYANNIS, C.; LYCOURGHIOTIS, A.; KORDULIS, C. The influence of calcination on the size of nanocrystals, porous structure and acid–base properties of mesoporous anatase used as catalytic support. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.324, p.208–216, 2008.

ZHAN, Z.; BARNETT, S. A. An octane-fueled solid oxide fuel cell. **Science**, v.308 p.844–847, 2005.

ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; CAI, W.; XU, Y.; SHEN, W. Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts. **Catalysis Communications**, v.7, p.367–372, 2006.

ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; XU, Y.; SHEN, W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, n.32, p.2367–2373, 2007.

APÊNDICE

Apêndice A - Gráficos de Rietveld obtidos no Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

Nas Figuras A.1(a-b) e A.2(a-b) são apresentados os gráficos de Rietveld das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \geq x \geq 0,10$, calcinadas a 400ºC.

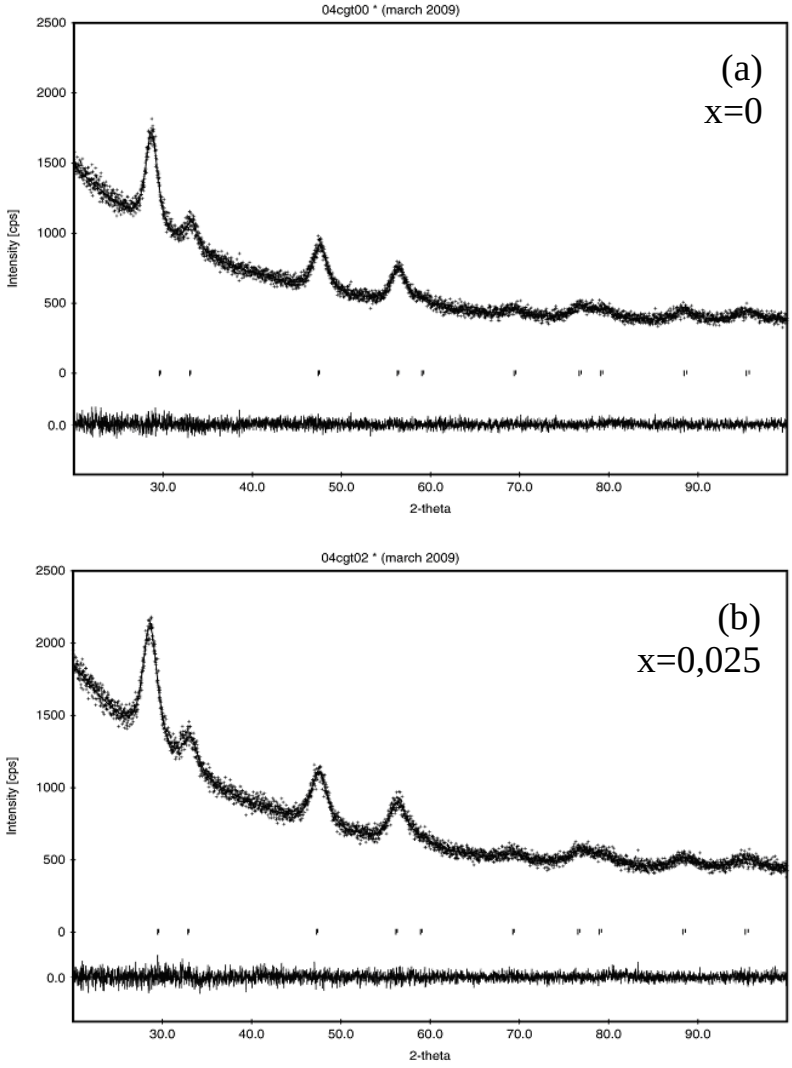


Figura A.1. Gráficos de Rietveld das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0 e x=0,025, calcinadas a 400°C. Curva (pontos: DRX observado; linha contínua: DRX calculado; curva continua no pé do gráfico: DRX residual; barras duplas na linha de intensidade zero: posições dos picos).

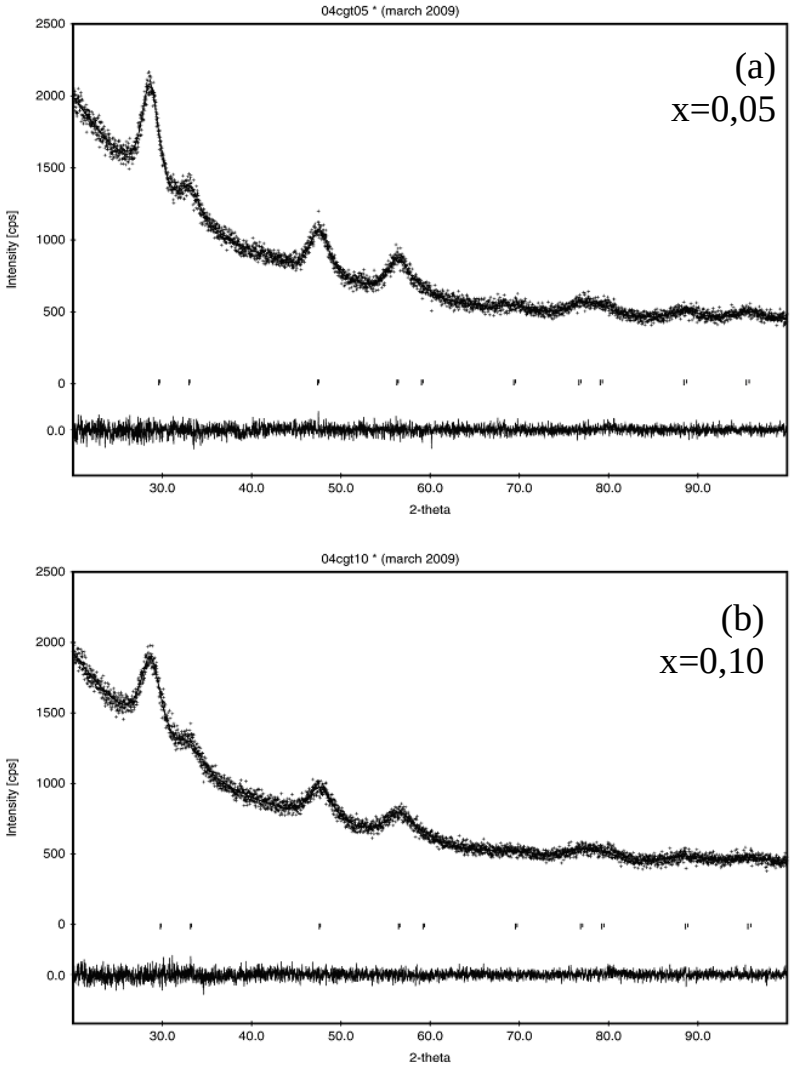


Figura A.2. Gráficos de Rietveld das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05 e x=0,10, calcinadas a 400°C. Curva (pontos: DRX observado; linha contínua: DRX calculado; curva continua no pé do gráfico: DRX residual; barras duplas na linha de intensidade zero: posições dos picos).

Nas Figuras A.3(a-b) e A.4(a-b) são apresentados os gráficos de Rietveld das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \geq x \geq 0,10$, calcinadas a 700ºC.

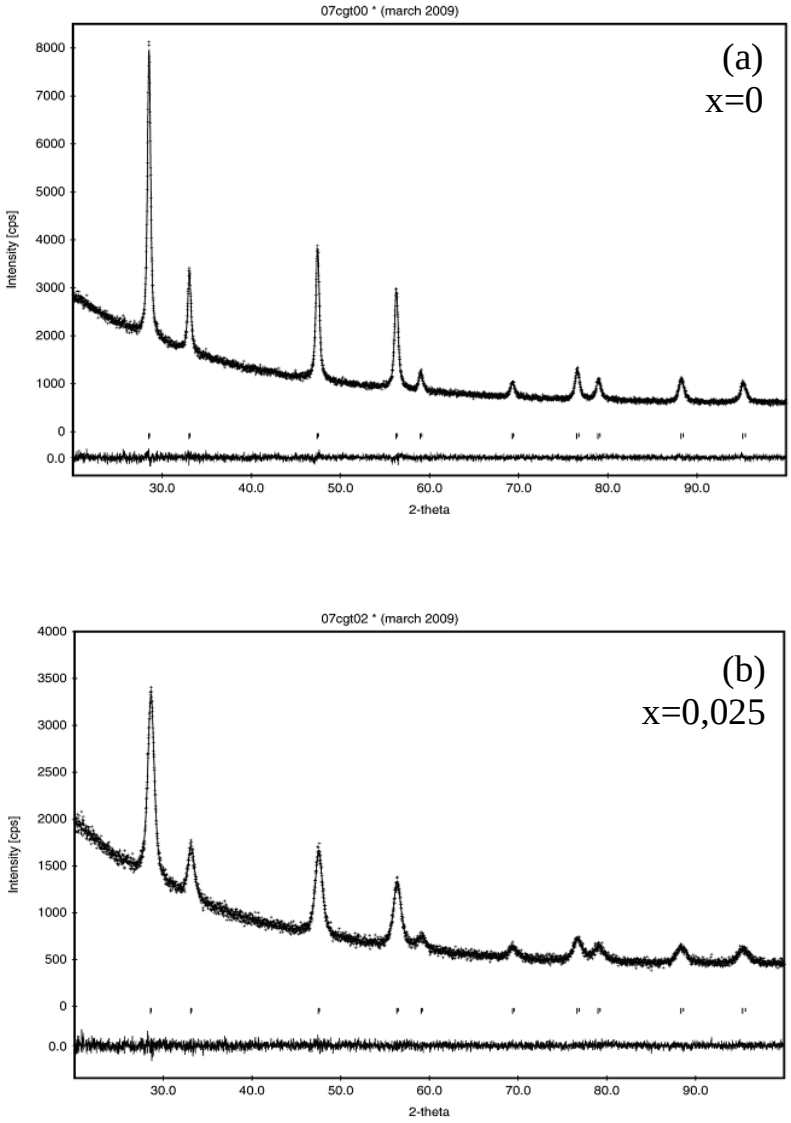


Figura A.3. Gráficos de Rietveld das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0 e x=0,025, calcinadas a 700°C. Curva (pontos: DRX observado; linha contínua: DRX calculado; curva continua no pé do gráfico: DRX residual; barras duplas na linha de intensidade zero: posições dos picos).

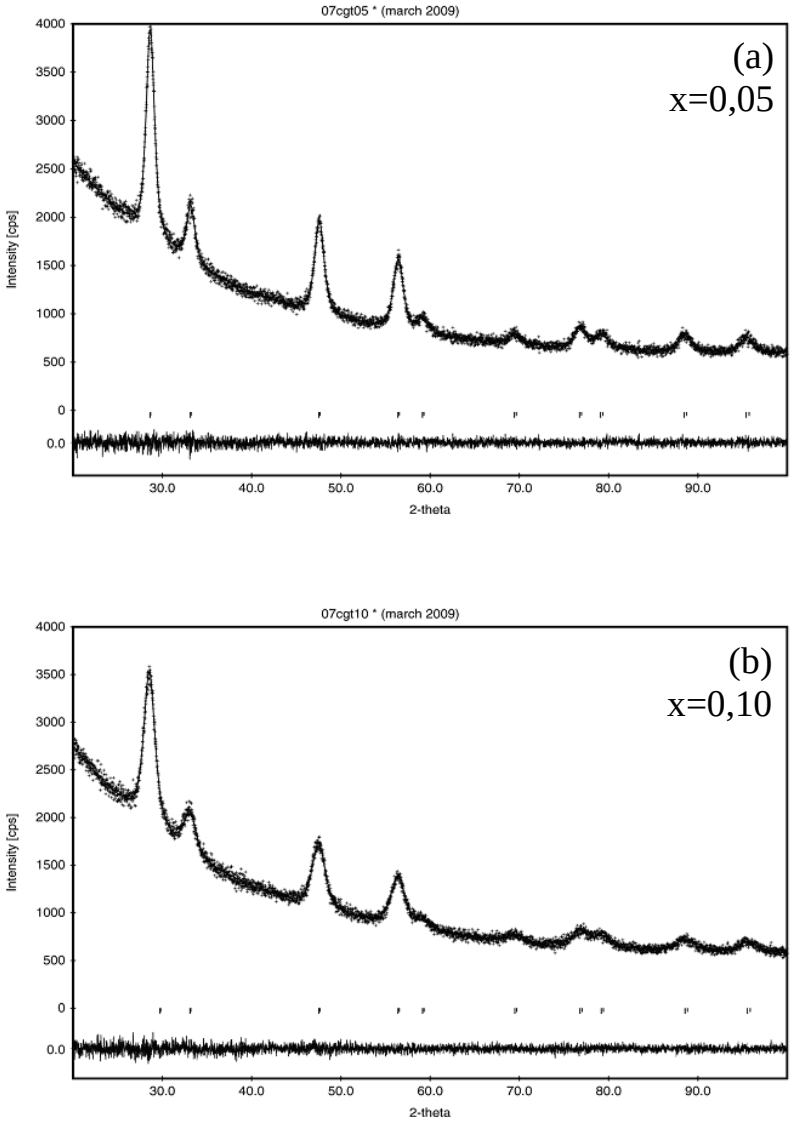


Figura A.4. Gráficos de Rietveld das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05 e x=0,10, calcinadas a 700°C. Curva (pontos: DRX observado; linha contínua: DRX calculado; curva continua no pé do gráfico: DRX residual; barras duplas na linha de intensidade zero: posições dos picos).

Nas Figuras A.5(a-b) e A.6(a-b) são apresentados os gráficos de Rietveld das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \geq x \geq 0,10$, calcinadas a 1000ºC.

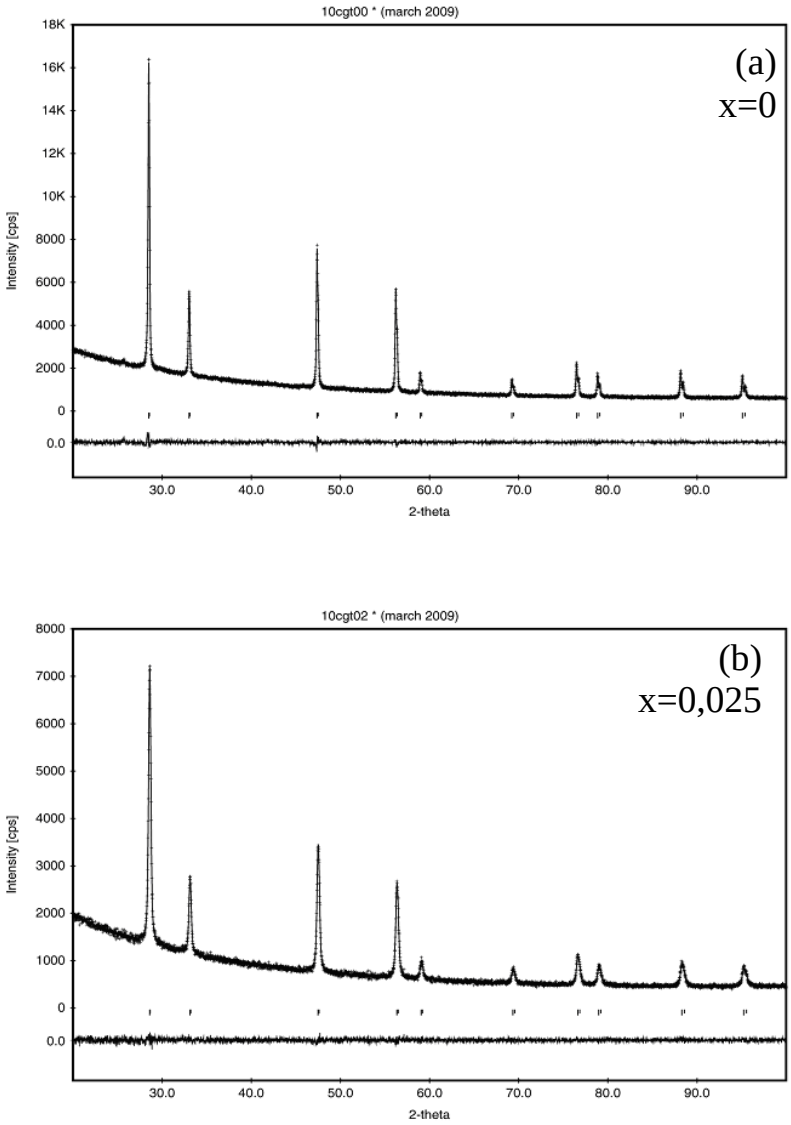


Figura A.5. Gráficos de Rietveld das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0 e x=0,025, calcinadas a 1000°C. Curva (pontos: DRX observado; linha contínua: DRX calculado; curva continua no pé do gráfico: DRX residual; barras duplas na linha de intensidade zero: posições dos picos).

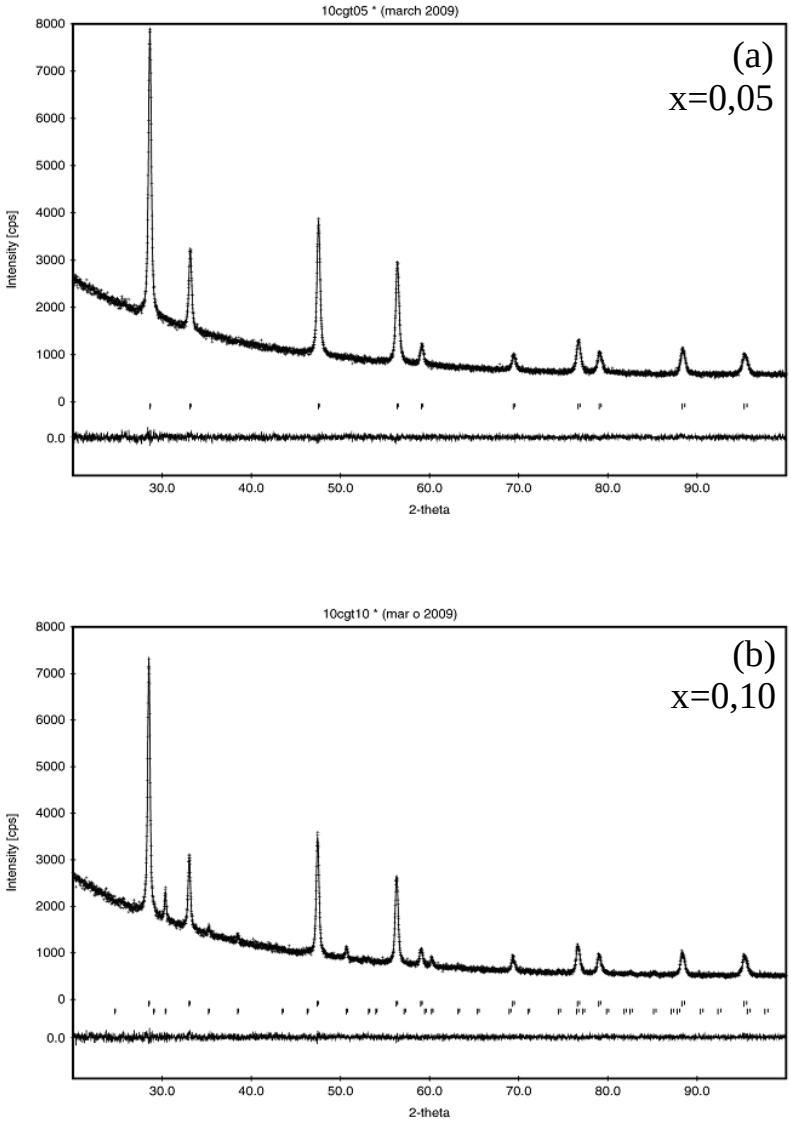


Figura A.6. Gráficos de Rietveld das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05 e x=0,10, calcinadas a 1000°C. Curva (pontos: DRX observado; linha contínua: DRX calculado; curva continua no pé do gráfico: DRX residual; barras duplas na linha de intensidade zero: posições dos picos).

Nas Figuras A.7(a-b) e A.8(a-b) são apresentados os gráficos de Rietveld das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com $0 \geq x \geq 0,10$, calcinadas a 1150ºC.

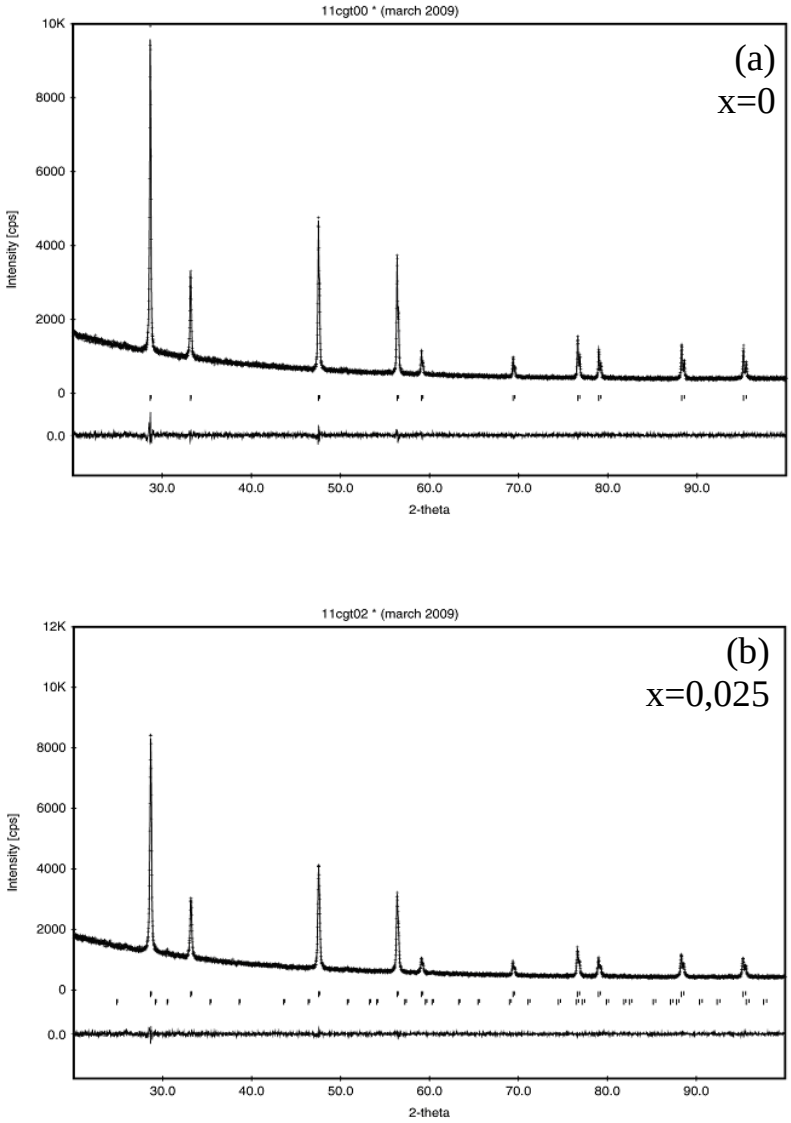


Figura A.7. Gráficos de Rietveld das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0 e x=0,025, calcinadas a 1150°C. Curva (pontos: DRX observado; linha contínua: DRX calculado; curva continua no pé do gráfico: DRX residual; barras duplas na linha de intensidade zero: posições dos picos).

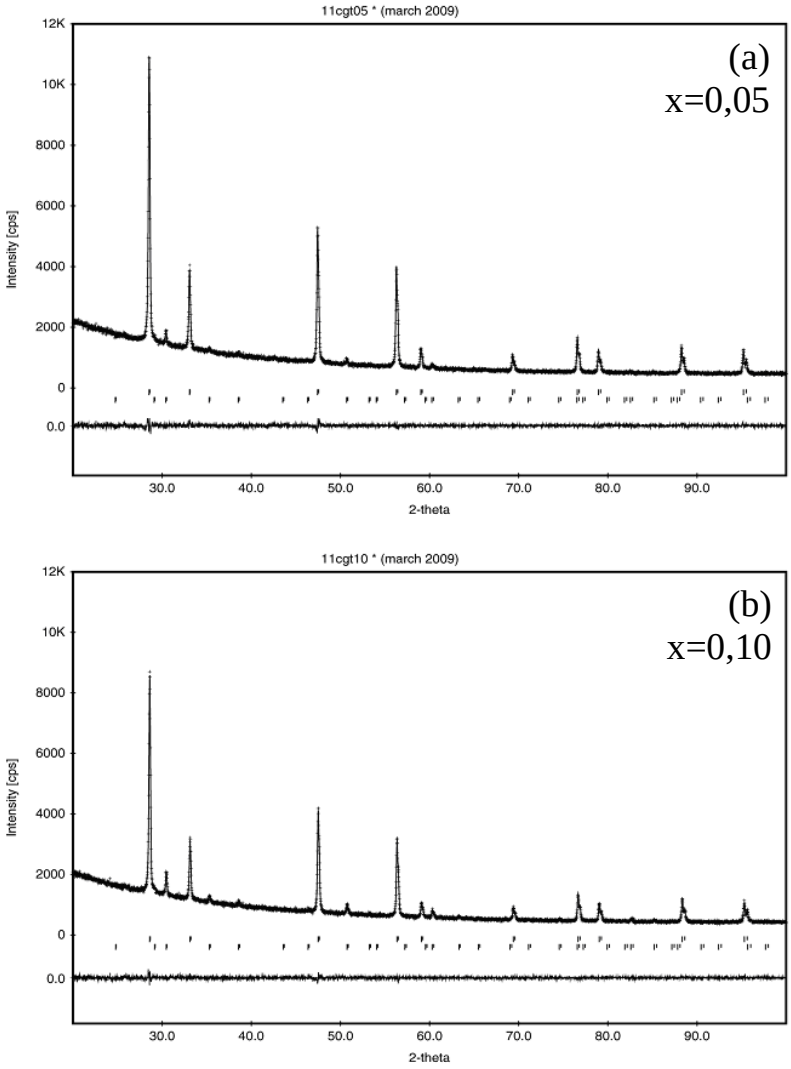


Figura A.8. Gráficos de Rietveld das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05 e x=0,10, calcinadas a 1150°C. Curva (pontos: DRX observado; linha contínua: DRX calculado; curva continua no pé do gráfico: DRX residual; barras duplas na linha de intensidade zero: posições dos picos).

Apêndice B - Espectros de emissão de raios X referentes à análise composicional das amostras de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ tratadas a 700°C por energia dispersiva de raios X (EDX)

Na Figura B.1 são apresentados os gráficos de EDX do material $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0, tratada termicamente a 700ºC por 4 h, obtidos em três diferentes pontos da amostra pastilhada, (a) 1, (b) 2 e (c) 3.

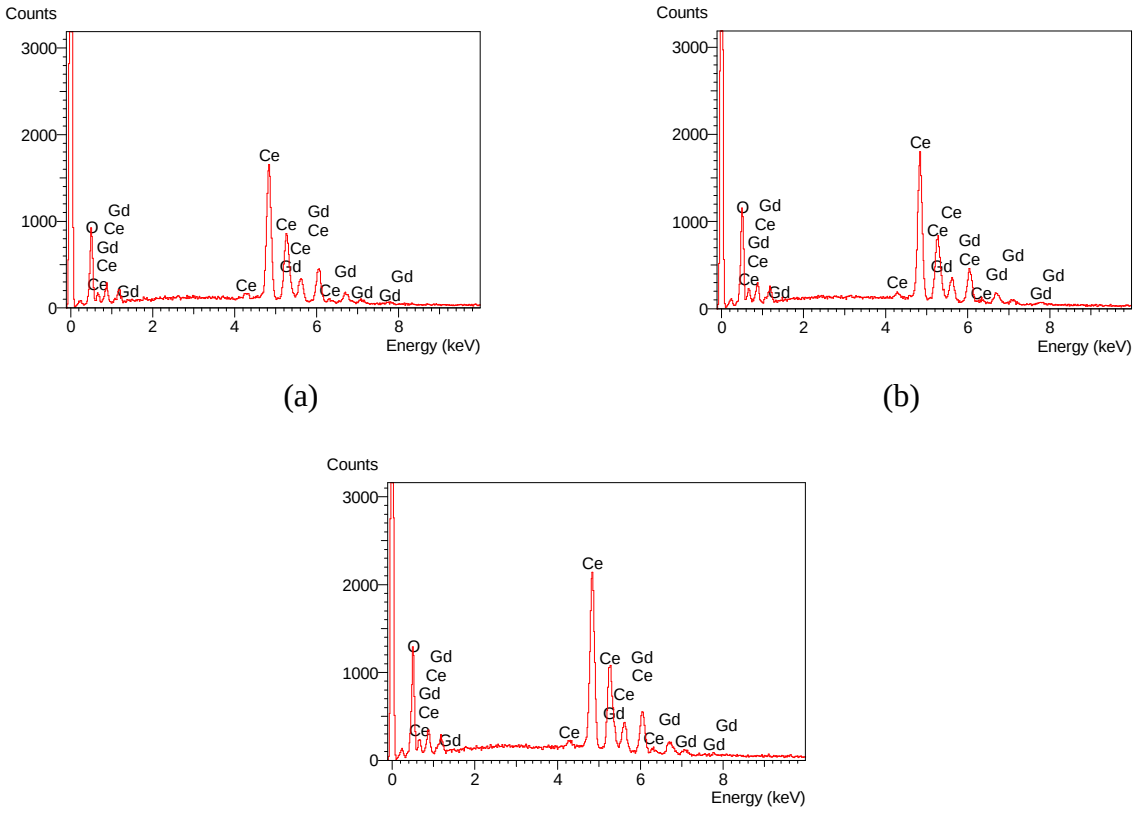


Figura B.1. Espectros de emissão de raios X da amostra de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0, tratada termicamente a 700ºC por 4 h, obtidos por energia dispersiva de raios X (EDX).

Na Figura B.2 são apresentados os gráficos de EDX do material $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,025, tratada termicamente a 700ºC por 4 h, obtidos em três diferentes pontos da amostra pastilhada, (a) 1, (b) 2 e (c) 3.

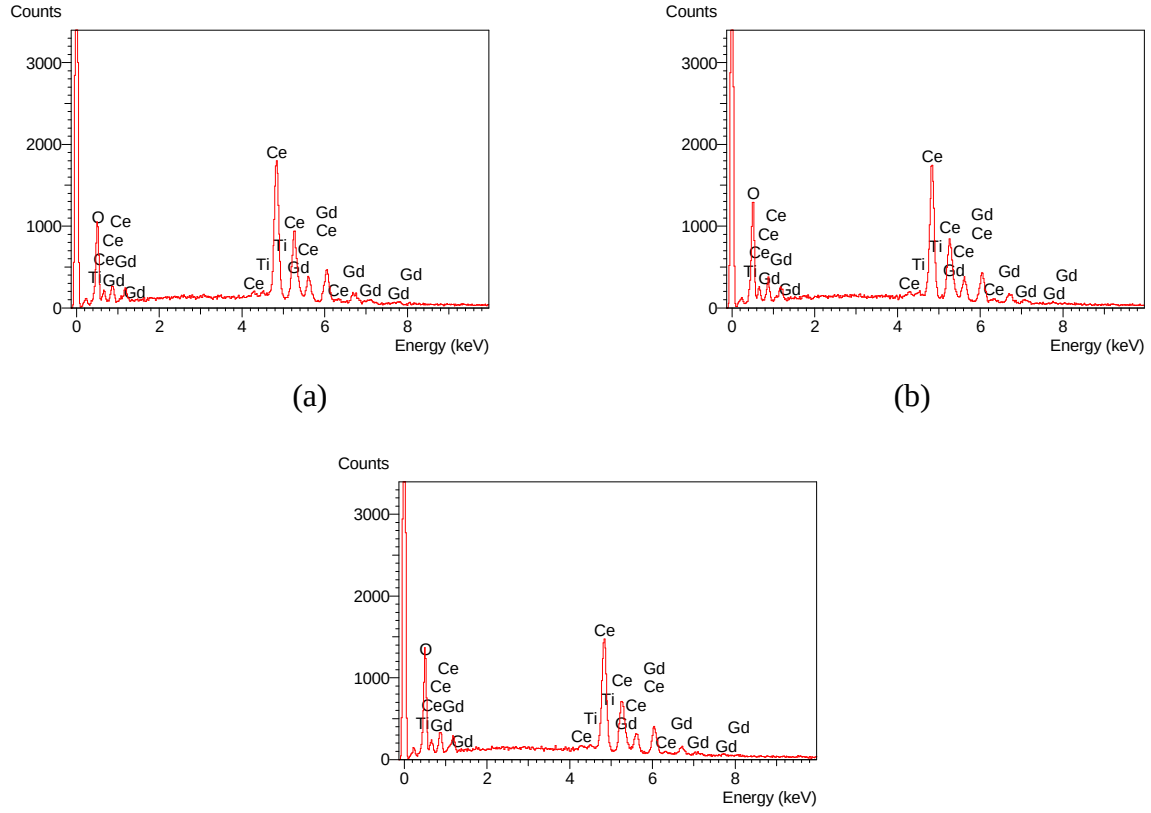


Figura B.2. Espectros de emissão de raios X da amostra de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,025, tratada termicamente a 700ºC por 4 h, obtidos por energia dispersiva de raios X (EDX).

Na Figura B.3 são apresentados os gráficos de EDX do material $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05, tratada termicamente a 700ºC por 4 h, obtidos em três diferentes pontos da amostra pastilhada, (a) 1, (b) 2 e (c) 3.

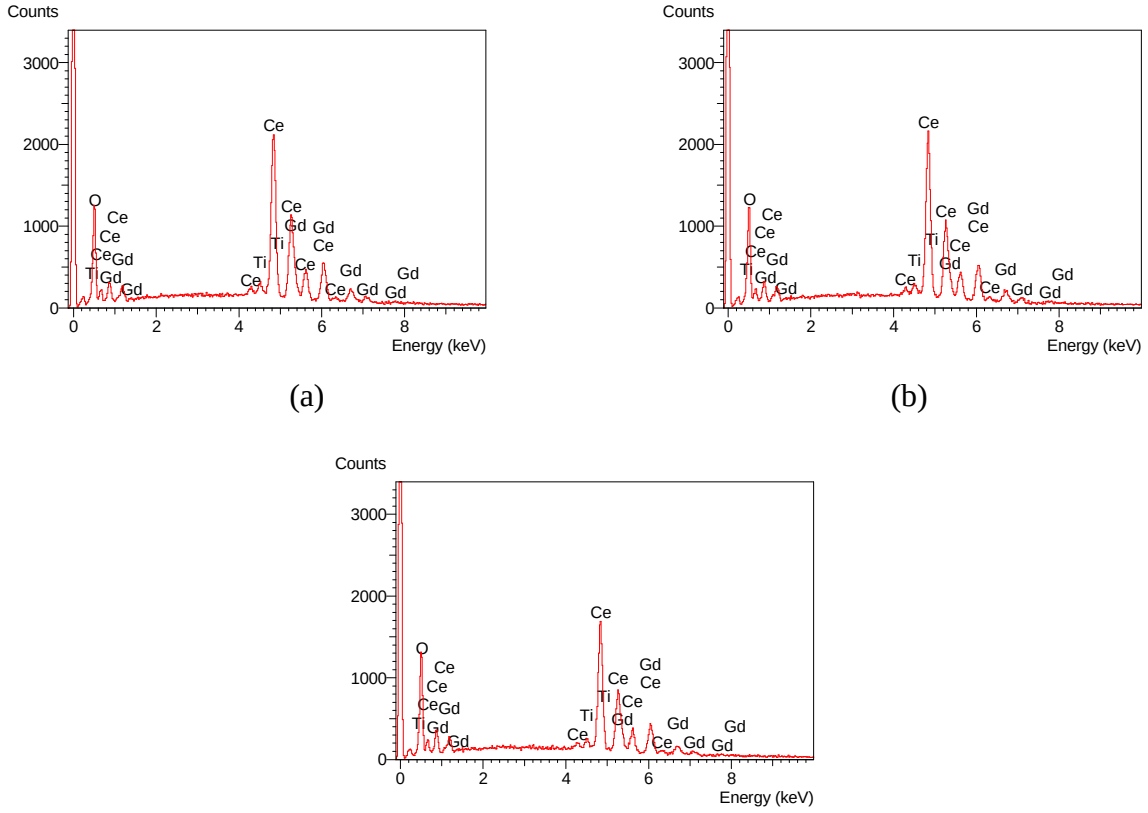


Figura B.3. Espectros de emissão de raios X da amostra de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,05, tratada termicamente a 700ºC por 4 h, obtidos por energia dispersiva de raios X (EDX).

Na Figura B.4 são apresentados os gráficos de EDX do material $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,10, tratada termicamente a 700ºC por 4 h, obtidos em três diferentes pontos da amostra pastilhada, (a) 1, (b) 2 e (c) 3.

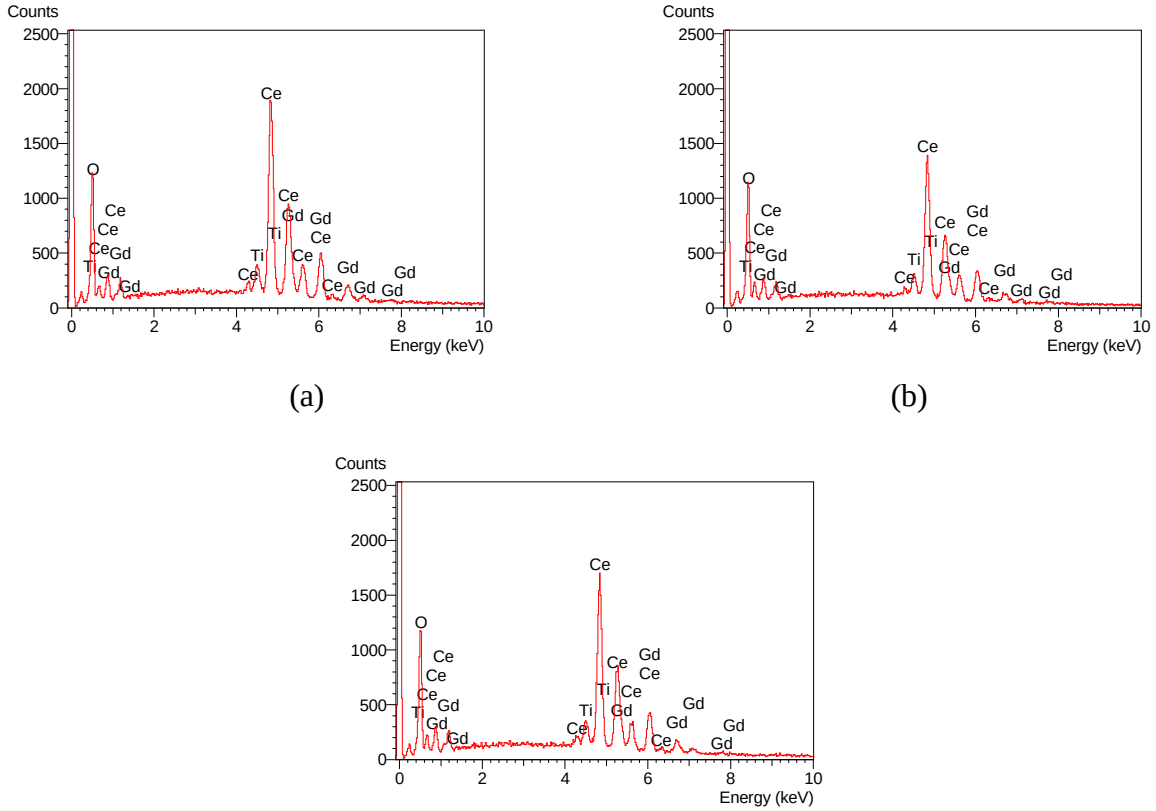


Figura B.4. Espectros de emissão de raios X da amostra de $Ti_x(Gd_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, com x=0,10, tratada termicamente a 700ºC por 4 h, obtidos por energia dispersiva de raios X (EDX).