

Wilner Valenzuela Barrientos

Estudo da reação de oxidação de glicerol numa célula a combustível de óxido sólido (SOFC) a base de CGO, utilizando um catalisador a base de Ni e Fe.

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

São Carlos

2021

Dedico este trabalho aos meus pais, Francisco Valenzuela e a minha mãe Edith Maritza Ygnacio pelo carinho e apoio, aos meus irmãos Luis Angel Valenzuela e Rodrigo Valenzuela, por todo o alento durante todos estes anos.

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de começar fazendo um agradecimento póstumo a quem em vida foi o Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez pela oportunidade de formar parte do grupo de Eletroquímica como seu aluno de mestrado, e pelo assessoramento durante as primeiras etapas do projeto de doutorado;

Ao Prof. Dr. Edson Ticianelli pelo apoio nesta última etapa do doutorado, pelo assessoramento, seu tempo e ensinamentos;

Ao Prof. Dr. Massimiliano Lo Faro pelas assessorias em quanto aos processos de montagem dos sistemas de células a combustível tipo óxido sólido, a sua ajuda foi de muito relevante para o avanço do projeto de doutorado;

Ao funcionário Valdecir Antonio Paganin do grupo de Eletroquímica, por todo o apoio técnico, os ensinamentos e as longas conversas sobre o projeto de pesquisa do doutorado;

Ao Prof. Dr. José Joaquin Linares León da Universidade de Brasília, pela ajuda durante a etapa de pesquisa do projeto;

A todos os professores e funcionários do IQSC que direta o indiretamente foram parte da minha formação profissional durante os estudos de doutorado;

A todos os colegas do laboratório, Thairo Rocha, Nathalia Abe, Patrícia Corradini, Ayaz Hassan, Rafael Marinho, Otávio Beruski, Gabriel Silva, Guilherme Sagliette, Martin Gonzalez;

A todos meus amigos peruanos, Elisa, Edson, Carlos, que sempre estiverem dando o apoio para continuar com esta etapa da minha vida;

A todos meus amigos da Rep. Moi-Cana, Eder, Werik, Agostinho, Geovanni, Vinicius e Douglas, pela amizade, os bons momentos compartilhados na casa. Muito obrigado por ter me ensinado meu português;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado;

E finalmente, ao Instituto de Química de São Carlos-USP (IQSC-USP), pelo espaço físico.

“Nossa maior fraqueza é a desistência. O caminho mais certo para o sucesso é sempre tentar apenas uma vez mais”

Thomas A. Edison.

RESUMO

As células a combustível são sistemas com capacidade de converter energia química em energia elétrica. De todos os tipos de sistemas, as células a combustível de óxido sólido (SOFC) são sistemas que operam em altas temperaturas, sem a necessidade de usar metais nobres. Neste trabalho, para estudar o processo de oxidação eletroquímica do glicerol sobre $\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ como catalisador, uma célula a combustível de óxido sólido suportada no ânodo foi montada usando o processo de prensagem direta, um processo simples e de baixo custo. A célula a combustível unitária consiste de um ânodo poroso composto por uma mistura de NiO e $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,95}$ (CGO), um eletrólito denso baseado em CGO e um cátodo poroso composto por uma mistura de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ (LSFCO) e CGO. Na superfície do ânodo poroso e com a ajuda de um aerógrafo, impregnou-se uma camada fina de uma mistura do catalisador e CGO, com o objetivo de estudar o efeito do catalisador sobre a reação anódica, tendo como combustível uma solução de água/glicerol (S/C = 2) que foi usada a um fluxo constante de 0,2 mL/h, e como oxidante, oxigênio do ambiente. A temperatura de operação variou-se entre 600 e 800 °C. Sob essas condições, amostras com os produtos de oxidação do glicerol foram coletadas na saída da célula a combustível e analisadas por um cromatógrafo de gases. Os principais produtos de reforma (célula a circuito aberto) e da oxidação do glicerol detectados foram hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), eteno (C_2H_4), etano (C_2H_6). Os resultados mostraram que a temperatura leva a duas tendências, com o aumento da temperatura de 600 para 800 °C: a seletividade para a produção de hidrogênio diminuiu, passando de um valor próximo aos 70 % para um valor de 60%, enquanto que para os demais produtos, suas seletividades foram favorecidas, passando de 5% para 8% em média. Também se observou que um sistema polarizado diminuiu a seletividade para a produção de hidrogênio, devido a sua oxidação no ânodo; enquanto isso, a seletividade do CO_2 é favorecida, comparada com a obtida no potencial de circuito aberto, decorrente a oxidação direta do glicerol e do CO, CH_4 , C_2H_4 and C_2H_6 , gerados no processo de reforma.

ABSTRACT

Fuel Cells are systems with the capacity to convert chemical energy into electrical energy. Among all types of systems, Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) operate at high temperatures, without the need to use noble metals. In this work, in order to study the process of electrochemical oxidation of glycerol on NiFe as a catalyst, a solid oxide fuel cell supported on the anode was mounted using a direct pressing procedure, involving a simple and low-cost process. The unit fuel cell consists of a porous anode composed of a mixture of NiO and $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ (CGO), a dense electrolyte based on CGO, and a porous cathode composed of a mixture of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (LSFCO) and CGO. On the surface of the porous anode and with the help of an airbrush, a thin layer of a mixture of NiFe and CGO was impregnated, this having the aim of studying the effect of NiFe as a catalyst of the anodic reaction. As a fuel, a water / glycerol solution (S/C = 2) was used at a constant flow of 0.2 mL/h, and as oxidizer, oxygen from the environment. The operating temperature was varied between 600 and 800 °C. Under these conditions, samples of glycerol reform/oxidation products were collected at the exit of the fuel cell, and then analyzed by gas chromatography. The main glycerol reform/oxidation products detected were hydrogen (H_2), carbon monoxide (CO), methane (CH_4), carbon dioxide (CO_2), ethene (C_2H_4), ethane (C_2H_6). The results show that the temperature leads to two trends, with the increase in temperature from 600 to 800 °C: the selectivity to hydrogen production decreases, from a value close to 70% to a value close to 60%, while that for the other products, their selectivity were favored, going from 5% to 8% on average. It was also found that a polarized system has a lower selectivity to hydrogen production, due to its oxidation in the anode; meanwhile, the selectivity of CO_2 are favored, compared with the obtained at open circuit potential, as a result of the direct oxidation of glycerol and of CO, CH_4 , C_2H_4 and C_2H_6 generated by reform.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico comparativo das principais fontes de energia em 1973 e em 2016....	14
Figura 2 Distribuição do consumo de energia por setor.....	15
Figura 3 Reação para a produção de biodiesel, reação de transesterificação.....	19
Figura 4 Representação de uma célula a combustível.....	22
Figura 5 Membrana de Nafion.....	25
Figura 6 Estrutura do polímero Polibencimidazol (PBI).....	26
<i>Figura 7 Célula unitária tipo SOFC suportada no eletrólito</i>	<i>29</i>
<i>Figura 8 Célula unitária tipo SOFC suportada no ânodo</i>	<i>30</i>
Figura 9 Estrutura tipo fluorita	31
<i>Figura 10 Estrutura tipo fluorita para o CeO₂. a) Não dopada, b) Dopada</i>	<i>32</i>
Figura 11 Representação de uma estrutura do tipo perovskita.....	34
Figura 12 Célula a combustível tipo SOFC montado sobre um tubo cerâmico.	45
Figura 13 Esquema utilizado para analisar os produtos da reforma e oxidação do glicerol	46
Figura 14 DRX do catalisador bimetálico	47
Figura 15 Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador	48
Figura 16 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)	49
Figura 17 Condições de operação do processo de sinterização.....	53
Figura 18 Pastilhas de A) Suporte de NiO:CGO pre-sinterizado, B) Suporte de NiO:CGO com uma camada fina de CGO, C) Conjunto NiO:CGO/CGO sinterizado a 1450 °C. .	54

Figura 19 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do conjunto NiO:CGO/CGO sinterizado a 1450 °C. Vista superficial do sistema NiO:CGO/CGO A) a 2000X, B) a 5000X. Vista transversal do sistema NiO:CGO/CGO C) a 500X, D) a 2000X.	55
Figura 20. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com ampliação de 10.000X. A) Vista superficial do eletrólito CGO, B) Vista transversal da interface CGO/anodo(suporte).....	56
Figura 21 Imagens de MEV: a) Seção transversal da interface do eletrólito com o ânodo, b) Seção transversal da interface cátodo/eletrólito/ânodo, c) vista superficial do eletrólito	58
Figura 22. Curva de polarização e densidade de potência da célula SOFC obtidas em várias temperaturas usando hidrogênio (100 mL/min) como combustível. Ânodo: Ni _{0,2} Fe _{0,8} , eletrólito: CGO, cátodo: LSFÇO.	59
Figura 23 Resistência vs. temperatura.....	60
<i>Figura 24 Curva de polarização a 800 °C utilizando H₂ (100 mL/min) como combustível</i>	61
Figura 25 Curva de polarização a 800 °C utilizando glicerol (S/C 2), como combustível a um fluxo de 0,5 mL.min ⁻¹	62
Figura 26 Cromatograma obtido por CG na saída de uma célula a combustível de glicerol direto. Temperatura de operação 800 °C. Detector TCD.	64
Figura 27 Cromatograma obtido por CG na saída de uma célula a combustível de glicerol direto. Temperatura de operação 800 °C. Detector FID.....	65
Figura 28 Cromatograma dos produtos da reforma do glicerol (célula a circuito aberto) a 800 °C utilizando como detectores o TCD e FID. Ni como catalizador. T = 800 °C.	67
Figura 29 Cromatograma dos produtos da reforma do glicerol (célula a circuito aberto) a 800 °C utilizando como detectores o TCD e FID. NiFe como catalizador. T = 800 °C.....	67

Figura 30 Produtos da reforma do glicerol a 800 °C.....	69
Figura 31 Produtos da reforma do glicerol a 700 °C.....	69
Figura 32 Produtos da reforma do glicerol a 600 °C.....	70
Figura 33 Produtos da reforma/oxidação do glicerol (S/C 2, 0,2 mL.H ⁻¹) num sistema polarizado a 800 °C. A) Ni como catalisador. B) Ni _{0,2} Fe _{0,8} como catalisador.....	72
Figura 34 Produtos da reforma/oxidação do glicerol (S/C 2, 0,2 mL.H ⁻¹) num sistema polarizado a 700 °C. A) Ni como catalisador. B) Ni _{0,2} Fe _{0,8} como catalisador.....	74
Figura 35 Produtos da oxidação do glicerol num sistema polarizado a 600 °C. A) Ni como catalisador. B) Ni _{0,2} Fe _{0,8} como catalisador.	75
Figura 36 Curva de calibração para o Hidrogênio. Detector: TCD.....	86
Figura 37 Curva de calibração para o Monóxido de carbono. Detector: FID	87
Figura 38 Curva de calibração para o Metano. Detector: FID	87
Figura 39 Curva de calibração para o Dióxido de carbono. Detector: FID.....	88
Figura 40 Curva de calibração para o Eteno. Detector: FID	88
Figura 41 Curva de calibração para o Etano. Detector: FID	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Tabela comparativa da matriz energética do Brasil e o mundo no 2016/2017	16
Tabela 2 Tabela comparativa da matriz elétrica do Brasil e o mundo no 2016/2017	17
Tabela 3 Características dos principais tipos de células a combustível	24
Tabela 4 Sigla, composição e condutividade eletrônica de cátodos tipo perovskita usados em uma célula a combustível do tipo SOFC	35
Tabela 5 Composição química do suporte NiO:CGO (60:40 w/w%)	39
Tabela 6 Composição química do eletrólito a base de CGO	39
Tabela 7 Condições de operação do processo de pre-sinterizado da pastilha do ânodo/suporte	40
Tabela 8 Condições de operação do processo de sinterização.	41
Tabela 9 Porcentagem de contração linear do suporte	50
Tabela 10 Porcentagem de contração linear do processo de sinterização.	50
Tabela 11 Pre-tratamento do pó de eletrólito (CGO)	51
Tabela 12 Porcentagem de contração do suporte e do eletrólito	52
Tabela 13 Parâmetros analíticos - Curva de calibração.....	66

LISTA DE ABREVIACOES

AFC	Alkaline Fuel Cell
ASC	Anode Supported Cell
GC	Gas Chromatograph
DGFC	Direct Glycerol Fuel Cell
FCM	Fuel Cell Materials
FID	Flame Ionization Detector
CGO	Ceria Gadolinium Oxide
HT-PEFC	High Temperature PEFC
ICDD	International Centre for Diffraction Data
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
S/C	Ratio of mols of steam to mols of carbon (S/C ratio)
SDC	Samarium Doped Ceria
SOFC	Solid Oxide Fuel Cells
TCD	Thermal Conductivity Detector
TPB	Triple Phase Boundary
YSZ	Yttria Stabilized Zirconia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Células a combustível como alternativa para geração de energia elétrica.....	20
1.2	Tipos de células a combustível	23
1.3	Células a combustível de Óxido Sólido (SOFC):	27
1.3.1	Células a combustível tipo SOFC suportadas no eletrólito	28
1.3.2	Células a combustível tipo SOFC suportadas no ânodo.....	29
1.4	Descrição dos componentes da célula a combustível tipo SOFC	30
1.4.1	Eletrólito	30
1.4.2	Ânodo	33
1.4.3	Cátodo.....	33
2	OBJETIVOS.....	37
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	38
3.1	Síntese do catalisador bimetálico a base de Ni e Fe	38
3.1.1	Decomposição de oxalatos por NaBH_4	38
3.2	Fabricação da célula unitária tipo SOFC	39
3.2.1	Fatores de contração	39
3.3	Montagem da célula a combustível tipo SOFC	42
3.4	Técnicas de caracterização dos componentes e da célula unitária.....	42
3.4.1	Difração de Raios X (DRX)	42
3.4.2	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	43
3.4.3	Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)	43
3.5	Sistema experimental e procedimentos usados nos testes eletroquímicos	43
3.6	Testes de conversão e seletividade dos produtos da reforma e da oxidação dos mesmos	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47

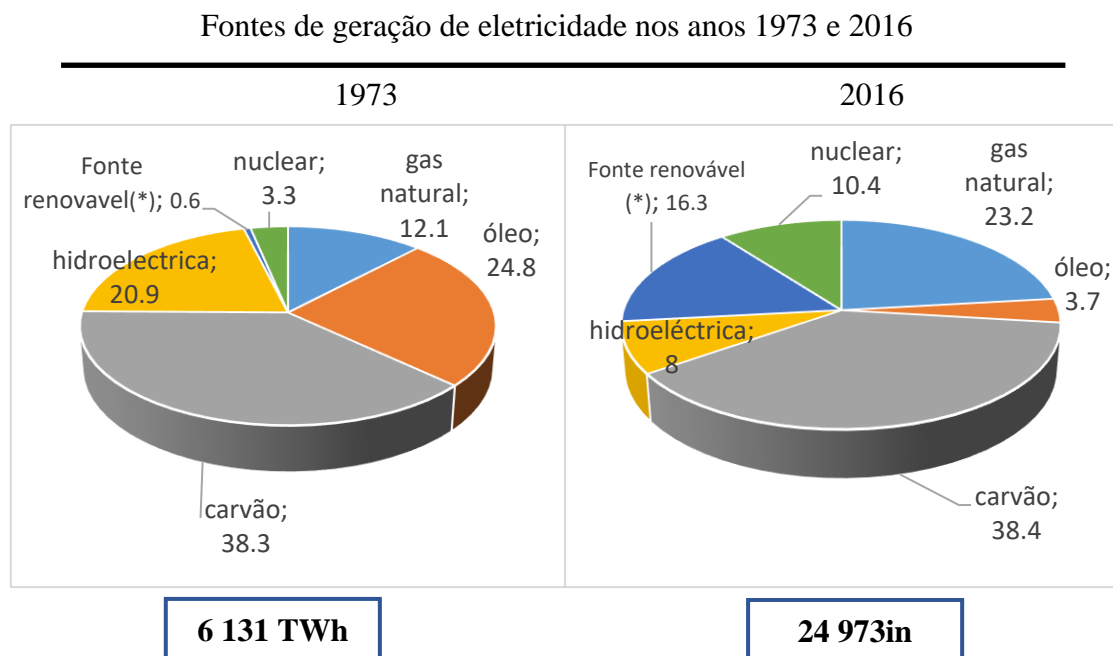
4.1.	Caracterização dos eletrocatalisadores	47
4.1.1	Difração de Raios X	47
4.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	48
4.2	Obtenção dos fatores de contração após os tratamentos térmicos	49
4.3	Preparação da semi-célula ânodo(suporte)/eletrólito por deposição por spray.	53
4.4	Preparação da semi-célula ânodo(suporte)/eletrólito por prensado direto.....	56
4.5	Incorporação do cátodo para a montagem da célula SOFC unitária.....	57
4.6	Investigação do desempenho eletroquímico das SOFCs desenvolvidas.....	58
4.6.1	SOFC operando tendo hidrogênio como combustível.....	58
4.6.2	SOFC tendo glicerol como combustível.....	61
4.7	Identificação e quantificação dos produtos gasosos da reforma/oxidação de glicerol	63
4.7.1	Produtos da reforma/oxidação do glicerol.....	63
4.7.2	Curvas de calibração.....	65
4.7.3	Efeito do catalisador no processo de reforma/oxidação do glicerol em diferentes temperaturas.	66
4.7.4	Efeito do potencial no processo de reforma/oxidação do glicerol a diferentes temperaturas.	71
5	CONCLUSÕES.....	77
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
7	ANEXO A.....	86

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico trouxe muitos benefícios para as sociedades modernas, mas também trouxe um alto grau de dependência energética. Muitos dos equipamentos e instrumentos utilizados no dia-a-dia requerem energia elétrica para funcionar. Assim, as sociedades modernas, com a finalidade de compensar essa dependência energética, buscam novas fontes de energia e novas tecnologias para produzir energia elétrica.

Em nível global, as fontes tradicionais para a produção de energia elétrica são os chamados “combustíveis fósseis”. Na Figura 1 mostra-se um gráfico comparativo da distribuição das fontes de energia entre os anos 1973 e 2016, dados da “International Energy Agency (IEA) [1].

Figura 1. Gráfico comparativo das principais fontes de energia em 1973 e em 2016



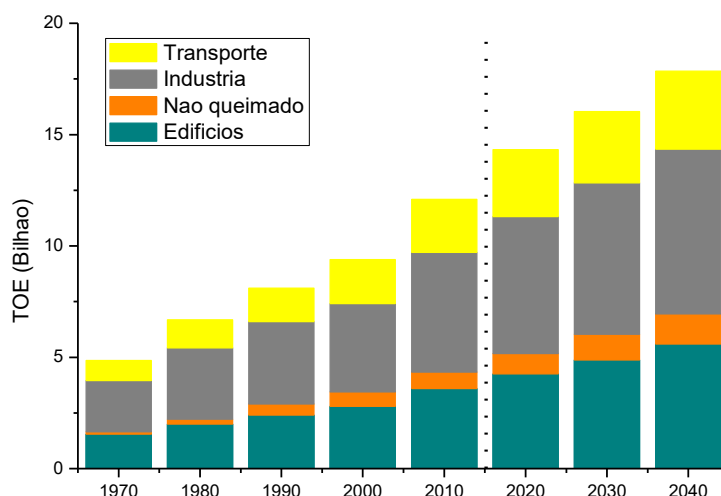
(*): Inclui geotérmica, solar, eólica, ondas/oceano, biocombustíveis, resíduos, calor e outros

Fonte: adaptado do website da IEA, <https://webstore.iea.org/>, acessado em 15/12/2019

[1]

Da Figura 1 pode-se observar que no ano de 1973 as principais fontes de energia eram os combustíveis fósseis, com aproximadamente um 75 % e só 0,6 % era oriunda de fontes de energia renováveis. Em 2016 observa-se uma diminuição significativa no uso de combustíveis fósseis, chegando a 65 %, enquanto que as fontes de energia renováveis passaram a representar 8 %.

Figura 2 Distribuição do consumo de energia por setor



Fonte: adaptado do website da BP Energy Outlook: 2019 edition, <https://bp.com>, acessado em 15/12/2019 [2]

O maior consumo de energia faz com que o esgotamento dos combustíveis fósseis seja inevitável. Tomando em consideração os valores absolutos de demanda de energia, no ano 1970, a produção de energia foi de aproximadamente de 5 bilhões de toneladas de óleo equivalente (TOE), enquanto que no ano de 2020 e no ano de 2040, a estimativa é de aproximadamente 14 e 18 bilhões de toneladas de óleo equivalente, respectivamente, um consumo que é 3 a 3,6 vezes maior [2], respectivamente, *Figura 2*. Considerando o consumo anual do ano 2006, tinha-se estimativas das reservas de óleo, gás natural e carvão de aproximadamente 41, 63 e 147 anos, respectivamente [3], mas estes valores têm diminuído em função do maior consumo.

No entanto, a distribuição energética no Brasil mostra diferenças marcantes se a comparamos com a distribuição energética do resto do mundo. Da *Tabela 1* pode-se observar que as principais fontes de energia no Brasil são o óleo (36,4 %), seguida pela biomassa (17 %), gás natural (13 %), a hidráulica (12 %), enquanto que no mundo são o óleo (31,9 %), seguida pelo Carvão (27,1 %), gás natural (22,1 %), a hidráulica (9,8 %). Nota-se que tanto no Brasil como no mundo, umas das principais fontes de energia é o óleo, no entanto, o Brasil apresenta 43,5 % de fonte de energia renováveis, uma porcentagem três vezes maior comparada com os 13,9 % de fontes de energia renovável no mundo.

Tabela 1 Tabela comparativa da matriz energética do Brasil e o mundo no 2016/2017

Fonte	Brasil (%)	Renovável/Não renovável (%)	Mundo (%)	Renovável/Não renovável (%)
Óleo	36,4	Não renovável 56,5	31,9	Não renovável 86,1
Gás natural	13,0		22,1	
Carvão	5,7		27,1	
Nuclear	1,4		4,9	
Biomassa	17,0	Renovável 43,5	9,8	Renovável 13,9
Hidráulica	12,0		2,5	
Outros	14,5		1,6	

Fonte: adaptado do website da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), <https://epe.gov.br>, acessado em 15/12/2019

Agora, tomando em consideração somente a matriz elétrica, da *Tabela 2* pode-se observar que a matriz elétrica no Brasil consiste principalmente da fonte hidráulica (65,2 %), isto devido a que o país tem uma elevada extensão territorial, uma geografia variada, e uma alta disponibilidade hídrica. No entanto, a matriz elétrica do mundo depende principalmente do carvão (38,3 %), um recurso natural não renovável. A matriz elétrica do Brasil é baseada principalmente de fontes renováveis, com um total de 80,3 %, ao contrário da matriz elétrica mundial que só tem uma porcentagem de 24,5 %.

Tabela 2 Tabela comparativa da matriz elétrica do Brasil e o mundo no 2016/2017

Fonte	Brasil (%)	Renovável/Não renovável (%)	Mundo (%)	Renovável/Não renovável (%)
Óleo	2,5	Não renovável 19,7	3,7	Não renovável 75,5
Gás natural	10,5		23,1	
Carvão	4,1		38,3	
Nuclear	2,6		10,4	
Biomassa	8,2	Renovável 80,3	2,3	Renovável 24,5
Hidráulica	65,2		16,6	
Outros (solar, eólica, etc)	6,9		5,6	

Fonte: adaptado do website da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), <https://epe.gov.br>, acessado em 15/12/2019

Desses dados pode-se notar que tanto no Brasil como no mundo, há ainda forte dependência de fontes de energia não renováveis, como são o óleo, carvão e gás. Além de serem os principais responsáveis pelo efeito estufa, estes recursos vão se esgotar em algum momento. Estudos feitos pela FAPESP relatam que possivelmente para os anos 2050 – 2060 teremos um esgotamento de óleo e gás natural [3].

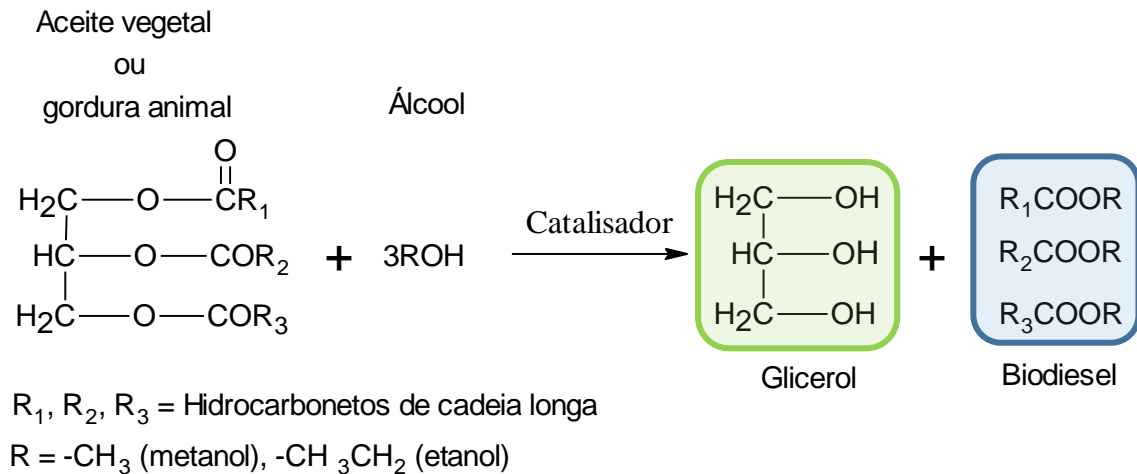
O esgotamento destes recursos poderia gerar uma crise econômica terrível tanto no Brasil como no mundo em geral. É assim que com a finalidade de diminuir o consumo de óleo, tem-se adicionando uma quantidade de biodiesel no diesel. No caso do Brasil, desde primeiro de janeiro do 2008 tem sido obrigatória a adição de 2 % em volume de biodiesel no diesel. Esta inclusão foi estabelecida pela Lei 11097 em 13 de janeiro de 2005. Nessa lei foi estabelecida que desde 2005 até 2008 era obrigatória a mistura de biodiesel com o diesel comum, no entanto, desde o 2008 passou a ser obrigatória a adição de biodiesel em diesel, atingindo um valor de 5 % em 2010. Com o amadurecimento do mercado energético no Brasil, essa porcentagem foi sucessivamente ampliada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), tendo um incremento de um ponto percentual ao ano, assim, desde o 2008 até junho do 2019, passou de uma mistura de 2 % (mistura B2) a uma mistura de 11 % de biodiesel em diesel (mistura B11), e com uma expectativa de atingir uma mistura de 15 % (mistura B15) em 2023 [4] [5] [6] [7].

No ano de 2009, a produção de biodiesel no Brasil foi de 1,61 bilhões de litros anuais, enquanto para o ano 2015, passou a ser de 3,94 bilhões de litros anuais, tendo uma produção de biodiesel mais que dobrado em apenas 6 anos. Com a crescente demanda de biodiesel, a estimativa é que a produção de biodiesel alcance mais de 10 bilhões de litros anuais para 2023 [8].

Na *Figura 3* pode-se observar que o principal subproduto da reação de transesterificação é glicerol. Em geral, por cada 100 Kg de biodiesel produzidos, são gerados 10 Kg de glicerol. Assim, observa-se que o incremento na produção de biodiesel, gera também um incremento do subproduto, glicerol. Em 2009, a produção de glicerol no Brasil era de 171 milhões de litros anuais, passando para uma produção de 346 milhões

de litros anuais em 2015, e com uma estimativa de 1 bilhão de litros anuais para o ano 2023 [8].

Figura 3 Reação para a produção de biodiesel, reação de transesterificação.



Fonte: Autoria própria

Apesar do glicerol ter múltiplos usos, seja na indústria dos alimentos, fármacos, cosméticos, dinamite e outros, a sobre-produção do glicerol leva aos produtores tentar duas alternativas: simplesmente despejar o excesso do produto no meio ambiente ou tentar vender este produto. A primeira opção traria enormes problemas de contaminação ambiental. A segunda opção traz como consequência um excesso de oferta do produto, gerando uma diminuição do preço de mercado do glicerol. O preço médio do glicerol, que em 2005 atingiu os R\$ 3,00/Kg, em 2012, atingiu valores de até R\$ 1,60/Kg, e nas regiões em que as usinas de biodiesel operam, o preço médio despencou até valores de R\$ 0,60/Kg. Assim resulta evidente que novos campos de utilização de glicerol devem ser desenvolvidos [4][9][10].

Tomando em consideração estes problemas, o possível esgotamento dos combustíveis fósseis, e como consequência a sobre-produção do glicerol, torna muito importante o estudo de novos sistemas de geração de energia que utilizem glicerol como combustível, um composto não-tóxico, não-volátil, não-inflamável, renovável, de baixo custo e com uma densidade de energia relativa elevada (para o glicerol, líquido puro 6,260

kWhL⁻¹) comparada com outros álcoois como o metanol (líquido puro, 4,047 kWhL⁻¹) ou o etanol (líquido puro, 5,442kWhL⁻¹) [11]–[13]. As células a combustível de glicerol direto (Direct Glycerol Fuel Cells, DGFC) mostram-se como uma alternativa de solução já que são sistemas com a capacidade de converter a energia química do combustível em energia elétrica mediante uma reação de combustão. Em comparação aos motores a combustão, as células a combustível são sistemas com uma eficiência maior, são sistemas que não geram poluição sonora devido à não existência de partes móveis, e finalmente, o combustível pode ser um composto biodegradável, não tóxico e renovável.

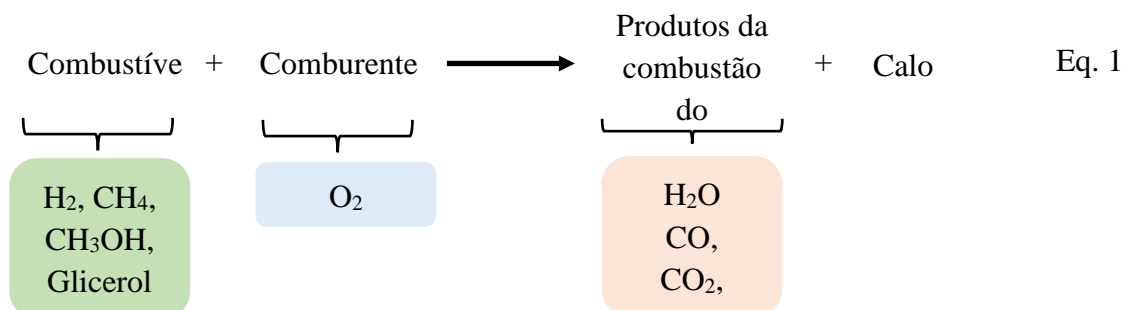
1.1 Células a combustível como alternativa para geração de energia elétrica

No século XIX as principais fontes de energia foram o carvão, petróleo e derivados, gás natural. Estes recursos eram abundantes e com a vantagem de serem muito baratos, fazendo com que não existia a necessidade de pesquisar sistemas alternativos de geração de energia. Neste contexto é que W.R. Grove inventou um sistema de conversão de energia novo, que transforma a energia química em energia elétrica, chamado de “*célula a combustível*”. Na época e até meados do século XX, este tipo de sistema alternativo de geração de energia não teve muita aceitação devido principalmente à sua baixa eficiência, seu alto custo decorrente do uso de metais nobres como a platina, ouro e paládio, metais com um alto custo comercial. Já em meados do século XX, com o aumento do uso da eletricidade e os problemas ambientais gerados pelo uso excessivo de carvão e óleo como fontes de energia, a conversão de energia química em energia elétrica de uma forma mais eficiente tomou uma relativa importância e então apareceram aplicações práticas das células a combustível. No início do século XXI observou-se um aumento do interesse no desenvolvimento destes sistemas, já que são dispositivos de conversão de energia limpos e podem ajudar na redução das emissões dos gases responsáveis pelo aquecimento global [14].

Uma definição simples para entender sobre as células a combustíveis podemos achar no livro “Eletroquímica” dos professores Ernesto R. Gonzalez e Edson A. Ticianelli [15]:

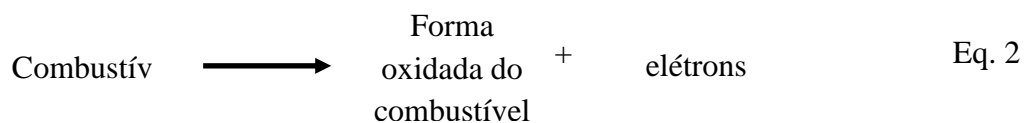
“As células a combustível são conversores de energia química em energia elétrica, como são os casos das pilhas e baterias em geral. Entretanto, a reação na célula a combustível é uma verdadeira reação de combustão, na qual um combustível é oxidado e o oxigênio, usualmente do ar, é reduzido. Na célula, o combustível é oxidado em um dos eletrodos, o ânodo, enquanto o oxigênio é reduzido em outro, o cátodo. A reação completa-se com a circulação dos elétrons no circuito externo, que realiza o trabalho elétrico”.

Uma generalização das reações que acontecem na célula a combustível pode ser representada pela equação 1.

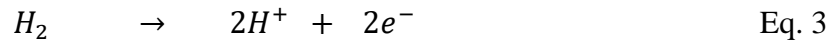


Por outro lado, conforme representado esquematicamente na *Figura 4*, separando a célula a combustível por compartimentos, as semi-reações são:

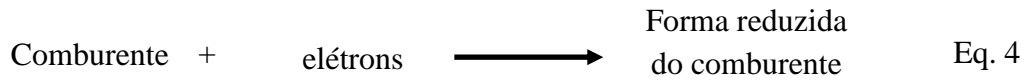
No ânodo: Reação de oxidação



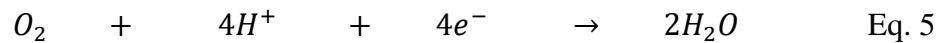
Exemplo em meio ácido para o combustível hidrogênio:



No cátodo: reação de redução

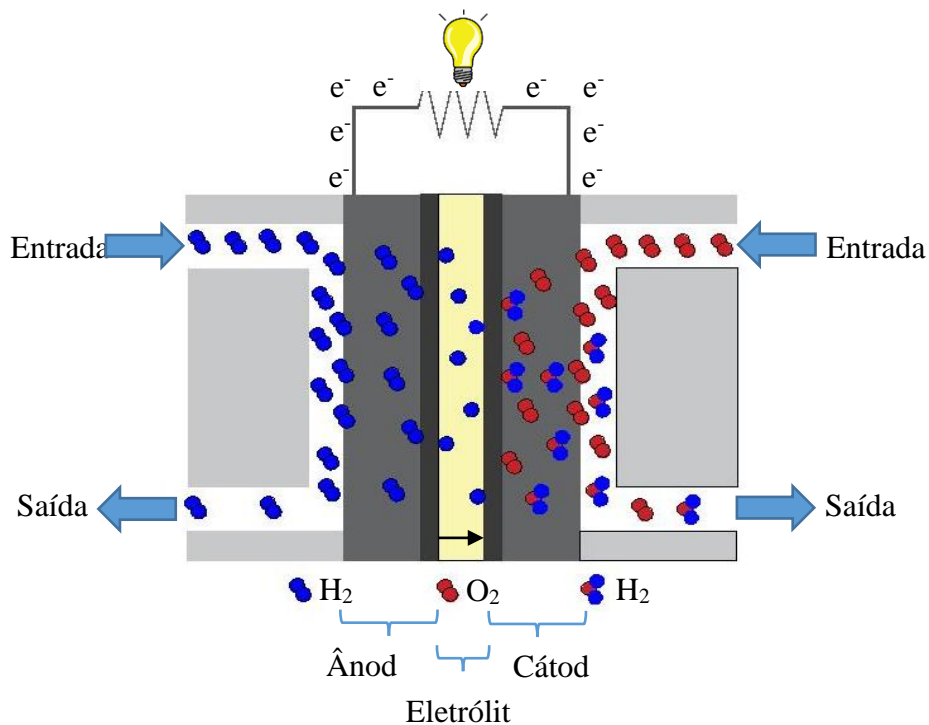


Exemplo em meio ácido, tendo oxigênio como comburente:



Maiores detalhes das reações específicas que ocorrem nas SOFC serão apresentados ao longo das seções seguintes.

Figura 4 Representação de uma célula a combustível



Fonte: Autoria própria

1.2 Tipos de células a combustível

Uma forma comum de classificar os diferentes tipos de células a combustível é levando em consideração a natureza do eletrólito. Nesta classificação, os tipos de células a combustível são [16]–[20]:

- Células a Combustível de Membrana de Troca Protônica (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell);
- Células a Combustível Alcalinas (AFC – Alkaline Fuel Cell);
- Células a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell);
- Células a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell);
- Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell).

Na *Tabela 3* são descritas as principais características de cada tipo de célula a combustível. Também é comum diferenciar as células em função à temperatura de operação, nos seguintes termos:

- *Células a combustível de baixa temperatura:* Estes tipos de células a combustível são aqueles que operam a temperaturas inferiores a 200°C. Neste grupo estão as células a combustível tipo PEMFC, AFC e PAFC. Nestes casos o combustível mais largamente utilizado é o hidrogênio e o comburente é o oxigênio, que no caso de eletrólitos ácidos são oriundos do ar atmosférico.
- *Células a combustível de alta temperatura:* Estes tipos de células a combustível são aqueles que operam em uma faixa de temperaturas de 200 a 1000°C. Neste grupo estão as células a combustível tipo MCFC e SOFC. Aqui além de hidrogênio, pode-se usar metano, gás de reforma impuro, além de álcoois como combustível

Tabela 3 Características dos principais tipos de células a combustível

	Células a combustível de baixa temperatura			Células a combustível de alta temperatura	
Tipo de célula a combustível	Proton Exchange Membrane (PEMFC)	Alcalinas (AFC)	Ácido Fosfórico (PAFC)	Carbonato Fundido (MCFC)	Óxido Sólido (SOFC)
Eletrólito	Membrana de intercambio protônico, Fig. 5	KOH imobilizado em amianto	Ácido fosfórico imobilizado numa matriz de SiC	Carbonato fundido imobilizado numa matriz de LiAlO ₂	Perovsqita (Cerâmicas)
Catalizador	Platina ou ligas de platina	Platina	Platina	Níquel e óxidos de níquel	Perovsqita/metal
Portadores de carga	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Temperatura de operação, (°C)	60-90 (200)*	60-90	160-220	600-800	600-1000

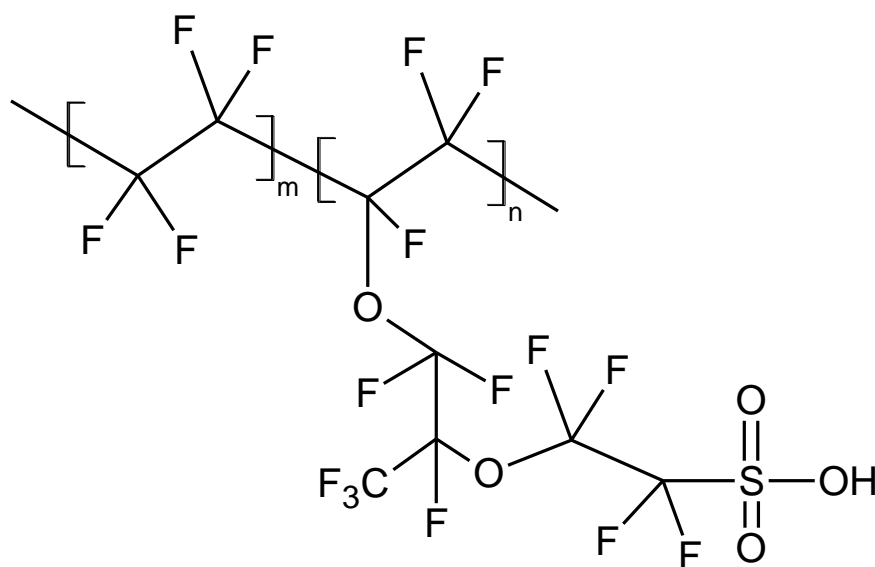
*Geralmente este tipo de células a combustível utilizam membranas poliméricas que não podem trabalhar a uma temperatura maior que 120°C, mas na atualidade existem membranas poliméricas com uma maior estabilidade térmica.

Dos diferentes tipos de células a combustível de baixas temperaturas, as células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) são as mais promissoras para produção de energia, devido a seus altos valores de densidade de potência quando se utiliza hidrogênio como combustível. Este tipo de células são sistemas amplamente estudados para futuras aplicações em plantas estacionárias e particularmente em veículos automotores graças às membranas de Nafion®, membranas poliméricas altamente

eficientes desenvolvidas pela Dupont em 1962. O Nafion® é um copolímero perfluorado de boa resistência química, e com grupos laterais ácidos sulfônicos que facilitam a condutividade iônica, *Figura 5*. No entanto, as principais desvantagens para comercialização em larga escala deste tipo de células a combustível estão: a) alto custo da membrana polimérica de Nafion®, em média, uns 400 a 600 US\$/m²; b) baixa temperatura de operação, alcançando uma temperatura máxima de operação de aproximadamente 80 °C limitada pela temperatura de ebulição da água; c) uso de catalisador nobre (Pt) que é facilmente envenenado com teores baixos de CO, ~10ppm de CO, devido à baixa temperatura de operação [21], [22]. d) valores de densidade de potência muito baixos quando são utilizados como combustíveis álcoois de 2 ou mais átomos de carbono.

Em uma tentativa de uso do glicerol como combustível, Z. Zhang et al. relatam um valor de densidade de potência máxima de 2,6 mW.cm⁻² a uma temperatura de trabalho 90 °C utilizando uma membrana de Nafion - 115 (115µm, Dupont), e como catalisadores, PtRu/C (4 mg.cm⁻²) no ânodo e Pt/C (4 mg.cm⁻²) no cátodo [23] [24].

Figura 5 Membrana de Nafion

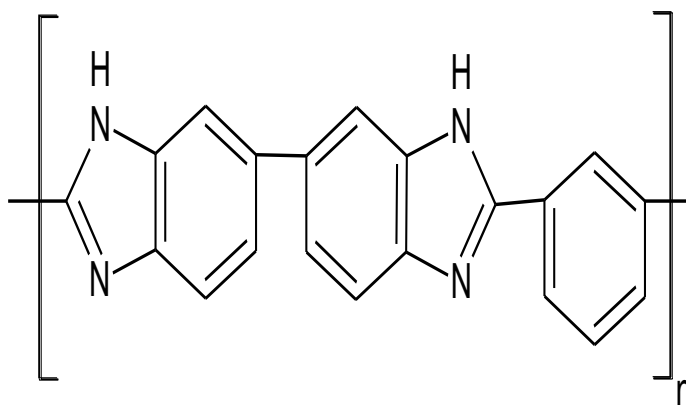


Fonte: Adaptado de A. Chandan et al. [25]

Um sistema alternativo que potencialmente permite suprimir as desvantagens dos sistemas à base de Nafion são as células a combustível de Membrana Eletrolítica Protônica de Altas Temperaturas (HT-PEM). Este tipo de sistemas opera até uma temperatura de 200 °C, fazendo com que o sistema tenha: a) maior tolerância ao monóxido de carbono gerado na célula a combustível. Para uma célula a combustível operando a 80 °C a tolerância ao monóxido de carbono é de 20 ppm; a 130 °C a tolerância é 1000 ppm, e a 200 °C a tolerância é 30000 ppm. b) melhor gestão da água. Quando a célula a combustível opera a uma temperatura menor a 80°C sob pressão atmosférica, está presente uma dupla fase de água (líquida-gasosa) que pode bloquear parte dos poros da região porosa do ânodo, enquanto que, com uma temperatura de operação maior a 100°C se garante que os poros; canais para evacuação da água fora da célula não estejam bloqueadas, c) Aumento da cinética das reações de oxidação e de redução[22], [25]–[29].

No trabalho de mestrado desenvolvido pelo presente autor foi montada uma célula a combustível do tipo Membrana Eletrolítica Polimérica de Altas Temperaturas (HT-PEM) utilizando Polibenzimidazol (*Figura 6*) impregnada com ácido fosfórico (PBI/H₃PO₄) como eletrólito. Uma solução de glicerol (1 M) foi usada como combustível, e Pt/C foi empregada como catalizador tanto no ânodo como no cátodo. Apesar da alta temperatura de operação (175 °C), o sistema mostrou uma densidade de potência máxima de 0,54 mW.cm⁻² [30].

Figura 6 Estrutura do polímero Polibenzimidazol (PBI)



Fonte: Adaptado de A. Chandan et al. [25]

Com a finalidade de aproveitar o glicerol numa célula a combustível, é preciso aumentar ainda mais a temperatura do sistema de forma sua aumentar a densidade de potência. Para isso é preciso montar uma célula a combustível que opere a temperaturas maiores que os 175 °C, que foi empregada na pesquisa acima descrita. Uma opção para isto é sem dúvida a célula SOFC.

1.3 Células a combustível de Óxido Sólido (SOFC):

As células a combustível de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC) são sistemas que operam numa faixa de 600 °C até 1000 °C, dependendo do tipo de eletrólito. Estes tipos de sistemas são promissores devido aos altos níveis de rendimento, próximos aos 60 %, e a sua flexibilidade quanto ao uso de combustíveis [31]–[35].

Entre as principais vantagens das SOFCs destacam-se a não necessidade do uso de metais nobres como catalisadores; as altas temperaturas promovem uma cinética de reação mais eficiente e, além disso, permitem uma melhor gestão do calor, pois o calor em excesso produzido pelo sistema pode ser recuperado na forma de vapor, que por sua vez pode ser usado para o aquecimento direto do combustível. Desta forma, a eficiência global do sistema em operação pode ser aumentada significativamente, além do que possibilitam a conversão de combustíveis como hidrocarbonetos ou álcoois em hidrogênio [31], [36], [37].

As células a combustível do tipo SOFC apresentam duas configurações, uma configuração planar e uma configuração tubular. A maior parte dos dispositivos em estudo apresentam configuração planar, em formato circular ou retangular. As células unitárias podem ser suportadas no eletrólito, ou em um dos eletrodos (ânodo ou cátodo). Cada componente deve apresentar boa estabilidade química em ambiente de oxidação e/ou redução e, além disso, devem apresentar coeficientes de expansão térmica muito similares, para evitar a separação ou fratura dos componentes durante o processo de fabricação ou durante o período de funcionamento [32], [34]. O componente que cumpre

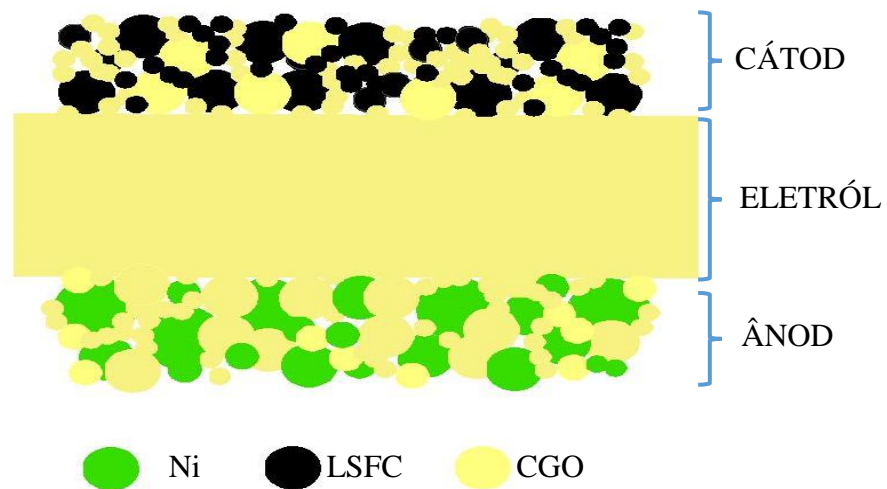
a função de suporte deve possuir maior espessura com comparação aos outros componentes, isto com o objetivo de fornecer maior estabilidade mecânica à célula unitária [31]–[33], [35].

1.3.1 Células a combustível tipo SOFC suportadas no eletrólito

Na *Figura 7* pode-se se observar os três componentes de uma SOFC, dois eletrodos porosos, um ânodo e um cátodo, os quais permitem a passagem do gás reagente até a interface eletrodo – eletrólito e dos produtos das reações no sentido reverso, além de um eletrólito cerâmico denso que impede a mistura dos gases reagentes do ânodo e do cátodo.

Nas células suportadas no eletrólito, este é o componente de maior espessura que é então responsável pela estabilidade mecânica da célula unitária, conforme ilustrado na *Figura 7*. Normalmente a espessura do eletrólito fica entorno aos 150 a 500 μm , a qual pode ser obtido por diferentes métodos como por exemplo, a prensagem direta, seguido de um processo de sinterização. Uma vez obtido o eletrólito sinterizado, sobre uma das faces é impregnada o ânodo, e na outra face o cátodo, ambos aplicados com ajuda de um aerógrafo [33].

Figura 7 Célula unitária tipo SOFC suportada no eletrólito



Fonte: Autoria própria

As células a combustível suportadas no eletrólito são sistemas de mais fácil fabricação, mas podem apresentar uma alta resistência ao transporte iônico, o que acarreta uma diminuição da eficiência do sistema [33].

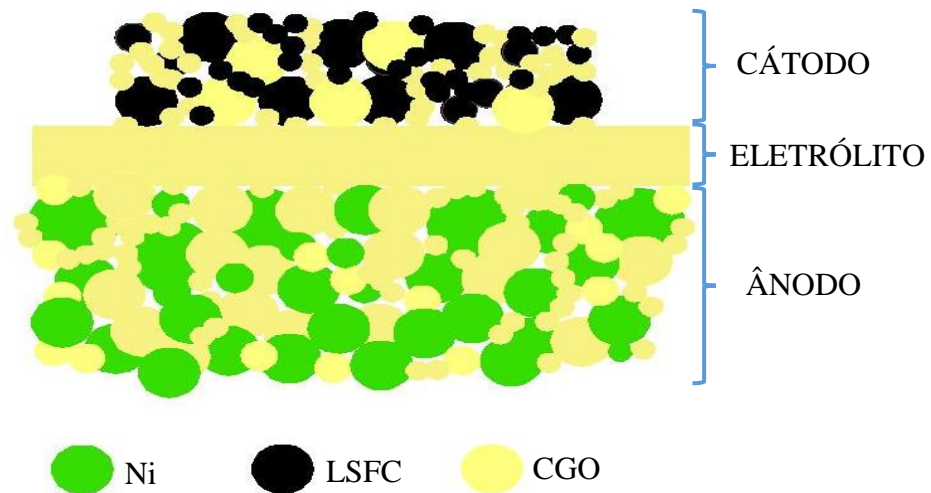
1.3.2 Células a combustível tipo SOFC suportadas no ânodo

Neste tipo de configuração, o ânodo é o responsável pela estabilidade mecânica da célula unitária, conforme esquematicamente mostrado na *Figura 8*. Como no caso anterior o ânodo apresenta estrutura porosa que permite a passagem dos gases reagentes e dos produtos das reações ao longo de sua espessura que se situa entre 300 até 1000 μm . Sobre a camada do ânodo é colocada uma camada fina de eletrólito denso, normalmente com uma espessura bastante fina, de 10 a 50 μm , o que reduz a resistência interna e facilita o transporte iônico e assim melhorando a eficiência do sistema [33].

Com a finalidade de estudar o efeito dos diferentes materiais catalíticos, o ânodo é normalmente impregnado com uma camada fina do catalisador[38]–[40]. Em alguns trabalhos realizados anteriormente, esta camada foi aplicada com o intuito de evitar a

deposição de carbono no eletrodo, o qual é formado como subproduto da reação de oxidação ao longo da operação da célula quando se usa combustíveis carbonatados, como por exemplo etanol, gás natural, etc [38] [39].

Figura 8 Célula unitária tipo SOFC suportada no ânodo



Fonte: Autoria própria

1.4 Descrição dos componentes da célula a combustível tipo SOFC

1.4.1 Eletrólito

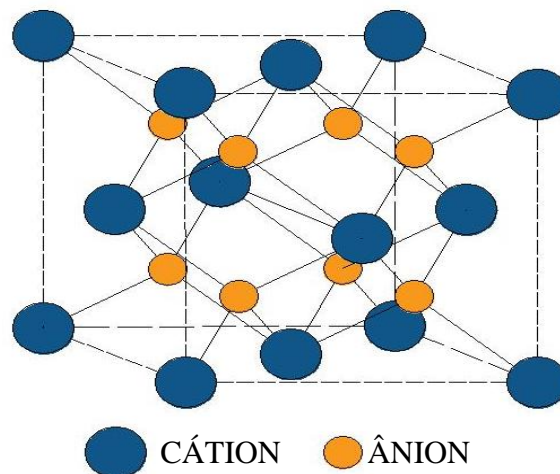
O eletrólito sólido para uma célula a combustível do tipo SOFC deve ter a capacidade de conduzir íons O^{2-} entre os eletrodos, na temperatura de operação do sistema. Sua espessura pode variar de 10 μm para uma célula suportada ânodo até uns 500 μm para uma célula suportada no eletrólito. Os principais requisitos que deve apresentar um material para ser considerado como eletrólito são [33], [35], [41], [42]:

- Boa condutividade iônica na temperatura de operação, maior que $0,1 S.cm^{-1}$;
- Isolante eletrônico, forçando o passo da corrente elétrica pelo circuito externo;
- Boa densificação, acima do 95 %, para impedir a passagem dos gases desde o ânodo até o cátodo ou vice-versa;

- Estabilidade química e eletroquímica em relação à atmosfera redutora do ânodo ou oxidante do cátodo;
- Coeficiente de expansão térmica semelhante ao do cátodo e do ânodo, para que o sistema possa apresentar estabilidade a ciclos térmicos;
- Capacidade de construir uma camada muito fina para assim diminuir a resistência ôhmica.

Os principais materiais utilizados como eletrólito nos sistemas tipo SOFC são os óxidos sólidos com estrutura do tipo fluorita, *Figura 9*. Sistemas baseados em ZrO_2 apresentam boas propriedades. A zircônia (ZrO_2) em si é um material com uma condutividade iônica desprezível, no entanto, a adição de alguns óxidos divalentes ou trivalentes (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , CaO , MgO e outros) estabilizam a estrutura cúbica da ZrO_2 , e ao mesmo tempo, incrementam a condutividade iônica do material devido à formação de vacâncias de oxigênio. A ZrO_2 estabilizada com 8 % (% mol) de Y_2O_3 , ou $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$, é o material mais utilizado nos sistemas SOFC, mostrando valores de condutividade de até 182,7 mS/cm a 800 °C [31], [43].

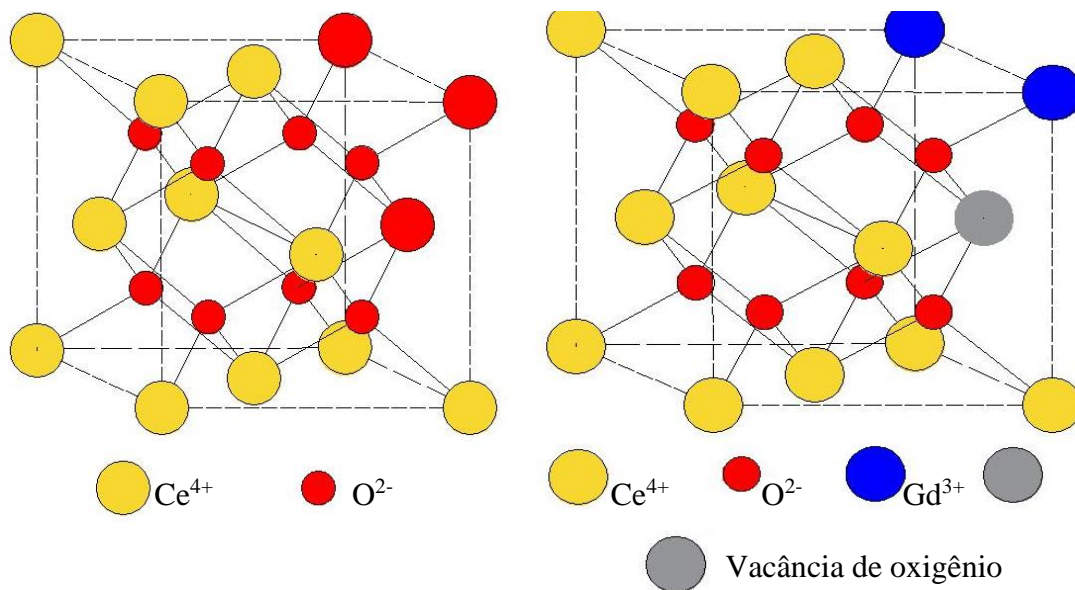
Figura 9 Estrutura tipo fluorita



Fonte: Adaptação do Skinner, 2003 [44].

Outra possibilidade muito interessante para uso como eletrólito em SOFCs que tem sido investigada mais recentemente é a céria dopada com gadolínia ($\text{CeO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ - CGO), *Figura 10*. Diferentemente da zircônia estabilizada com ítria, a CeO_2 estabilizada com 10 % (% mol) de Gd_2O_3 (Céria estabilizada com gadolínio – $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$) é um bom material pois permite a operação em menor temperatura, na faixa de temperaturas de 600 até 800 °C, onde apresentam valores de condutividade de 246,6 mS/cm e 398,5 mS/cm, respectivamente [43]. Entre as desvantagens deste tipo de material é que a CeO_2 pode sofrer reações de redução dos seus íons Ce^{+4} ($r = 0,097$ nm) a Ce^{+3} ($r = 0,1140$ nm) em condições de baixas pressões de oxigênio e/ou altas temperaturas, fazendo com que o material experimente uma expansão, que por sua vez gera instabilidade mecânica [41].

Figura 10 Estrutura tipo fluorita para o CeO_2 . a) Não dopada, b) Dopada



Fonte: Autoria própria

1.4.2 Ânodo

O ânodo da célula a combustível SOFC é usualmente composto por um compósito cerâmica-metal denominado “cermet” formado por um material cerâmico (normalmente o mesmo do eletrólito) que fornece condutividade iônica ao ânodo e uma fase metálica que fornece condutividade elétrica e atividade catalítica. Além disso, a mistura deve ter um coeficiente de expansão compatível com os dos demais componentes (eletrólito, cátodo). A estrutura do ânodo deve possuir certa porosidade adequada para permitir a difusão do combustível até os centros ativos, e uma posterior saída dos produtos da oxidação deste combustível.

Dentre os principais materiais utilizados para a fabricação do ânodo temos os compósitos a base de níquel e zircônia estabilizada com ítria (Ni-YSZ) para sistemas de altas temperaturas, maiores a 800 °C e à base de níquel e ceria estabilizada com gadolínio (Ni-CGO) para sistemas que operam a temperaturas menores que 800 °C. A escolha do níquel é justificada devido às suas boas propriedades mecânicas, elétricas e catalíticas [45].

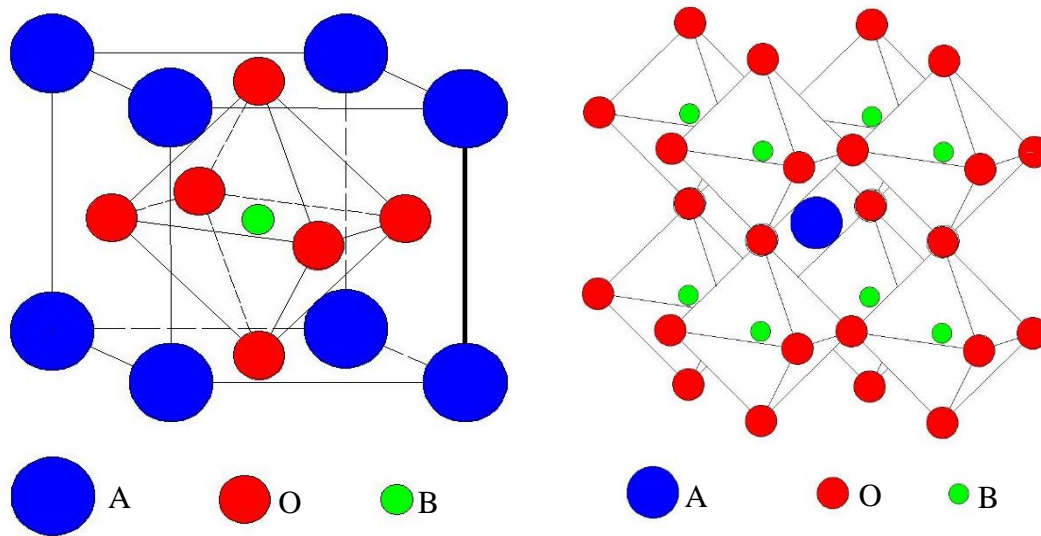
1.4.3 Cátodo

O cátodo de uma célula a combustível do tipo SOFC deve possuir também estrutura porosa para poder facilitar a passagem dos gases, possuir um coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes da célula, ter uma boa condutividade iônica e elétrica, possuir uma boa estabilidade química numa atmosfera oxidante, e finalmente, ter boa atividade catalítica para o processo de redução de oxigênio [33], [41], [42].

Os materiais utilizados como cátodos são compostos com uma estrutura cristalina do tipo perovskita e com íons lantanídeos em sua composição, pois estes materiais apresentam boa condutividade iônica e alta atividade catalítica para a redução do

oxigênio. A estrutura perovskita poder ser descrita pela fórmula geral ABO_3 , onde A é um cátion divalente ou trivalente com raio iônico comparativamente grande, e B é um cátion trivalente ou tetravalente com raio iônico pequeno [41]. Como se mostra na *Figura 11*, os cátions do sitio A estão coordenados por 12 íons de oxigênio, enquanto que os cátions do sitio B estão coordenados por seis íons de oxigênio.

Figura 11 Representação de uma estrutura do tipo perovskita



Fonte: Autoria própria

A Tabela 4 apresenta os principais materiais utilizados como cátodos em células a combustível tipo SOFC [46]. Dos materiais mostrados nesta Tabela 4, os cátions La^{2+} e o Sr^{2+} possuem raio iônico maior, pelo que são os principais elementos que substituem preferencialmente os sítios A da perovskita, enquanto que os cátions Co^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} , que possuem raios de menor tamanho, ocupam os sítios B [47].

Tabela 4 Sigla, composição e condutividade eletrônica de cátodos tipo perovskita usados em uma célula a combustível do tipo SOFC

Sigla	Composição	Condutividade eletrônica (S/cm)
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	$\sigma = 300$ (947 °C), $x=0,5$
LSF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	$\sigma = 80$ (1000 °C), $x=0,2$
LSC	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	$\sigma = 1000$ (1000 °C), $x=0,2$
LSFC	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	$\sigma = 890$ (1000 °C), $x=y=0,2$
LSMC	$\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	$\sigma = 255$ (1000 °C), $x=0,2$; $y=0,4$; Ln=La
	Onde Ln: La, Pr, Nd, Gd	

Fonte: Adatado do Amado et al., (2017).

A manganita de lantânio dopada com estrôncio, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), é a perovskita mais utilizada como material catódico de uma SOFC. A LSM apresenta boa atividade eletrocatalítica para a reação de redução de oxigênio nas condições de operação de uma célula tipo SOFC de altas temperaturas, boa estabilidade química e propriedades mecânicas adequadas. No entanto, este tipo de material catódico apresenta um problema quando entra em contato com o eletrólito a base de ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 (zircônia estabilizada com ítria, $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$, YSZ). A temperaturas acima dos 1200 °C, os íons da manganita podem se difundir no eletrólito, modificando assim as características elétricas da interface eletrólito/cátodo. O LSM reage com o YSZ produzindo zirconato de lantânio (La_2ZrO_7), ou o zirconato de estrôncio (SrZrO_3), espécies com elevada resistência elétrica. A formação destes produtos na interface eletrólito/cátodo reduz a eficiência da célula a combustível [48]–[51].

Outra perovskita muito utilizada como material catódico é a cobaltita-ferrita de lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, LSFC). O LSFC é um condutor misto (MIEC: Mixed Ionic Electronic Conductors), no qual, a reação de redução do oxigênio já não é limitada ao contorno da fase tripla (TPB: Triple Phase Boundary). A

reação ocorre em toda a superfície do material do cátodo, melhorando assim o desempenho da célula [52].

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi o de desenvolver células unitárias SOFC e o de investigar seu desempenho usando-se glicerol como combustível. O desenvolvimento realizado compreendeu três estudos sequenciais:

- (i) Desenvolvimento de um catalisador metálico à base de Ni-Fe, bem como sua caracterização físico química, para uso no ânodo de células a combustível SOFC alimentada com glicerol;
- (ii) Desenvolvimento do processo de montagem de uma célula a combustível unitária suportada em ânodos de Ni e de Ni-Fe, tendo CGO como eletrólito de óxido sólido e LSFCO como catalisador catódico;
- (iii) Estudo dos efeitos da temperatura sobre o desempenho operacional do sistema SOFC usando-se hidrogênio e glicerol como combustíveis; este estudo também compreendeu a determinação analítica dos produtos da oxidação do glicerol avaliando-se também os efeitos da temperatura, do potencial e do catalisador sobre a distribuição dos mesmos.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntese do catalisador bimetálico a base de Ni e Fe

Neste trabalho, foram utilizados Ni e Ni_{0,2}Fe_{0,8} como eletrocatalisadores, isto com a finalidade de avaliar o efeito do suporte e do conteúdo do Fe no desempenho do ânodo. O eletrocatalisador de Ni foi obtido *in-situ* a partir da redução do material suporte, nanopartículas de NiO (Sigma-Aldrich, d50 <10nm). O eletrocatalisador bimetálico de Ni e Fe foi obtido *in-situ* a partir das nanopartículas de Ni_xFe_{1-x}O sintetizadas pelo método de decomposição de oxalatos em meio aquoso, conforme descrito abaixo.

A proporção atômica entre os dois metais foi mantida em 4:1 entre os átomos de Fe e Ni, respectivamente. Esta proporção foi escolhida baseado em trabalhos de outros autores que descrevem acerca da vantagem do conteúdo de átomos de Fe no catalisador nos processos de reforma de biocombustíveis [53]–[55].

3.1.1 Decomposição de oxalatos por NaBH₄

Neste método, os sais precursores foram Nitrato de níquel (II) hexa-hidratado (CAS 13478007; Sigma-Aldrich) e nitrato de ferro (III) não-hidratado (CAS 7782618; Sigma-Aldrich). Eles foram dissolvidos em água destilada em uma quantidade estequiométrica para formar um catalisador bimetálico de Ni-Fe (20:80 % at.). Nesta solução, adicionou-se uma solução de ácido oxálico (CAS 144627; Sigma-Aldrich) de pH = 6,5 ajustado com NaOH (CAS 1310732, Sigma-Aldrich) à solução de nitrato misto superior a 50% em peso. Esta solução foi aquecida numa placa quente a 60 °C para promover a formação do complexo. Com a ajuda de uma bureta, uma solução de NaBH₄ foi adicionada gota a gota, mantendo a agitação constante a 80 °C para promover a formação de um precipitado do eletrocatalisador. Este precipitado foi filtrado e seco a 120 °C; depois disso, foi coletado e calcinado em argônio a 500 °C por 2 h para remover quaisquer resíduos de nitrato ou compostos orgânicos remanescentes no pó do eletrocatalisador.

3.2 *Fabricação da célula unitária tipo SOFC*

3.2.1 *Fatores de contração*

Com o objetivo de montar uma célula a combustível do tipo SOFC, primeiro foram feitas medidas dos fatores de contração de pastilhas separadas formadas pelo anodo/suporte ((NiO:CGO) e pelo eletrólito (CGO). Conhecer os fatores de contração é importante, pois estes fatores permitem que a montagem do conjunto ânodo(suporte)/eletrólito seja possível, sem que haja descolamento e/ou rachadura das camadas.

Para a preparação da pastilha de NiO:CGO (suporte) ou de CGO foram tomadas em consideração as formulações descritas nas *Tabela 5 e*

Tabela 6, respectivamente[56]–[59].

Tabela 5 Composição química do suporte NiO:CGO (60:40 w/w%)

Componente	Porcentagem (%)
Óxido de níquel, NiO	54
Óxido de cério dopado com gadolínio (20%), CGO	36
Carbono, C	10
Butvar® B-98	2

Tabela 6 Composição química do eletrólito a base de CGO

Componente	Porcentagem (%)
Óxido de cério dopado com gadolínio (10%), CGO	98
Butvar® B-98	2

Os componentes de cada uma das pastilhas, em suas respectivas porcentagens, foram misturados por agitação mecânica. Com a finalidade de favorecer a homogeneização foi adicionado álcool isopropílico até formar uma mistura de consistência pastosa. Posteriormente, continua-se com a agitação mecânica por um período não menor de 30 minutos ou até a total volatilização do álcool. A mistura foi colocada num pastilhador de 30 mm de diâmetro, sendo em seguida aplicada uma pressão de 2 ton.cm⁻² [56]–[59].

Processo de Pre-sinterização da pastilha de NiO:CGO

O processo de pre-sinterização é um processo que concede uma certa resistência mecânica ao ânodo/suporte. As condições de operação são mostradas na *Tabela 7*.

Tabela 7 Condições de operação do processo de pre-sinterizado da pastilha do ânodo/suporte

Processo	Intervalo de temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Período (minutos)
Aquecimento	Temp. ambiente – 350	1	-
Tratamento térmico	350	-	120
Aquecimento	350 – 550	1	-
Tratamento térmico	550	-	120
Aquecimento	550 – 1250	1	-
Tratamento térmico	1250	-	120
Esfriamento	1250 – Temp. ambiente	2	-

Processo de sinterização das pastilhas de NiO:CGO e de CGO

O processo de sinterização é um processo que concede aos materiais maior resistência mecânica em comparação ao processo de pre-sinterização, além disso, permite a densificação da pastilha do eletrólito.

As pastilhas de NiO:CGO e CGO foram colocadas num forno e sinterizadas seguindo as condições mostradas na *Tabela 8*.

Tabela 8 Condições de operação do processo de sinterização.

Processo	Intervalo de temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Período (minutos)
Aquecimento	Temp. ambiente – 350	1	-
Tratamento térmico	350	-	120
Aquecimento	350 – 550	1	-
Tratamento térmico	550	-	120
Aquecimento	550 – 1250	1	-
Tratamento térmico	1450	-	360
Esfriamento	1450 – Temp. ambiente	2	-

3.3 *Montagem da célula a combustível tipo SOFC*

As células unitárias constam de 3 camadas. Uma camada feita de uma mistura de NiO/CGO (60/40 % peso) que cumpre a função de material suporte e que forma o ânodo, camada chamada de ânodo, uma camada fina à base de CGO que cumpre a função do eletrólito, e finalmente, uma camada fina constituída por uma mistura de LSFÇO/CGO (80/20 % peso) que compõe o cátodo. A montagem deste empacotamento eletrólito-eletródos foi realizada utilizando os seguintes passos.

Para a montagem das células a combustível tipo SOFC foram usados 02 métodos, o primeiro chamado de “método de deposição por spray” e o segundo “método de prensado direto”: A descrição de cada um dos métodos será apresentada no capítulo seguinte, junto com a apresentação dos resultados dos fatores de contração.

3.4 *Técnicas de caracterização dos componentes e da célula unitária*

3.4.1 *Difração de Raios X (DRX)*

Foi utilizada a técnica de DRX para estabelecer a natureza morfológica do pó de eletrocatalisador. Foi utilizado um difratômetro URD-6 Carls Zeiss-Jena, a uma velocidade de 1 grau por minuto e uma radiação incidente $K\alpha$ Cu de um comprimento de onda igual a 1,54056 Å.

O difratograma de DRX permite observar se há formação de liga NiFe, quais as fases possivelmente presentes na amostra, e além disso, a largura a meia altura dos picos de difração que é associada ao tamanho médio de cristalito do material (TMC) [60], [61].

$$\text{Equação de Scherrer, } TMC = \frac{k\lambda}{10\beta\cos(\theta)}$$

k = Constante relacionada ao formato do cristalito, usualmente igual a 1

$\lambda_{k\alpha}$ = Comprimento de onda utilizado para o experimento de difração.

β = Largura do pico de difração na metade da sua altura, centrado em θ

θ = Centro do pico de difração

3.4.2 *Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)*

A microscopia electrónica de varredura foi utilizada com o objetivo de observar a estrutura microscópica do arranjo catalisador/eletrólito/cátodo. O equipamento utilizado foi da marca LEO modelo 440 com detector de SiLi. Foram obtidas micrografias da seção transversal da célula a combustível (SOFC), assim como também da superfície do eletrólito.

3.4.3 *Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)*

A microscopia electrónica de transmissão foi utilizada com o objetivo de observar o tamanho de partícula de catalisador e da mistura catalisador/eletrólito. O equipamento utilizado foi da marca LEO modelo 440 com detector de SiLi.

3.5 *Sistema experimental e procedimentos usados nos testes eletroquímicos*

Para facilitar os contatos elétricos tanto do ânodo como no cátodo aos circuitos elétricos externos, sobre estes foram colados fios de ouro com cola de ouro, sendo ambos os eletrodos tratados termicamente a 150 °C para fixar os contatos. Posteriormente, a célula unitária foi fixada e selada usando pasta cerâmica (ARENCO - 516) sobre uma das extremidades de um tubo cerâmico, conforme ilustra a *Figura 12*.

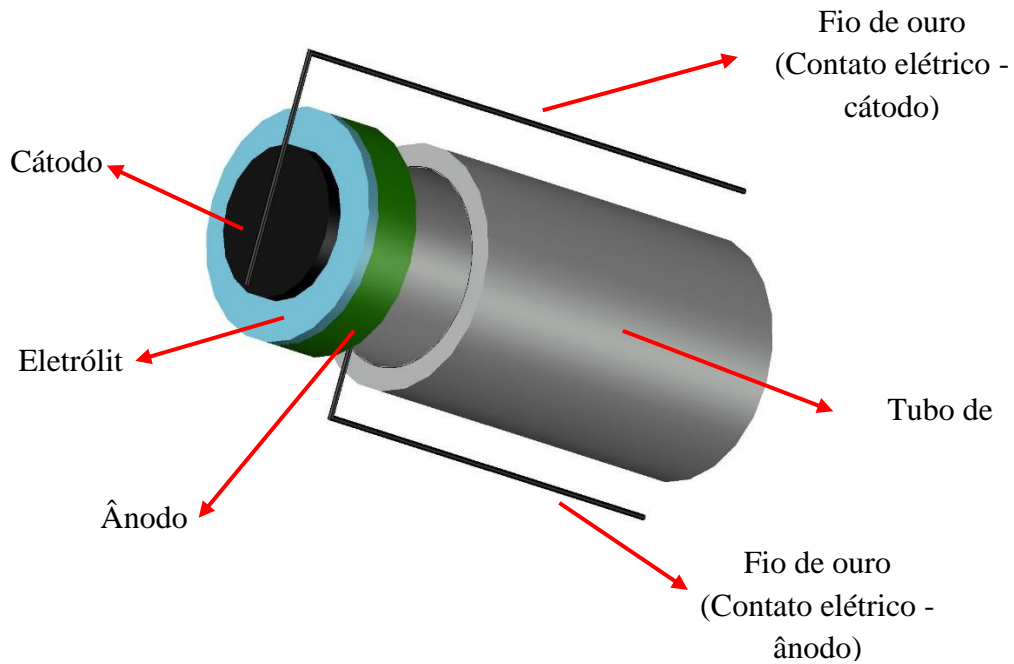
O conjunto tubo cerâmico/célula unitária é aquecido até uma temperatura de 600 °C a uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹ e mantido nessa temperatura por um período de 2 h. Depois deste tempo, o sistema é conectado a um potenciostato (AUTOLAB), no qual foi programado uma cronopotenciometria com a finalidade de monitorar o potencial de circuito aberto da célula. Enquanto o conjunto é aquecido até alcançar os 800 °C a uma

taxa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, no ânodo da célula unitária é injetado um fluxo de argônio de $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por um período de 10 minutos, para posteriormente incrementar o fluxo até alcançar os $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Uma vez alcançado o fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argônio é injetado um fluxo de $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de hidrogênio, isto com a finalidade de começar o processo de redução do NiO a Ni. Quando o potencial de circuito aberto da célula unitária atinge um valor fixo, o fluxo de hidrogênio é incrementando em $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e o fluxo do argônio diminuído em tal forma que o fluxo total seja de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A ação é repetida até alcançar um fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de hidrogênio puro.

No caso onde o $\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ é o catalisador, uma suspensão a base de 10 mg de plastificante poli vinil butiral (PVB), 30 mg de terpineol (Fuel cell materials), 80 mg de $\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ e 20 mg de CGO foi pintada sobre a superfície do ânodo de NiO da célula unitária. Uma vez feita a modificação do ânodo, o procedimento para montar a célula a combustível sobre o tubo cerâmico foi o mesmo descrito anteriormente.

A caracterização da resposta eletroquímica da célula unitária tipo SOFC a base de CGO foi realizada por meio de medidas de curvas de polarização utilizando hidrogênio e uma solução de glicerol (S/C 2) como combustíveis. No caso do glicerol, para a realização dos testes eletroquímicos com ajuda de argônio como gás de arrastre foi injetada na célula a combustível uma solução de glicerol (S/C 2, 2 moles de água por mol de carbono) a um fluxo de $0,5\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, com ajuda de uma bomba (KD Scientific Model 100 Series) e uma seringa (Hamilton Gastight 1050), previamente aquecida a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 12 Célula a combustível tipo SOFC montado sobre um tubo cerâmico.



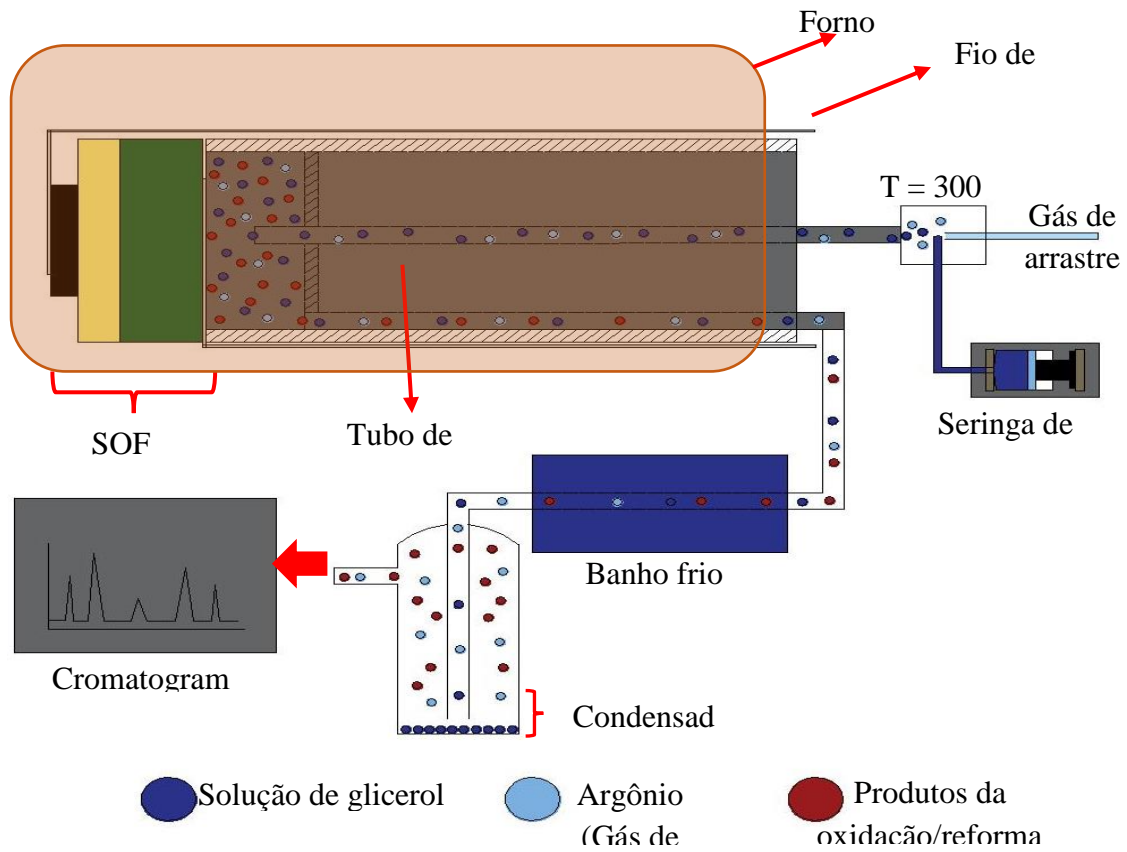
Fonte: Autoria própria

3.6 Testes de conversão e seletividade dos produtos da reforma e da oxidação dos mesmos

Os testes de conversão e seletividade dos produtos da reforma e ao longo oxidação do glicerol foram realizados na célula a combustível. Para o estudo dos produtos da reforma, com ajuda de argônio como gás de arrastre, foi injetada na célula a combustível uma solução de glicerol (S/C 2) a um fluxo de $0,2 \text{ mL.h}^{-1}$, com ajuda de uma bomba (KD Scientific Model 100 Series) e uma seringa (Hamilton Gastight 1050), previamente aquecida a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, Figura 13. Os produtos gerados no sistema foram conduzidos até um cromatógrafo de gases (Cromatógrafo: Shimadzu GC-2014, coluna: Carboxen[®] – 1010). Os produtos gasosos foram analisados usando um cromatógrafo de gases equipado com dos detectores de condutividade térmica (TCD) e de ionização por chama (FID). A seletividade de cada um dos produtos gasosos foi calculada conforme à equação:

$$\text{Seletividade do produto (\%)} = \frac{\text{moles formados de cada produto}}{\text{moles totais dos produtos gasosos}} \times 100$$

Figura 13 Esquema utilizado para analisar os produtos da reforma e oxidação do glicerol



Fonte: Autoria própria

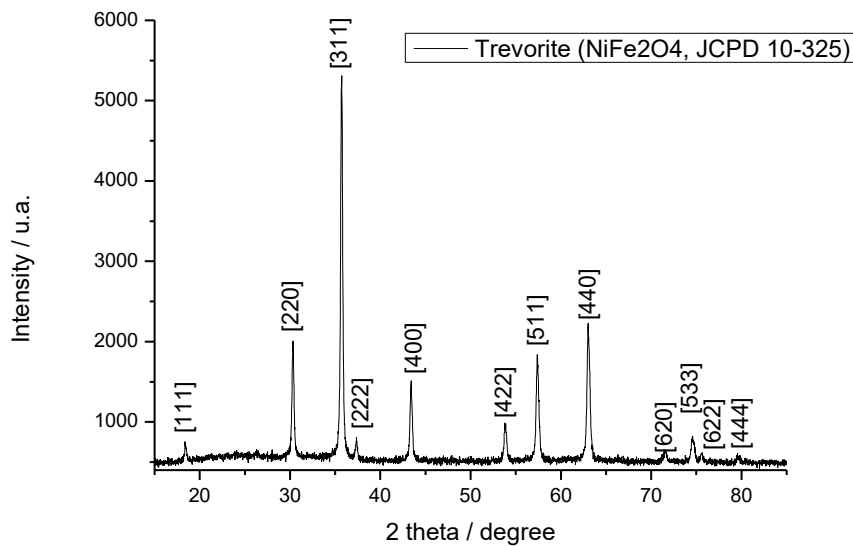
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos eletrocatalisadores

4.1.1 Difração de Raios X

A *Figura 14* mostra o difratograma de raio x do catalisador bimetálico a base de Ni e Fe depois de ser calcinado. Observa-se que a fase principal é representada pela “trevorita” (NiFe_2O_4 , JCPDS 10-325) que é uma estrutura cúbica simples (SC). Este tipo de estrutura foi relatada por Lo Faro et al. para % Fe maiores que 25 % [62], o que é o caso do presente trabalho.

Figura 14 DRX do catalisador bimetálico



4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As *Figura 15* e *Figura 16* mostram imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), assim como também as imagens de mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), respectivamente. Estes resultados denotam a presença de partículas aproximadamente esféricas, parcialmente conectadas entre si e com diâmetros na faixa de 40 nm a 150 nm.

Por outro lado, os resultados de mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios X mostram uma distribuição homogênea de Ni e Fe sobre todo o material catalítico. A proporção atômica entre o Ni:Fe foi de 17:83, que é consistente com o valor nominal usado na preparação do catalisador. (Ni:Fe = 1:4).

Figura 15 Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador

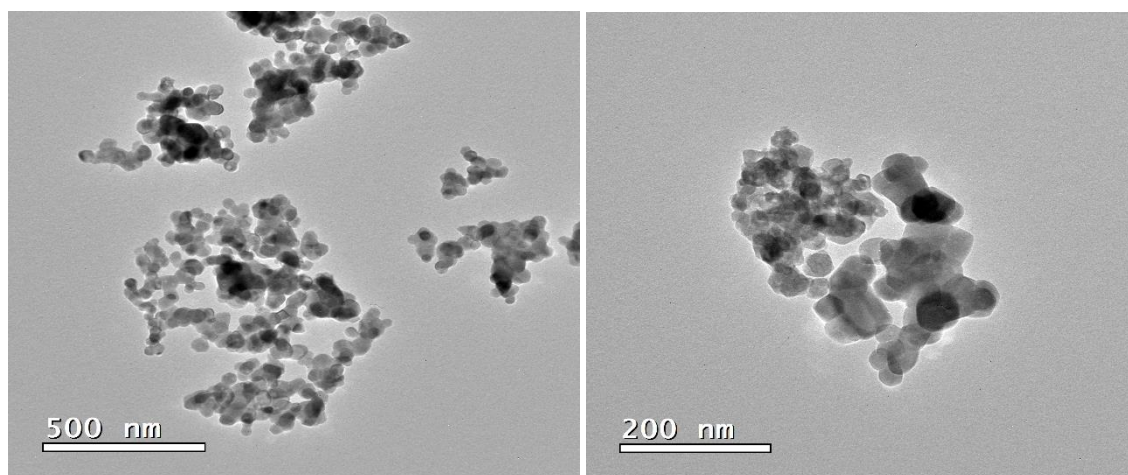
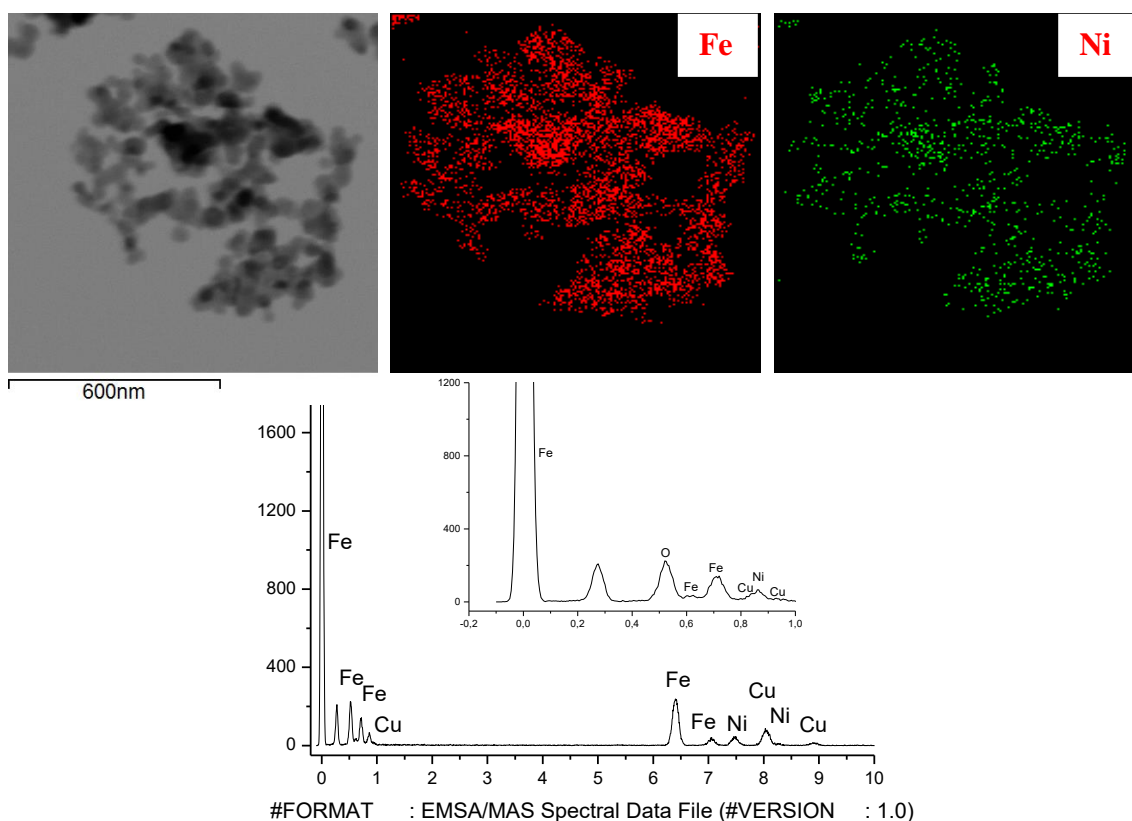


Figura 16 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).



4.2 Obtenção dos fatores de contração após os tratamentos térmicos

Para a montagem de uma célula a combustível tipo óxido sólido é preciso conhecer as porcentagens de contração do material suporte (mistura de NiO:CGO) e do eletrólito (CGO), em função da temperatura. Assim, o ânodo (suporte) foi submetido a duas temperaturas de tratamento, a primeira a 1250 °C denominada etapa de pré-sinterização, e a outra a 1450 °C denominada a etapa de sinterização. Já a pastilha de eletrólito (CGO) foi submetida apenas ao segundo tratamento. Os procedimentos usados foram amplamente discutidos na parte experimental.

O processo de pré-sinterização é um processo que concede uma certa resistência mecânica ao suporte. Tal propriedade é requerida para facilitar o seu manuseio ao longo do processo de formação da semi-célula ânodo/eletrólito, como será discutido mais adiante. Já o processo de sinterização concede ao suporte uma maior resistência mecânica

em comparação ao processo de pré-sinterizado, além disso, que no caso do eletrólito favorece a sua densificação.

As *Tabela 10* mostram as porcentagens de contração linear para os processos de pré-sinterização do suporte NiO-CGO (60:40 w/w %), e de sinterização tanto para o eletrólito (CGO) como para o suporte NiO-CGO (60:40 w/w %).

Tabela 9 Porcentagem de contração linear do suporte

Temperatura de pre-sinterização (°C)	Diâmetro inicial (mm)	Diâmetro pre-sinterização (mm)	Porcentagem de contração linear (%)
900	30	27,8	7,3
1000	30	27,0	10
1250	30	25,0	16

Tabela 10 Porcentagem de contração linear do processo de sinterização.

Material	Diâmetro inicial (mm)	Diâmetro final (mm)	Porcentagem de contração diametral (%)
NiO:CGO (suporte)	30	22,5	≈25
	30	22,4	
	30	22,5	
CGO (eletrólito)	30	18,4	≈39
	30	18,3	
	30	18,3	

Os resultados da *Tabela 9* indicam certa retração do diâmetro da pastilha do ânodo (suporte) no processo de pré-sinterização. Por outro lado, os dados da *Tabela 10* mostram que a porcentagem de contração linear da pastilha de eletrólito é maior que o da mistura NiO:CGO, fazendo com que a montagem do conjunto ânodo(suporte)/eletrólito seja impossível, sem que haja descolamento e/ou rachadura das camadas.

Uma alternativa usada neste trabalho para diminuir a porcentagem de contração do eletrólito foi realizar um pré-tratamento no material de partida para a preparação da pastilha de eletrólito, tendo a finalidade de aumentar o tamanho de grão e assim diminuir a porcentagem de contração do material no processo de sinterização. A *Tabela 11* mostra as condições do pré-tratamento do pó de eletrólito que neste estudo foi conduzido em diversas temperaturas.

Tabela 11 Pre-tratamento do pó de eletrólito (CGO)

Processo	Intervalo de temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Período (minutos)
Aquecimento	Temp. amb. – 600*	5	-
Tratamento térmico	600*	-	120

(*): O pre-tratamento foi feito em diferentes temperaturas, 600, 800, 1000 °C

Após o pré-tratamento do pó de partida de CGO, foram preparadas as pastilhas seguindo os procedimentos já descritos, as quais foram sinterizadas a 1450 °C. As porcentagens de contração linear são apresentadas na *Tabela 12*.

Dos valores de contração linear apresentados na Tabela 12 pode-se observar que para o sistema “NiO:CGO pré-sinterizado” a porcentagem de contração foi de ~10%, que é próxima à contração observada para a pastilha de CGO preparada com o precursor tratado em temperatura próxima a 1000 °C; isto em princípio deverá viabilizar uma alternativa de montagem da semi-célula, a qual foi chamada de “deposição por spray”, conforme será descrita mais adiante. Já no sistema “NiO:CGO (suporte) sinterizado” mostra uma porcentagem de contração de 25% que é próxima ao valor de contração quando o pó de CGO sofreu tratamento térmico a 600 °C (21%). Estes valores de contração próximos permitem em princípio que seja possível fazer a montagem do sistema ânodo(suporte)/eletrólito por um outro procedimento aqui chamado de “prensado direto”.

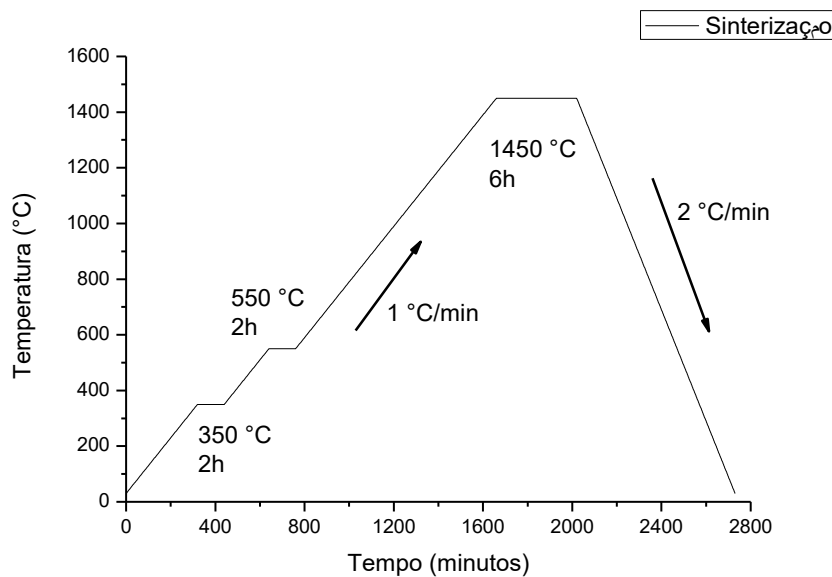
Tabela 12 Porcentagem de contração do suporte e do eletrólito

Material	Temperatura de pre-tratamento (°C)	Diâmetro inicial (mm)	Diâmetro final (mm)	Porcentagem de contração linear (%)
CGO (eletrólito)	Sem pre-tratamento	30	18,3	39
	600	30	23,7	21
	800	30	25,5	15
	1000	30	26,4	12
NiO:CGO sinterizado	-	30	22,5	≈25
NiO:CGO Pre-sinterizado	1250	25	22,5	≈10

4.3 Preparação da semi-célula ânodo(suporte)/eletrólito por deposição por spray.

Este processo envolveu primeiramente a preparação do ânodo (suporte) (NiO/CGO) como foi descrito acima, para logo ser levado até a etapa chamada de “pré-sinterização”. Após esta etapa, o suporte foi colocado sobre uma chapa a 200 °C, e com ajuda de um aerógrafo foi pulverizada uma suspensão de CGO e terpineol em álcool isopropílico sobre uma das faces do suporte até a formação de uma camada fina de CGO. Finalmente, o conjunto suporte pre-sinterizado/CGO foi colocado no forno para conduzir a etapa de sinterização, cujos passos são descritos na *Figura 17*.

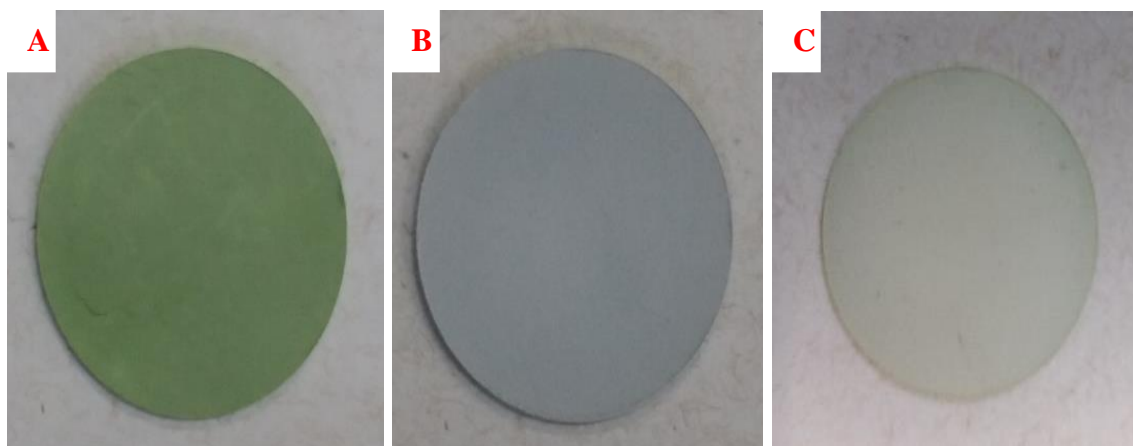
Figura 17 Condições de operação do processo de sinterização.



Os resultados deste estudo podem ser inicialmente acompanhados pelas imagens colocadas na *Figura 18*, que foram obtidas após as três etapas do processo de fabricação de uma célula a combustível tipo SOFC por deposição por spray. A primeira imagem, *Figura 18A*, corresponde a uma pastilha do suporte NiO:CGO pré-sinterizada a uma temperatura de 1250 °C por 2 h. A pastilha é de cor verde devido à presença do NiO como componente maioritário. Como característica física, o material apresenta boa resistência

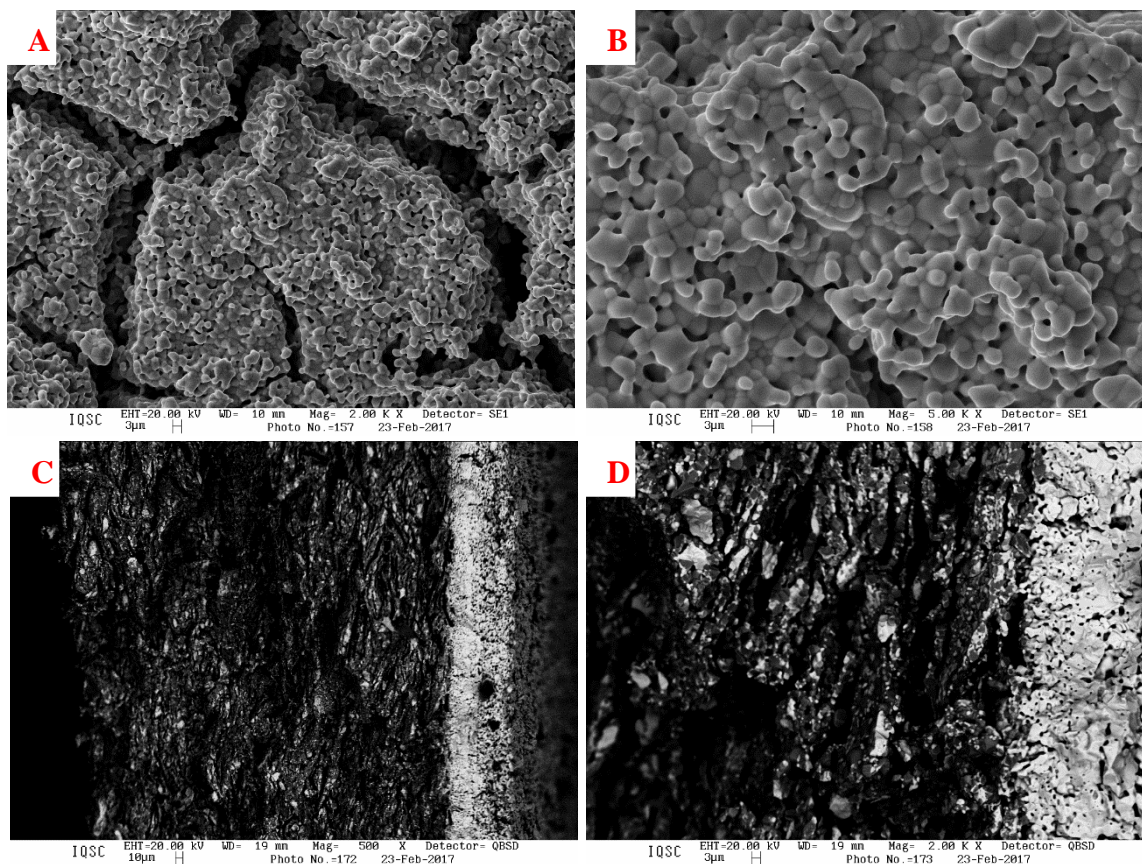
mecânica, facilitando o processo de impregnação de uma camada fina de eletrólito usando um aerógrafo.

Figura 18 Pastilhas de A) Suporte de NiO:CGO pre-sinterizado, B) Suporte de NiO:CGO com uma camada fina de CGO, C) Conjunto NiO:CGO/CGO sinterizado a 1450 °C.



Na *Figura 18B* a imagem corresponde à pastilha da *Figura 18A* já recoberta pela camada fina de CGO pré-tratada termicamente, como foi descrito na Tabela 12. Aqui observa-se a presença de uma superfície escura que é característica do pó de CGO tratado termicamente. Finalmente, a imagem da *Figura 18C* corresponde à superfície da camada fina do eletrólito da meia célula ânodo(suporte)/eletrólito que foi sinterizada a 1450 °C por 6 h. A retração do diâmetro em relação às demais pastilhas é bastante visível, porém nenhum defeito aparente é notado no produto final.

Figura 19 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do conjunto NiO:CGO/CGO sinterizado a 1450 °C. Vista superficial do sistema NiO:CGO/CGO A) a 2000X, B) a 5000X. Vista transversal do sistema NiO:CGO/CGO C) a 500X, D) a 2000X.



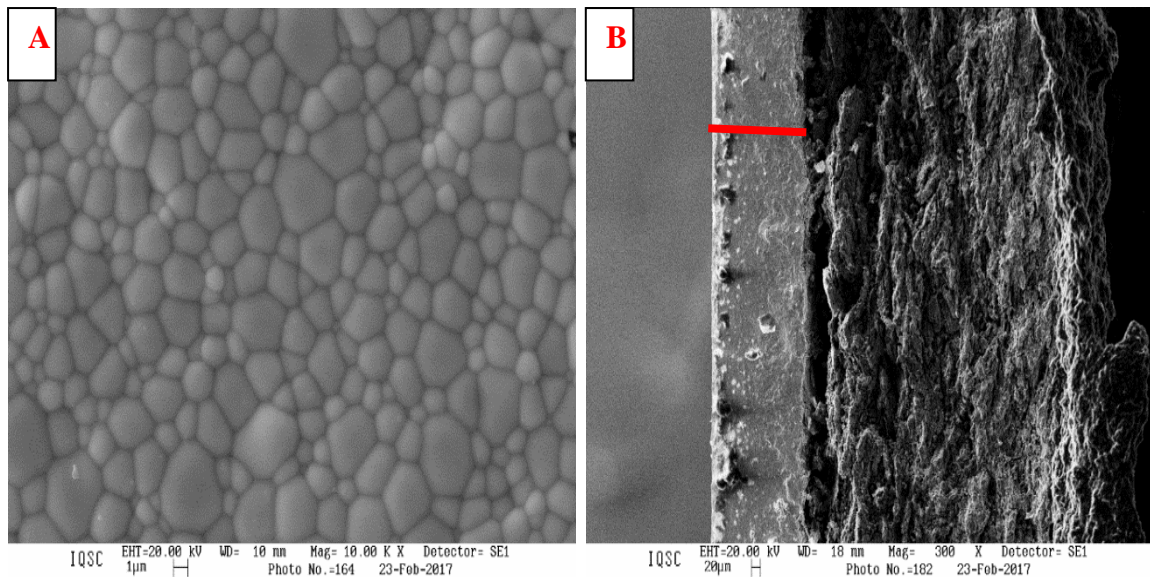
Nas *Figura 19A* e *Figura 19B* são mostradas imagens de MEV da superfície do eletrólito do conjunto NiO-CGO/CGO mostrado na *Figura 18C* em duas ampliações: 2000 e 5000X, respectivamente. Pode-se observar que no processo de sinterização não foi possível obter uma camada densa do eletrólito, pois esta camada apresenta fissuras, porosidade e aglomeração de partículas de CGO em certas regiões do suporte. Estas observações são confirmadas pelas imagens da seção transversal do mesmo conjunto (*Figura 19C* e *D*) onde é possível observar a esperada estrutura porosa da região que corresponde ao suporte NiO-CGO, enquanto que na região do eletrólito, nota-se a presença de canais que evidenciam a possibilidade de cruzamento de gases.

Em resumo, com o método de spray foi produzida uma camada de eletrólito pouco densa, com uma espessura de aproximadamente de 60 μm atravessada por fissuras. Neste contexto, esta semi-célula não pode ser considerada adequada para a montagem da célula SOFC unitária.

4.4 Preparação da semi-célula ânodo(suporte)/eletrólito por prensado direto

Neste processo a mistura precursora NiO-CGO foi colocada dentro do pastilhador de 30 mm de diâmetro interno e prensada levemente para homogeneizar a distribuição do material. Em seguida, outra camada formada pelo pó de CGO tratado térmicamente a 550 $^{\circ}\text{C}$ foi incorporada sobre a camada do suporte. Este conjunto foi submetido a uma pressão de 2 ton.cm^{-2} e em seguida sinterizado seguindo as etapas descritas na *Figura 17*.

Figura 20. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com ampliação de 10.000X. A) Vista superficial do eletrólito CGO, B) Vista transversal da interface CGO/anodo(suporte).



A *Figura 20A* mostra imagem da superfície do eletrólito da semi-célula NiO-CGO/CGO montada pelo método de prensado direto. Esta imagem indica que o eletrólito apresenta uma superfície compacta, densa, sem presença de porosidade. Ademais pela imagem obtida da seção transversal (*Figura 20B*) nota-se que a espessura da camada é próxima a 200 nm e há completa ausência de canais, no que é possível identificar pela resolução utilizada. Assim, conclui-se que o pré-tratamento térmico do pó precursor usado na preparação do eletrólito a 550 °C permite que se obtenha uma maior distribuição no tamanho de grão, que por sua vez melhora a densificação do eletrólito no processo de sinterizado a 1450 °C. A ausência de rachaduras ou outras irregularidades similares também evidencia compatibilidade das contrações de ambas as camadas ao longo do tratamento térmico usado para a formação da semi-célula.

4.5 Incorporação do cátodo para a montagem da célula SOFC unitária

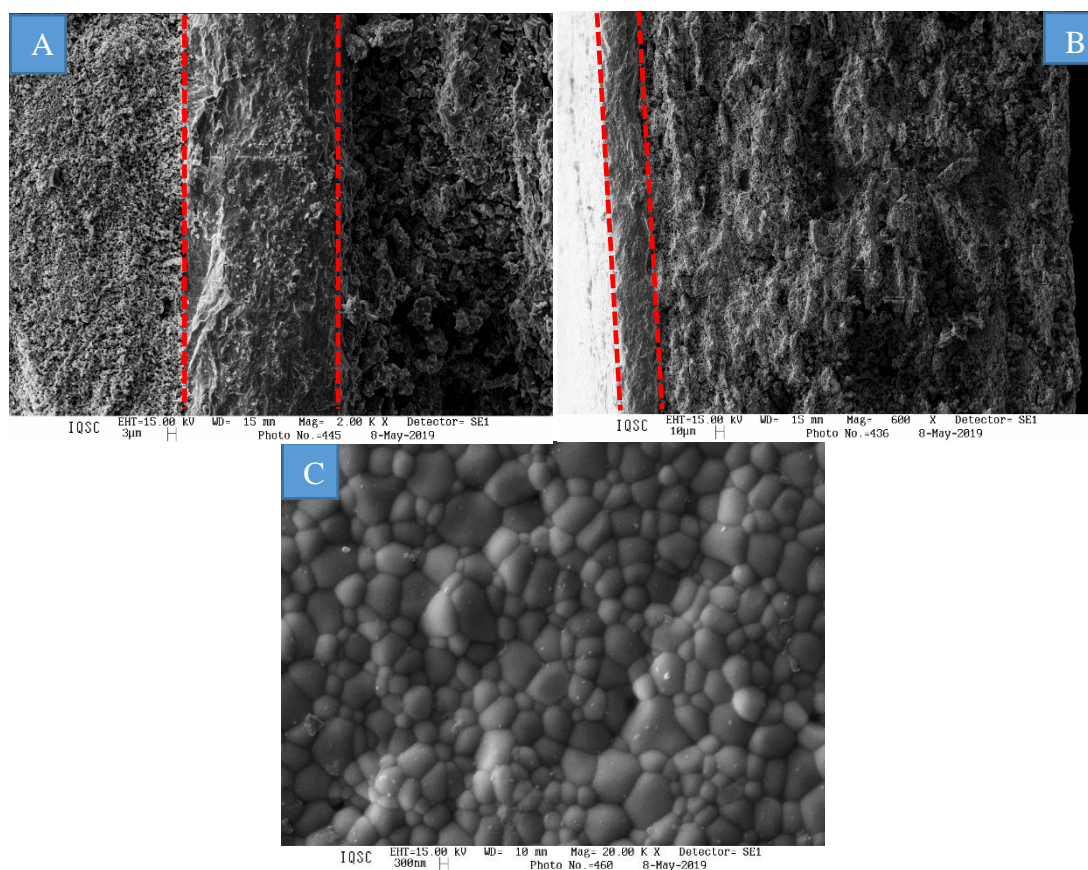
Na seção anterior foi observado que pelo método de prensado direto, um método relativamente simples e rápido, é possível obter uma semi-célula com camada de eletrólito denso com espessura de aproximadamente 200 µm. Em princípio a espessura da camada do eletrólito pode ser regulada variando a quantidade do pó de eletrólito colocado no pastilhador, conforme mostrado abaixo.

Neste trabalho esta estrutura NiO-CGO/CGO foi usada para a formação da célula unitária completa, em que a camada correspondente ao cátodo foi incorporada com ajuda de um aerógrafo. Assim, foi impregnada uma camada fina de LSFÇO (cátodo) a partir de uma suspensão de CGO e LSFÇO (20:80% w/w) em álcool isopropílico, seguido por um tratamento térmico a 1000 °C para conferir maior adesão e estabilidade ao catalisador de LSFÇO sobre o eletrólito denso (área do cátodo = 0,519 cm²).

A *Figura 21A* mostra a micrografia da seção transversal da célula unitária montada pelo método de prensado direto. Nesta figura pode-se observar as 3 camadas, do lado esquerdo, o cátodo formado pela camada porosa a base de LSFÇO-CGO, no centro, o eletrólito composto por uma camada densa, e finalmente, do lado direito, o ânodo como

uma camada porosa a base de NiO-CGO. Nas *Figura 21B e Figura 21C* pode-se observar o alto grau de densificação do eletrólito, tanto na vista transversal (*Figura 21B*), assim como também na vista superficial (*Figura 21C*). Para esta célula unitária a espessura do eletrólito foi de aproximadamente de 40 μm .

Figura 21 Imagens de MEV: a) Seção transversal da interface do eletrólito com o ânodo, b) Seção transversal da interface cátodo/eletrólito/ânodo, c) vista superficial do eletrólito



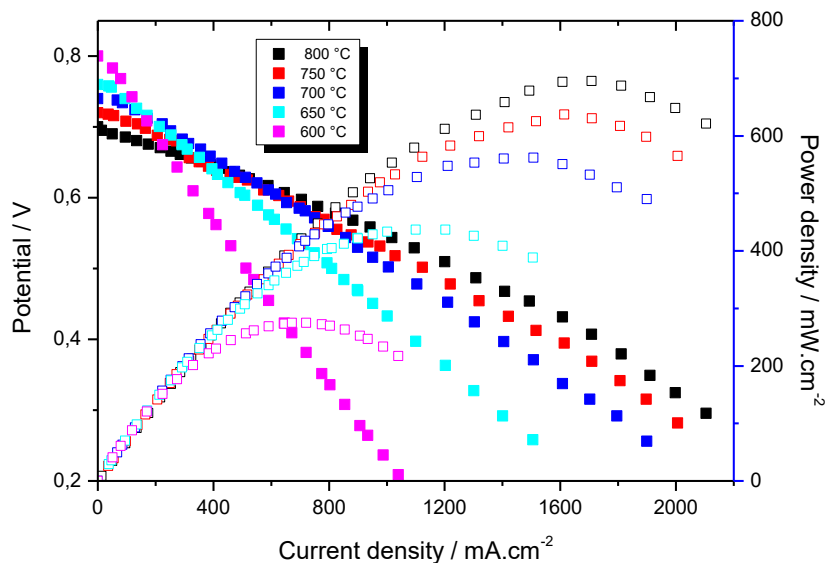
4.6 Investigação do desempenho eletroquímico das SOFCs desenvolvidas

4.6.1 SOFC operando tendo hidrogênio como combustível

Na *Figura 22* são mostradas as curvas do potencial da célula (ou curvas de polarização) e da densidade de potência (curvas de densidade de potência) obtidas em função da densidade de corrente em diferentes temperaturas, para uma célula unitária

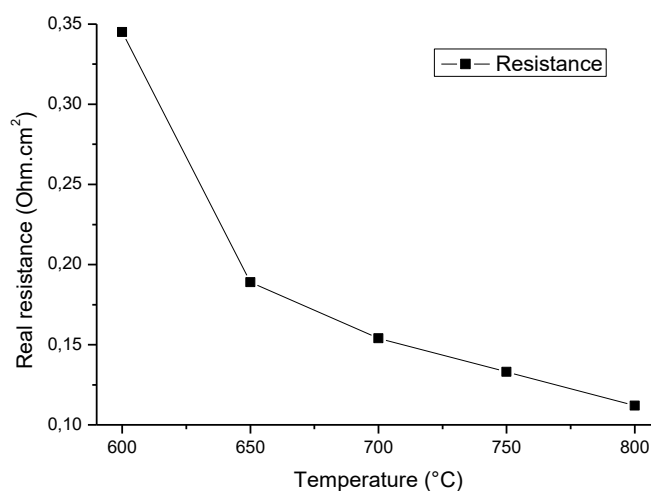
NiFe-CGO/NiO-CGO/CGO/LSFCO-CGO preparada pelo processo de prensado direto. Pode-se observar que a voltagem de circuito aberto (OCV) diminui com o aumento da temperatura operacional. Os valores de OCV são 0,80, 0,74 e 0,70 V a 600, 700 e 800 °C, respectivamente. O valor da OCV está associado à estrutura da camada do eletrólito, bem como às condições operacionais. Trabalhando nas mesmas condições operacionais, a presença de poros ou rachaduras conectadas no filme eletrolítico, bem como a possibilidade do CGO de se comportar como condutor iônico e eletrônico ao mesmo tempo, podem resultar em valores mais baixos de OCV em comparação com o valor teórico. A partir da *Figura 22*, observa-se também que maiores temperaturas de operação favorecem esses fenômenos, pois com o aumento da temperatura são obtidos valores de OCV mais baixos. Deve ser notado que existe uma relação inversa entre a temperatura e o valor termodinâmico da OCV, porém os decréscimos observados na *Figura 22* superam a previsão teórica. Isso indica que, na operação do sistema há um curto-circuito eletrônico dos eletrodos promovida pelo eletrólito, ou uma pequena passagem do gás combustível pelo eletrólito, embora as microfotografias do MEV mostrem que o eletrólito é bastante denso e compacto.

Figura 22. Curva de polarização e densidade de potência da célula SOFC obtidas em várias temperaturas usando hidrogênio (100 mL/min) como combustível. Ânodo: $Ni_{0,2}Fe_{0,8}$, eletrólito: CGO, cátodo: LSFCO.



A densidade de potência máxima do sistema é 275, 565 e 705 mW.cm^{-2} a 600, 700 e 800 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Estes valores são razoáveis tendo em consideração que a espessura do eletrólito a base de CGO é de 40 μm .

Figura 23 Resistência vs. temperatura



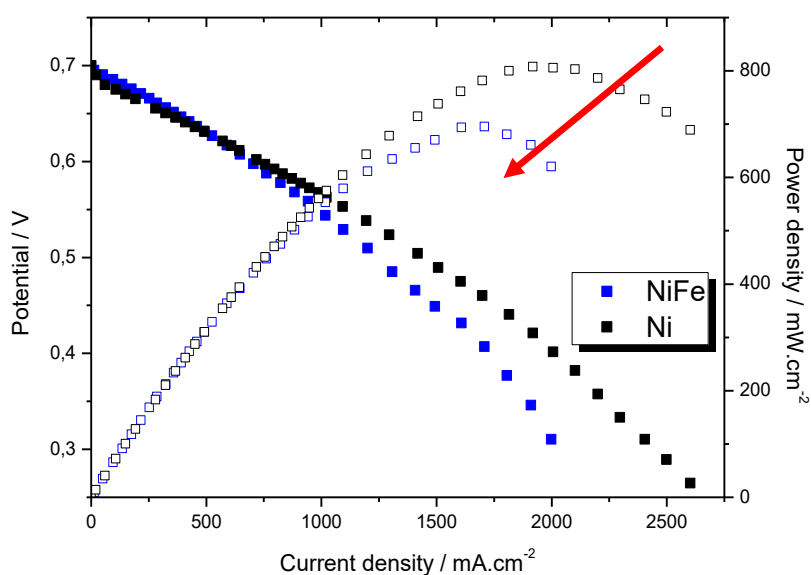
A partir dos diagramas de espectroscopia de impedância (normalizados pela área do cátodo, 0,519 cm^2) obtidos para a célula a combustível em condições de potencial de circuito aberto e a diferentes temperaturas de operação, pode-se calcular o intercepto com o eixo real, valor que corresponde à resistência ôhmica do sistema.

A *Figura 23* mostra a relação entre a temperatura operacional e a resistência ôhmica da SOFC. Observa-se que a resistência diminuiu de 0,345 $\Omega.\text{cm}^{-1}$ a 600 $^{\circ}\text{C}$ para 0,112 $\Omega.\text{cm}^{-1}$ a 800 $^{\circ}\text{C}$. Essa baixa resistência ôhmica sugere que o método selecionado, o método de prensado direto foi eficiente para montar uma célula a combustível com um contato robusto entre todos os componentes da célula a combustível de óxido sólido.

4.6.2 SOFC tendo glicerol como combustível

A *Figura 24* compara as curvas de polarização e de densidade de potência obtidas a 800 °C para a célula SOFC tendo hidrogênio como combustível a um fluxo de 100 mL.min⁻¹, e como catalisadores anódicos o Ni_{0,2}Fe_{0,8} (NiFe). A correspondente curva para a célula com eletrodo de Ni foi incorporada para fins de comparação. Do gráfico pode-se observar que quando o sistema utiliza Ni como catalisador anódico, obtém-se maiores densidades de potência do que quando se utiliza Ni_{0,2}Fe_{0,8}. Os valores máximos de densidade de potência obtidos foram de 815 e 705 mW.cm⁻² para células com Ni e Ni_{0,2}Fe_{0,8}, respectivamente, o que demonstra melhor desempenho do Ni para a promoção da oxidação do hidrogênio.

Figura 24 Curva de polarização a 800 °C utilizando H₂ (100 mL/min) como combustível

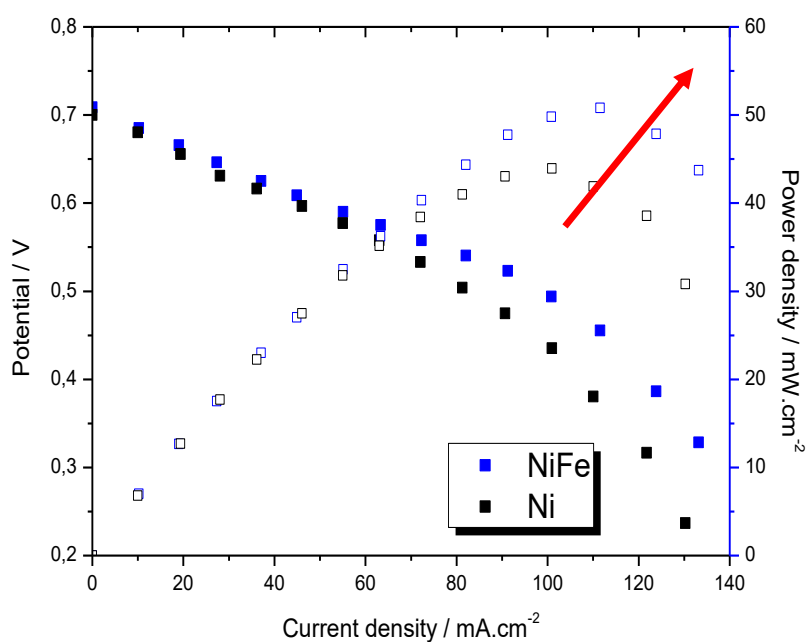


As curvas de polarização e de densidade de potência a 800 °C obtidas utilizando uma solução de glicerol S/C 2 como combustível a um fluxo de 0,5 mL.min⁻¹ são apresentadas na *Figura 25*. Estes resultados evidenciam um maior potencial da célula ou equivalentemente uma maior densidade de potência quando o Ni_{0,2}Fe_{0,8} é utilizado como

catalisador. Os valores máximos de densidade de potência obtidos foram de 52 e 45 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, que são efetivamente muito menores que para as células alimentadas com hidrogênio, porém evidenciam maior atividade do $\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ para a oxidação do glicerol.

Esta observação é coerente à relatada por C.-K. Cho et al. em cujo trabalho observa-se que quando alimentado com hidrogênio, o sistema que tem Ni como catalisador apresenta uma densidade de potência ligeiramente maior, enquanto que para o sistema alimentado com metano, o $\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}$ apresenta maior densidade de potência [63].

Figura 25 Curva de polarização a 800 °C utilizando glicerol (S/C 2), como combustível a um fluxo de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



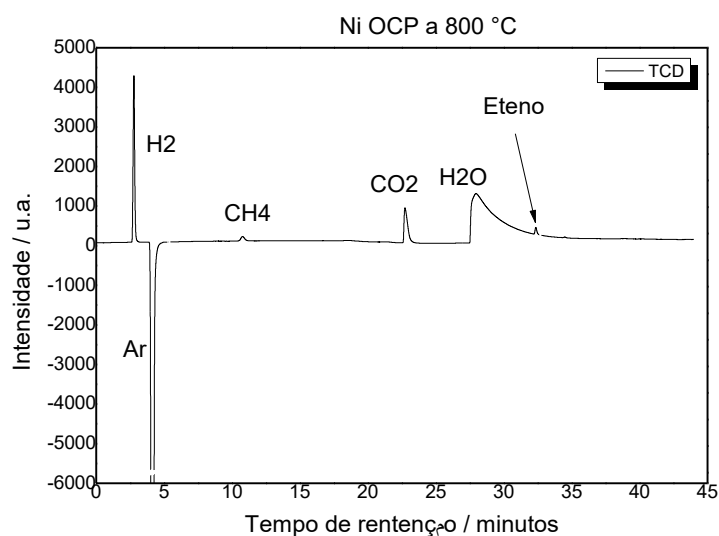
4.7 Identificação e quantificação dos produtos gasosos da reforma/oxidação de glicerol

Foram montadas células a combustível do tipo SOFC utilizando Ni e Ni_{0,2}Fe_{0,8} como catalisadores anódicos para operar com uma solução de glicerol (S/C 2) a um fluxo de 0,2 mL.h⁻¹ como combustível. Um cromatógrafo de gases foi conectado à saída do ânodo da célula unitária com a finalidade de poder identificar e quantificar os produtos gasosos da reforma/oxidação do glicerol em diferentes condições de operação.

4.7.1 Produtos da reforma/oxidação do glicerol

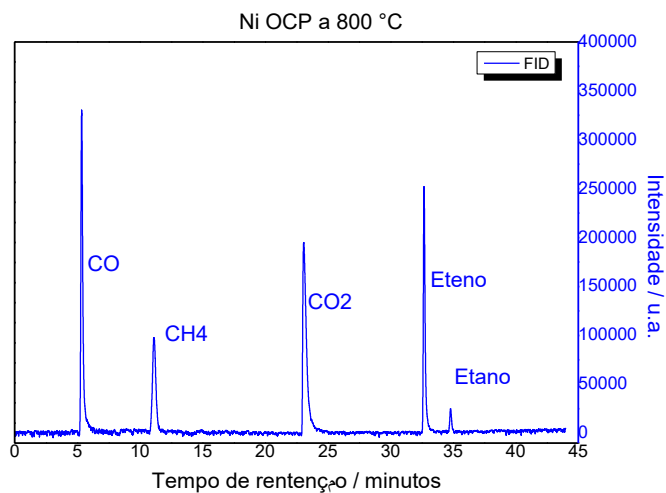
O cromatograma da *Figura 26* foi obtido utilizando um detector de condutividade térmica (TCD). No cromatograma pode-se observar os sinais dos produtos gerados pelo processo de reforma/oxidação do glicerol sobre o catalisador de Ni_{0,2}Fe_{0,8}. Neste cromatograma foram identificados os picos do hidrogênio ($t_R = 2,9$ min), argônio (gás de arrastre) ($t_R = 4,8$ min), metano ($t_R = 11,1$ min), dióxido de carbono ($t_R = 22,8$ min), água ($t_R = 27,8$ min) e eteno ($t_R = 32,4$ min). O argônio tem um sinal no cromatograma devido a que o gás é utilizado como gás de arrastre para poder injetar o vapor da solução de glicerol (S/C 2) dentro da célula a combustível. O detector de condutividade térmica (TCD) só apresenta um sinal intenso, boa sensibilidade, para o hidrogênio, enquanto que para os outros produtos apresenta sinais muito fracos, ou seja, pouca sensibilidade.

Figura 26 Cromatograma obtido por CG na saída de uma célula a combustível de glicerol direto em circuito aberto. Temperatura de operação 800 °C. Detector TCD.



O cromatograma da *Figura 27* foi obtido utilizando um detector por ionização de chama (FID). Nesta configuração foi necessário acoplar ao sistema um metanador com a finalidade de poder transformar o CO e o CO₂ em metano. No cromatograma foram identificados o monóxido de carbono ($t_R = 5,4$ min), metano ($t_R = 11,8$ min), dióxido de carbono ($t_R = 23,4$ min), eteno ($t_R = 33,0$ min) e etano ($t_R = 35,2$ min).

Figura 27 Cromatograma obtido por CG na saída de uma célula a combustível de glicerol direto em circuito aberto. Temperatura de operação 800 °C. Detector FID.



Diferentemente da configuração CG-TCD, a configuração CG-FID apresenta sinais muito mais intensos para os produtos gasosos com 1 carbono e 2 carbonos. Assim, estes produtos foram quantificados utilizando uma curva de calibração na configuração do CG-FID.

4.7.2 Curvas de calibração

Utilizando um cromatógrafo de gases foi feita uma curva de calibração para cada um dos produtos gasosos identificados na saída da célula a combustível de glicerol direto. Tais curvas estão apresentadas no Anexo A. Os parâmetros das retas obtidas por ajustes lineares dos dados experimentais são reunidos na *Tabela 13*.

Tabela 13 Parâmetros analíticos - Curva de calibração

Produto gasoso	Equação da curva de calibração	R ²
H ₂	$Y = 32458,91X - 5662,671$	0,996
CO	$Y = 6,98371 \times 10^6 - 151965$	0,999
CH ₄	$Y = 1,22093 \times 10^7 - 724954$	0,998
CO ₂	$Y = 6,98371 \times 10^6 - 151965$	0,999
Eteno	$Y = 2,30839 \times 10^7 - 1,0190 \times 10^7$	0,997
Etano	$Y = 2,7203 \times 10^7 - 5,2683 \times 10^{-9}$	1,000

4.7.3 Efeito do catalisador no processo de reforma/oxidação do glicerol em diferentes temperaturas.

Nas *Figura 28 e Figura 29* pode-se observar os cromatogramas mostrando os produtos obtidos no processo de reforma catalítica (a célula mantida em circuito aberto) do glicerol a 800 °C utilizando Ni e Ni_{0,2}Fe_{0,8} como catalisador. O principal efeito do Ni_{0,2}Fe_{0,8} como catalisador em relação ao de Ni é o incremento do sinal que corresponde ao hidrogênio e a diminuição do sinal do dióxido de carbono.

Figura 28 Cromatograma dos produtos da reforma do glicerol (célula a circuito aberto) a 800 °C utilizando como detectores o TCD e FID. Ni como catalizador.

$T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

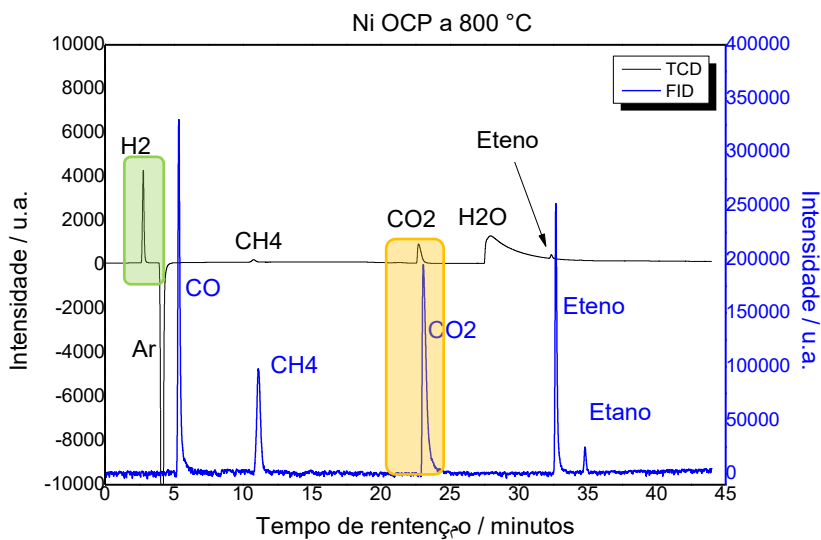
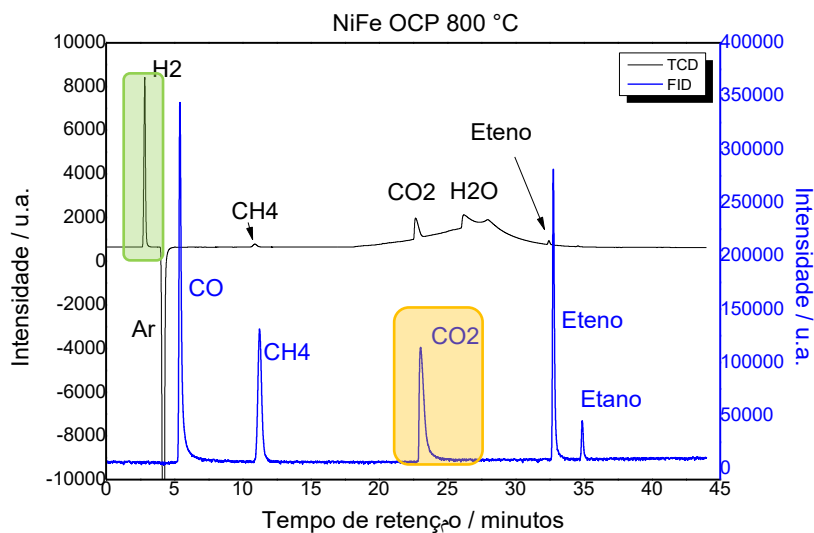


Figura 29 Cromatograma dos produtos da reforma do glicerol (célula a circuito aberto) a 800 °C utilizando como detectores o TCD e FID. NiFe como catalizador.

$T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Já as porcentagens de distribuição dos produtos da reforma do glicerol em ambos os ânodos a uma temperatura operacional de 800 °C são mostradas na *Figura 30*. A partir destes resultados, pode-se confirmar que a seletividade para a produção de hidrogênio é maior no sistema em que o $\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ é o catalisador, mostrando uma seletividade próxima ao 60 %, comparada com o sistema em que o catalisador é o Ni para o qual o valor máximo alcançado foi de aproximadamente 40%. Por outro lado, o sistema em que o catalisador é Ni mostra valores de seletividade para a produção de CO_2 e eteno praticamente o dobro dos valores obtidos no sistema $\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$. Ambos os sistemas mostram pouca seletividade para a produção de etano, menor ao 1%.

Os dados obtidos para a distribuição dos produtos da reforma do glicerol a uma temperatura operacional de 700 °C são mostrados na *Figura 31*. Estes resultados mostram que a seletividade para a produção de hidrogênio no sistema $\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ alcança os 68%, que muito maior que o valor obtido no sistema com o Ni como catalisador, cujo valor foi de 40 %. Também pode-se observar que o sistema em que o catalisador é o Ni mostra valores de seletividade de todos os produtos da reforma do glicerol muito semelhantes aos obtidos por este mesmo sistema a uma temperatura de operação de 800 °C, enquanto que o sistema $\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ apresenta valores de seletividade de metano, CO_2 e eteno menores que os obtidos a 800 °C. Em relação à produção de etano, ambos os sistemas mostram baixa seletividade à produção deste produto a 700 °C, que é menor que 1%.

Finalmente, a *Figura 32* mostra a distribuição dos principais produtos da reforma do glicerol a uma temperatura operacional de 600 °C. Estes resultados mostram que no sistema contendo ânodo de $\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ a seletividade para a produção de hidrogênio corresponde a um valor próximo de 75 %, comparada com todos os outros sistemas. No sistema em que o catalisador é o Ni, nota-se um incremento na seletividade do eteno (que sobe para 24 %) e uma diminuição na seletividade do CO_2 (que diminui para 12 %) isto comparado aos valores apresentados nas *Figura 30* e *Figura 31*. Nesta temperatura de operação, nenhum dos catalisadores levou à produção de etano.

Figura 30 Produtos da reforma do glicerol a 800 °C

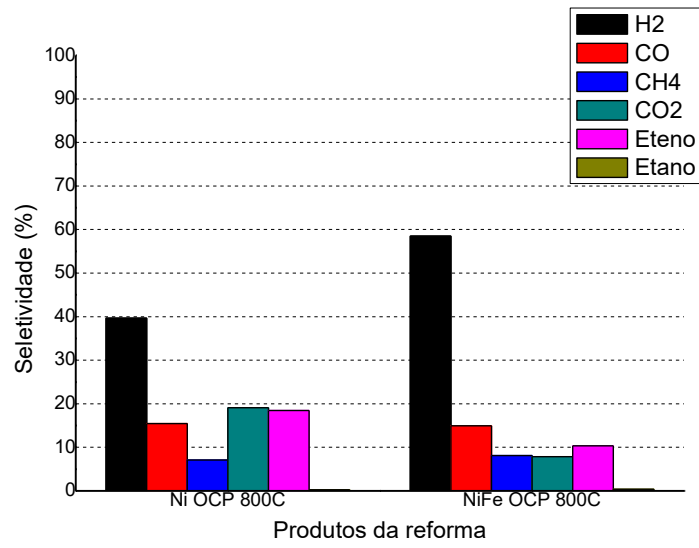


Figura 31 Produtos da reforma do glicerol a 700 °C

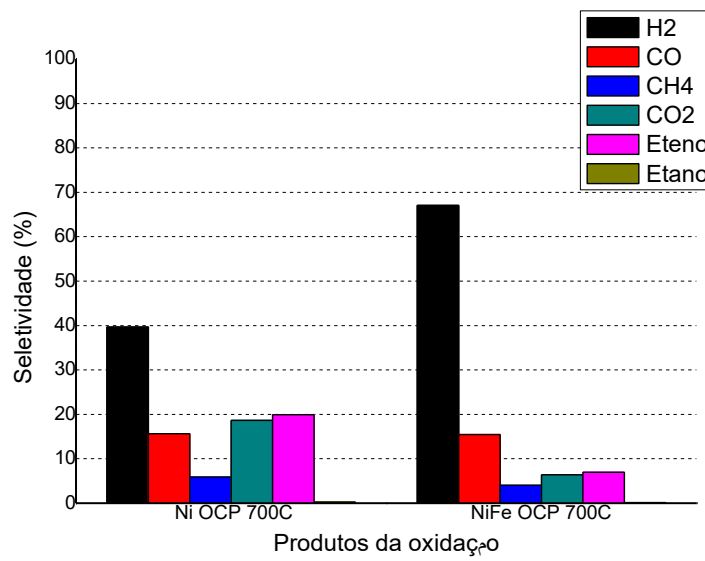
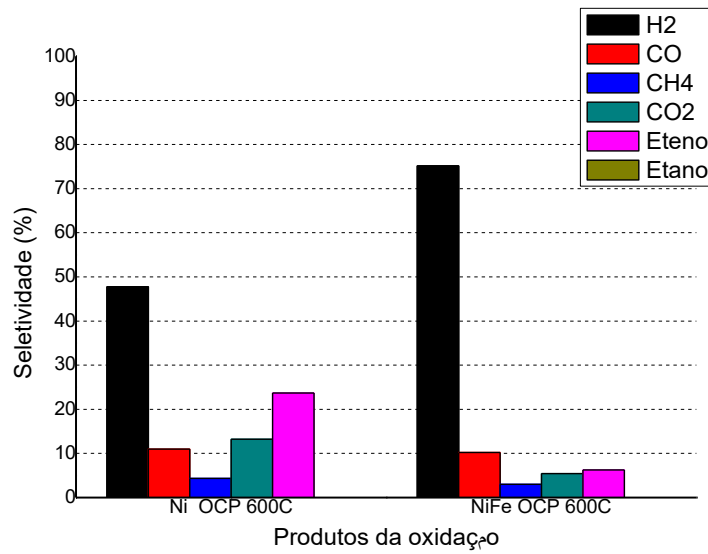
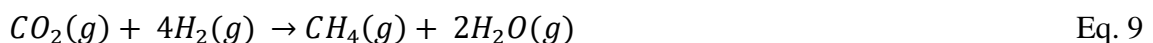
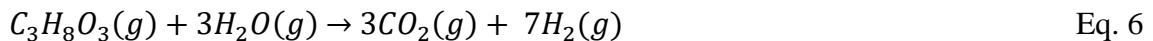
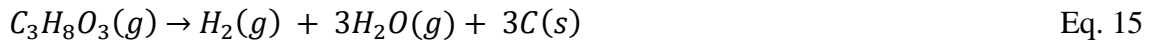


Figura 32 Produtos da reforma do glicerol a 600 °C



Os resultados do processo de reforma do glicerol para o sistema onde foi usado $Ni_{0,2}Fe_{0,8}$ como catalisador mostraram-se muito atraentes devido principalmente a sua maior capacidade para a produção de hidrogênio. O processo de reforma envolve diferentes reações. A Eq. 6 mostra que por cada mol de glicerol pode ser produzido 7 mols de hidrogênio, no entanto, esta reação vai acompanhada de outras reações, reação de metanação (Eq. 9), reação de reforma de metano a seco (Eq. 10), reforma de metano (Eq. 11), e uma serie de reações de formação de carbono (Eq. 12 – Eq. 15) [64]–[66].



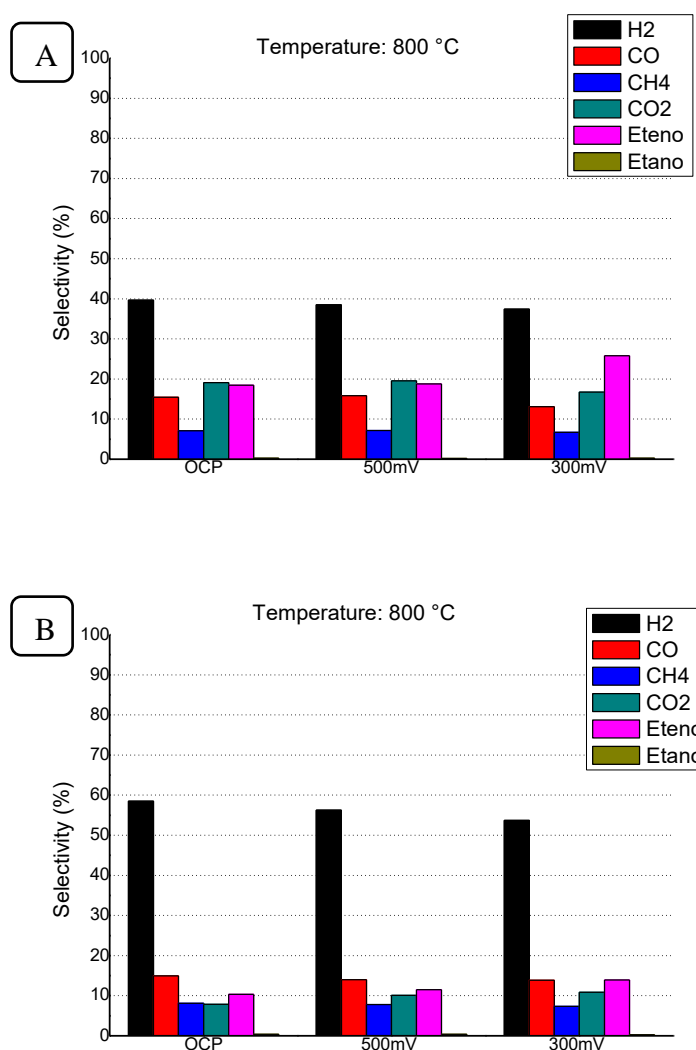


A formação de carbono é um dos principais responsáveis pela desativação do catalisador. C. -K. Cho et al relata que o conteúdo de Fe sobre o catalisador a base de Ni e Fe, ajuda a suprimir a deposição de carbono ao quebrar conjuntos de átomos de Ni os quais são necessários para o crescimento de depósitos de carbono [63].

4.7.4 Efeito do potencial no processo de reforma/oxidação do glicerol a diferentes temperaturas.

Nas *Figura 33, Figura 34 e Figura 35* são apresentados os gráficos de distribuição dos principais produtos gasosos da reforma/oxidação do glicerol sobre o Ni e Ni_{0.2}Fe_{0.8} nos potenciais de circuito aberto, 500 mV e 300 mV, e em três temperaturas de operação, 800 °C, 700 °C e 600 °C, respectivamente.

Figura 33 Produtos da reforma/oxidação do glicerol (S/C 2, 0,2 mL.H⁻¹) num sistema polarizado a 800 °C. A) Ni como catalisador. B) Ni_{0,2}Fe_{0,8} como catalisador.



Os gráficos das Figura 33A e Figura 33B denotam que a seletividade para a produção de hidrogênio é maior no sistema em que o Ni_{0,2}Fe_{0,8} é o catalisador, mostrando uma seletividade superior a 52% em todas as condições operacionais, comparada com o sistema em que o catalisador é o Ni, onde o valor máximo alcançado foi de aproximadamente 40% nas condições operacionais de OCP. Por outro lado, também no caso em que o catalisador é o Ni, os valores das seletividades para a produção de CO₂ e eteno são superiores aos àqueles obtidos no sistema com Ni_{0,2}Fe_{0,8}.

Observa-se também que para ambos os catalisadores (Ni e Ni_{0.2}Fe_{0.8}), quando o sistema passa de uma condição de circuito aberto para um sistema polarizado, as seletividades do hidrogênio e do CO diminuem. No caso do hidrogênio, um sistema mais polarizado implica maior fluxo de corrente e, portanto, maior consumo de hidrogênio produzido no processo de reforma do glicerol. Também pode-se observar que em contraste ao que ocorre com o hidrogênio, a seletividade do eteno é favorecida com o aumento do potencial. No caso do sistema que tem o Ni como catalisador, a seletividade do eteno obtida no OCP foi de 19 %, enquanto que no sistema polarizado a 300 mV foi de 26 %; no caso do Ni_{0.2}Fe_{0.8}, a seletividade do eteno obtida no OCP foi de 10 % enquanto que em um sistema polarizado a 300 mV foi de 14 %. Para o CO₂, pode-se observar que quando passamos de um sistema de circuito aberto para um sistema polarizado, o Ni_{0.2}Fe_{0.8} favorece a produção de CO₂ passando de 6 % para 9 % a 300 mV), enquanto que o Ni desfavorece a formação deste produto, que passa de 19,8 % a 16 % a 300 mV.

Pelos resultados das *Figura 34A e Figura 34B* pode-se observar que a 700 °C há a mesma tendência que a 800 °C em relação às seletividades dos produtos da reforma/oxidação do glicerol. A seletividade para a produção de hidrogênio é maior no sistema em que o Ni_{0.2}Fe_{0.8} é o catalisador que apresenta valores maiores que 60 % em todas as condições operacionais, sendo estas superiores às apresentadas pelo catalisador de Ni, para o qual valor não superou 40 %.

Na temperatura de 600 °C (*Figura 35A e Figura 35B*) os resultados mostram que a tendência de comportamento é mesma daquelas descritas para 800 e 700 °C (*Figura 33 e Figura 34*) no que se refere a todos os produtos analisados, exceto para o eteno. A seletividade é mais alta para a produção de eteno, no caso do catalisador de Ni, no sistema polarizado a 300 mV, ao contrário das outras temperaturas. Para o catalisador de Ni_{0.2}Fe_{0.8} na temperatura de 600 °C observa-se a mais alta seletividade para produção de hidrogênio do que em todas as demais situações, no sistema não polarizado (OCP), que é de 75 %. Nesta temperatura de operação e para os sistemas que tem Ni como catalisador, não houve produção de etano em nenhum dos potenciais, enquanto que para os sistemas com o

catalisador $Ni_{0.2}Fe_{0.8}$ somente foi possível detectar uma pequena porcentagem de etano quando o potencial operacional da célula era de 300 mV.

Figura 34 Produtos da reforma/oxidação do glicerol (S/C 2, $0,2 mL.H^{-1}$) num sistema polarizado a $700\text{ }^{\circ}C$. A) Ni como catalisador. B) $Ni_{0.2}Fe_{0.8}$ como catalisador.

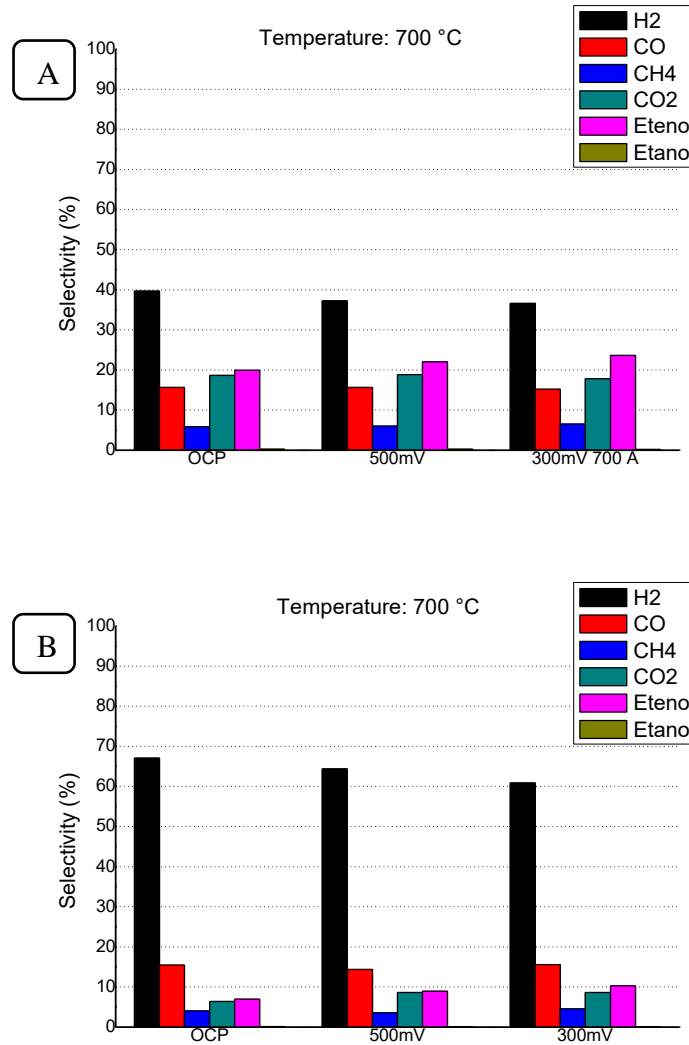
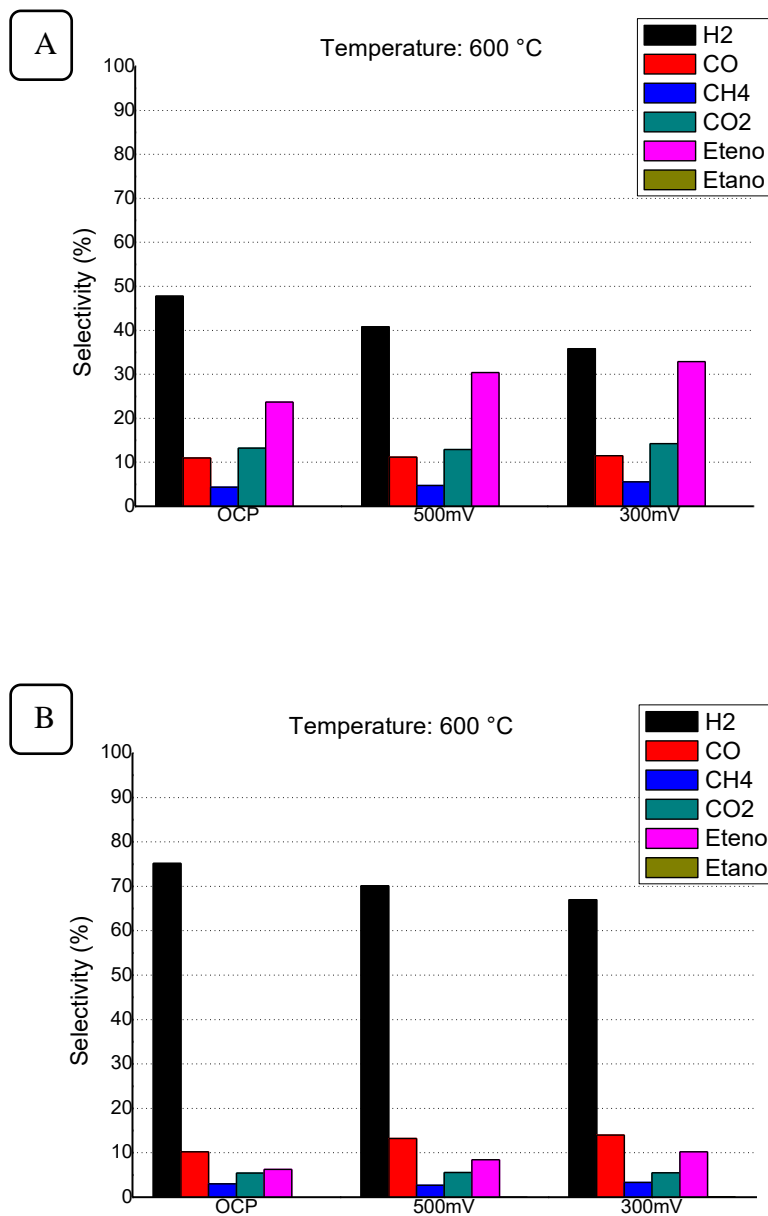


Figura 35 Produtos da oxidação do glicerol num sistema polarizado a 600 °C. A) Ni como catalisador. B) $Ni_{0.2}Fe_{0.8}$ como catalisador.



Os resultados das análises cromatográficas acima apresentados mostram que, assim como no caso dos outros produtos da reforma de glicerol, há um excesso de hidrogênio que é expelido na saída do ânodo, implicando que houve consumo parcial destes reagentes no funcionamento das células SOFC. Isto é válido mesmo para o potencial de 0,3 V, onde o consumo de reagente pela reação anódica seria maior.



É interessante observar que para uma célula a combustível operando com hidrogênio (Eq. 16) a 800 °C e utilizando NiFe como catalisador a um potencial de 0,3 V, a densidade de corrente que circula é de aproximadamente de 2000 mA.cm⁻², conforme mostram os resultados da *Figura 24*, enquanto que quando é injetado glicerol nas mesmas condições de operação a densidade de corrente que circula é de aproximadamente de 130 mA.cm⁻², *Figura 25*. Levando em consideração que a reação de oxidação de hidrogênio é conhecida como muito mais rápida que a oxidação dos demais combustíveis observados na saída do ânodo (CO, CH₄, etano, eteno), seria de se esperar um maior consumo deste gás, que deveria resultar em concentrações residuais desprezíveis nas análises efetuadas. Este fato não foi confirmando pelas análises cromatográficas (*Figura 33*, *Figura 34* e *Figura 35*) significando que os demais gases produzidos na reforma participam efetivamente da reação anódica, certamente também causando envenenamento da superfície catalítica e resultando em muito menores correntes de oxidação do glicerol comparadas ao hidrogênio puro.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho compreende de duas etapas. Na primeira etapa foi sintetizado e caracterizado o catalisador metálico ($\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$), que em seguida foi usado no desenvolvimento de um processo de montagem de uma célula a combustível de óxido sólido utilizando CGO como eletrólito, NiFeO -CGO como ânodo e LSFCO -CGO como cátodo.

- O catalisador metálico $\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ foi desenvolvido pelo método de decomposição de oxalatos em meio aquoso, sendo possível a obtenção de nanopartículas de $\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ de um formato aproximadamente esférico, e com diâmetros na faixa de 40 nm a 150 nm. O difratograma de raio x do catalisador bimetálico mostra que a fase principal é representada pela “trevorita”, uma estrutura cúbica simples (SC). Os resultados de mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios X mostram uma distribuição homogênea de Ni e Fe sobre todo o material catalítico e com uma proporção atômica entre o Ni:Fe de 17:83.
- Pelo método de “prensado direto” foi possível montar uma célula unitária de uma SOFC utilizando CGO como eletrólito. A célula unitária montada teve uma espessura de eletrólito de 40 μm . Com ajuda da microscopia de varredura (MEV) se observou uma estrutura densa, sem presença de porosidade ou canais que permitam o passo dos gases através do eletrólito. O ânodo da célula unitária baseada em uma mistura de Ni-CGO mostrou uma estrutura porosa e com boa estabilidade mecânica, o qual permitiu cumprir a função de suporte da célula.

Na segunda etapa do trabalho foram montadas células a combustível de óxido sólido tendo Ni e $\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ como catalisadores, com o objetivo de estudar o efeito catalítico do catalisador no processo de reforma/oxidação de uma solução de glicerol.

- Nos sistemas onde o hidrogênio é o combustível, o sistema com Ni como catalisador mostrou ser mais eficiente em comparação ao $\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$. Das curvas de polarização e densidade de potência obtidas a 800 °C para a célula SOFC se observou que quando o Ni foi o catalisador, foi obtida uma densidade de potência

de 815 mW.cm^{-2} , um valor maior aos 705 mW.cm^{-2} obtida quando o $\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ foi o catalisador.

- Em relação ao efeito dos catalisadores sobre os sistemas onde o glicerol é o combustível, os resultados para ambos catalisadores mostram uma marcada diferença independentemente da temperatura. Em toda a faixa da temperatura de operação foi obtida uma maior porcentagem de hidrogênio quando o catalisador foi $\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$, com uma porcentagem de 75 % quando a temperatura foi $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Por outro lado, foram obtidas uma maior porcentagem de CO_2 e eteno nas células a combustível onde o Ni foi o catalisador.
- E finalmente, em relação ao efeito do potencial, para sistemas mais polarizados as porcentagens de seletividades do hidrogênio e do CO diminuem tanto para o Ni e o $\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$, em tanto, a porcentagem de seletividade do eteno se incrementa. No caso do CO_2 , o $\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ favorece a produção de CO_2 passando de 6 % (OCP) a 9 % (300 mV), enquanto que o Ni desfavorece a produção do CO_2 passando de 19,8 % (OCP) a 16 % (300 mV)

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] International Energy Agency, “Key world energy statistics 2018 energy statistics,” *Report*, 2018. Disponível em: <https://enerji.mmo.org.tr/wp-content/uploads/2018/11/Key_World_energy-statistics-2018.pdf> Acesso em: 15-Dez.-2019.
- [2] BP Energy Outlook, “BP Energy Outlook 2019 edition The Energy Outlook explores the forces shaping the global energy transition out to 2040 and the key uncertainties surrounding that transition”. 2019. Disponível em: <<https://enerji.mmo.org.tr/wp-content/uploads/2019/12/bp-energy-outlook-2019-2.pdf>> Acesso em: 15-Dez.-2019.
- [3] M. C. V. Borba and N. F. Gaspar, *Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho*. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), 2007.
- [4] A. Bevilacqua, V. Aragão-leoneti, S. Valle, W. Borges, and D. Oliveira, “Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil : Alternatives for the use of unrefined glycerol,” **Renewable Energy**, vol. 45, pp. 138–145, 2012.
- [5] G. N. e B. Agência Nacional do petróleo, “Biodiesel,” 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 20-Sep-2019.
- [6] Conselho Nacional de Política Energética, “o ministério MME publica resolução com aumento gradual da mistura de biodiesel ao diesel para 15%,” 2018. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/>>. Acesso em: 20-Sep-2019.
- [7] Empresa de Pesquisa Energética (EPE), “Análise De Conjuntura Dos Biocombustíveis”, Ministério de Minas e Energia, 2018 Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/>>. Acesso em: 15-Dez-2019.
- [8] Agência Nacional do Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis (ANP), “Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gas natural e biocombustíveis 2019”. Ministério de Minas e Energia, 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 15-Dez-2019.
- [9] H. W. Tan, A. R. A. Aziz, and M. K. Aroua, “Glycerol production and its

- applications as a raw material : A review”. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 27, pp. 118–127, 2013.
- [10] M. Ayoub and A. Z. Abdullah, “Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry”. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 16, no. 5, pp. 2671–2686, 2012.
- [11] R. L. Arechederra, B. L. Treu, and S. D. Minteer, “Development of glycerol/O₂ biofuel cell”. **Journal of Power Sources**, vol. 173, no. 1, pp. 156–161, 2007.
- [12] B. Katryniok *et al.*, “Selective catalytic oxidation of glycerol: Perspectives for high value chemicals”. **Green Chemistry**, vol. 13, no. 8, pp. 1960–1979, 2011.
- [13] J. Kim and D. Lee, “Glycerol steam reforming on supported Ru-based catalysts for hydrogen production for fuel cells”. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 38, pp. 11853-11862, 2013.
- [14] H. M. Villullas, E. A. Ticianelli, and E. R. González, “Células a combustível” **Química Nov. na Esc.**, vol. 15, pp. 28–34, 2002.
- [15] E. A. Ticianelli and E. R. Gonzalez, *Electroquímica: princípios e aplicações*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.
- [16] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 35, pp. 9349 - 9384, 2010.
- [17] G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet, and B. Ameduri, “Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells,” **Progress in Polymer Science**, vol. 36, pp. 1521–1557, 2011.
- [18] P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. F. David, and N. P. Brandon, “Hydrogen and fuel cells : Towards a sustainable energy future”. **Energy Policy**, vol. 36, pp. 4356 - 4362, 2008.
- [19] S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, and C. Munnings, “A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology”. **Progress in Energy and Combustion Science**, vol. 38, pp. 360–399, 2012.

- [20] O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, “An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications”. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 32, pp. 810–853, 2014.
- [21] H. Ye, J. Huang, J. J. Xu, N. K. A. C. Kodiweera, J. R. P. Jayakody, and S. G. Greenbaum, “New membranes based on ionic liquids for PEM fuel cells at elevated temperatures”. **Journal of Power Sources**, vol. 178, no. 2, pp. 651–660, 2008.
- [22] J. T. W. Wang and S. L. C. Hsu, “Enhanced high-temperature polymer electrolyte membrane for fuel cells based on polybenzimidazole and ionic liquids”. **Electrochimica Acta**, vol. 56, pp. 2842 – 2846, 2011.
- [23] Z. Zhang, L. Xin, and W. Li, “Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane-direct glycerol fuel cell (AEM-DGFC)”. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 37, pp. 9393–9401, 2012.
- [24] Z. Zhang, L. Xin, and W. Li, “Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals,” **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 119–120, pp. 40–48, 2012.
- [25] A. Chandan *et al.*, “High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)-A review,” **Journal of Power Sources**, vol. 231, pp. 264–278, 2013.
- [26] S. S. Araya *et al.*, “A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells”. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 41, pp. 21310–21344, 2016.
- [27] S. Galbiati, A. Baricci, A. Casalegno, and R. Marchesi, “Experimental study of water transport in a polybenzimidazole-based high temperature PEMFC”. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 37, pp. 2462–2469, 2012.
- [28] H. Su, S. Pasupathi, B. Bladergroen, V. Linkov, and B. G. Pollet, “Optimization of gas diffusion electrode for polybenzimidazole-based high temperature proton exchange membrane fuel cell: Evaluation of polymer binders in catalyst layer”. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 38, pp. 11370–11378, 2013.

- [29] F. Zhou, S. J. Andreasen, S. K. Kær, and J. O. Park, “Experimental investigation of carbon monoxide poisoning effect on a PBI/H₃PO₄ high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell: Influence of anode humidification and carbon dioxide”. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 40, pp. 14932–14941, 2015.
- [30] W. V Barrientos, “**Estudo dos parâmetros operacionais de uma célula a combustível de glicerol direto utilizando uma membrana de polibencimidazol impregnada com ácido fosfórico (PBI/H₃PO₄) ou 1-hexil-3-metilimidazol trifluorrometanosulfonato (PBI/HMI-Tf)**”, 2015, Tese (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos - Universidad de São Paulo.
- [31] Diniz da Nóbrega, S., “**Fabricação e testes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto usando camada catalítica**”, 2013, Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo.
- [32] N. Q. Minh, “Ceramic Fuel Cells”. **Journal American Ceramic Society**, vol. 76, no. 3, pp. 563–588, 1993.
- [33] León Aguilar Arias, J., “**CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO PLANARES : PROCESSAMENTO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO USANDO ÁLCOOL COMO COMBUSTÍVEL**”, 2012, Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) -Universidade Federal de Santa Catarina.
- [34] S. C. Singhal, “Advances in solid oxide fuel cell technology”. **Solid State Ionics**, vol. 135, no. 1–4, pp. 305–313, 2000.
- [35] Cajas Daza, P. Cristina, “**Síntesis e Análise Microestrutural de Eletrólitos Baseados em Céra com Composição Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9} (x = 0,00; 0,01; 0,03 e 0,05) para Aplicações em Células a Combustível**”. 2017, Tese (Doutorado em Ciências Mecânicas) - Universidade de Brasília.
- [36] J. Liu and S. A. Barnett, “Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas”. **Solid State Ionics**, vol. 158, no. 1–2, pp. 11–16, 2003.
- [37] Z. Zhan and S. A. Barnett, “Solid oxide fuel cells operated by internal partial oxidation reforming of iso-octane”. **Journal of Power Sources**, vol. 155, no. 2,

- pp. 353–357, 2006.
- [38] V. De Marco, A. Iannaci, M. Lo Faro, and V. M. Sglavo, “Influence of Copper-based Anode Composition on Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Performance”. **Fuel Cells**, no. 5, pp. 708–715, 2017.
- [39] M. Lo Faro, R. M. R. G. G. A. Saglietti, and S. C. Z. S. Trocino, “Investigation of Ni-based alloy / CGO electro-catalysts as protective layer for a solid oxide fuel cell anode fed with ethanol”. **Journal of Applied Electrochemistry**, vol. 45, pp. 647–656, 2015.
- [40] M. Lo Faro *et al.*, “Nickel-Copper/Gadolinium-Doped Ceria (CGO) Composite Electrocatalyst as a Protective Layer for a Solid-Oxide Fuel Cell Anode Fed with Ethanol”. **ChemElectroChem**, vol. 1, no. 8, pp. 1395–1402, 2014.
- [41] De Pádua Lima Fernandes, A., “**Desenvolvimento e caracterização eletroquímica de pilha a combustível de óxido sólido**”, 2016, Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Universidade Federal de Minas Gerais.
- [42] Da Silva Souza, G., “**Catalisadores bimetálicos para reforma a seco de metano e anodos de células a combustível de óxido sólido**”. 2018. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Paraíba.
- [43] Fuel cell Materials, “Fuel cells materials” 2020. Disponível em: <<http://www.fuelcellmaterials.com>>. Acesso em: 20-May-2020.
- [44] S. J. Skinner and J. A. Kilner, “Oxygen Ion Conductors”. **Materials Today.**, vol. 6, no. 3, pp. 30–37, 2003.
- [45] R. M. D. Z. de Florio, F.C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, “Materiais cerâmicos para células a combustível de óxido sólido,” **Ceramic Material for fuel cells**, vol. 50, pp. 275–290, 2004.
- [46] R. S. Amado, L. F. B. Malta, F. M. S. Garrido, and M. E. Medeiros, “Pilhas a combustível de óxido sólido: Materiais, componentes e configurações”, **Química Nova**, vol. 30, no. 1, pp. 189–197, 2007.
- [47] Xinge Zhang, “**Influence of Architecture , Materials , and Processing on Low Temperature Solid Oxide Fuel Cell (LT-SOFC) Performance**”. 2009. Tese

(Doutorado em Engenharia Mecânica) - The University of British Columbia.

- [48] N. Horiuchi, Y. Tsuchiya, K. Nozaki, M. Nakamura, A. Nagai, and K. Yamashita, “Thermally stimulated depolarization current measurements in cubic and tetragonal yttria-stabilized zirconia”. **Solid State Ionics**, vol. 262, pp. 500–503, 2014.
- [49] R. K ngas, F. Bidrawn, E. Mahmoud, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, “Evidence of surface-reaction rate limitations in SOFC composite cathodes.” **Solid State Ionics**, vol. 225, pp. 146–150, 2012.
- [50] T. Kenjo and M. Nishiya, “LaMnO₃ air cathodes containing ZrO₂ electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells”. **Solid State Ionics**, vol. 57, no. 3–4, pp. 295–302, 1992.
- [51] M. C. Brant and L. Dessemond, “Electrical degradation of LSM-YSZ interfaces”. **Solid State Ionics**, vol. 138, no. 1–2, pp. 1–17, 2000.
- [52] C. Sun, R. Hui, and J. Roller, “Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review”. **Journal of Solid State Electrochemistry**, vol. 14, no. 7, pp. 1125–1144, 2010.
- [53] C. J. Fu, S. H. Chan, X. M. Ge, Q. L. Liu, and G. Pasciak, “A promising Ni e Fe bimetallic anode for intermediate- temperature SOFC based on Gd-doped ceria electrolyte”. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 36, pp. 13727–13734, 2011.
- [54] T. Ishihara and H. Zhong, “Effects of Fe addition on the surface reaction of the anode of intermediate temperature solid oxide fuel cells”. **Scripta Materialia**, vol. 65, no. 2, pp. 108–111, 2011.
- [55] N. Xu, M. Chen, and M. Han, “Oxidation behavior of a Ni-Fe support in SOFC anode atmosphere”. **Journal of Alloys and compounds**, vol. 765, pp. 757–763, 2018.
- [56] C. Xia and M. Liu, “Low-temperature SOFCs based on Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} fabricated by dry pressing”. **Solid State Ionics**, vol. 144, no. 3–4, pp. 249–255, 2001.

- [57] C. Ding, H. Lin, K. Sato, and T. Hashida, “A simple, rapid spray method for preparing anode-supported solid oxide fuel cells with GDC electrolyte thin films”. **Journal of Membrane Science**, vol. 350, no. 1–2, pp. 1–4, 2010.
- [58] A. U. Chavan *et al.*, “Effect of variation of NiO on properties of NiO/GDC (gadolinium doped ceria) nano-composites”. **Ceramics International**, vol. 38, no. 4, pp. 3191–3196, 2012.
- [59] L. D. Y. W, “Study on agglomeration and densification behavior of Gadolinium-Doped Ceria Ceramics,” **Journal of rare earths**, vol. 25, pp. 163–167, 2007.
- [60] J. S. J. Hargreaves, “Powder X-ray diffraction and heterogeneous catalysis”. **Crystallography Reviews.**, vol. 11, no. 1, pp. 21–34, 2005.
- [61] J. S. J. Hargreaves, “Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts”. **Catalysis. Structure and Reactivity**, vol. 2, no. 1–4, pp. 33–37, 2016.
- [62] M. Lo Faro *et al.*, “Enhanced production of methane through the use of a catalytic Ni–Fe pre-layer in a solid oxide co-electrolyser,” **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 45, no. 8, pp. 5134–5142, 2020.
- [63] C. Cho, B. Choi, and K. Lee, “Electrochemical performance of Ni_{1-x}Fe_x-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} cermet anodes for solid oxide fuel cells using hydrocarbon fuel”. **Ceramics International**, vol. 39, no. 1, pp. 389–394, 2013.
- [64] K. N. Papageridis *et al.*, “Comparative study of Ni , Co , Cu supported on γ - alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction”. **Fuel Processing Technology**, vol. 152, pp. 156–175, 2016.
- [65] M. Lo Faro, M. Minutoli, G. Monforte, V. Antonucci, and A. S. Aricò, “Glycerol oxidation in solid oxide fuel cells based on a Ni-perovskite electrocatalyst,” **Biomass and Bioenergy**, vol. 35, no. 3, pp. 1075–1084, 2011.
- [66] F. Pompeo, G. Santori, and N. N. Nichio, “Hydrogen and / or syngas from steam reforming of glycerol . Study of platinum catalysts”. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 35, pp. 8912–8920, 2010.

7 ANEXO A

A continuação se mostra as curvas de calibração feitas para os diferentes gases, produtos da oxidação do glicerol. Cada gráfico tem os parâmetros “a” e “b” que definem a curva de calibração, assim como também o coeficiente de determinação “r²”.

A equação da curva de calibração é

$$Y = a + b.X$$

Onde:

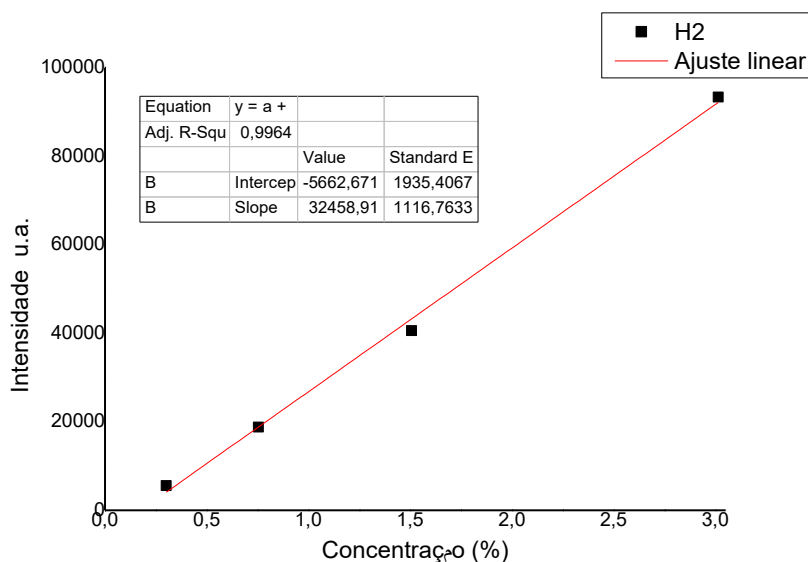
Y: Variável dependente, intensidade do analito (u.a)

X: Variável independente, concentração do analito (%)

a: Coeficiente linear ou ponto de intersecção com o eixo “y”

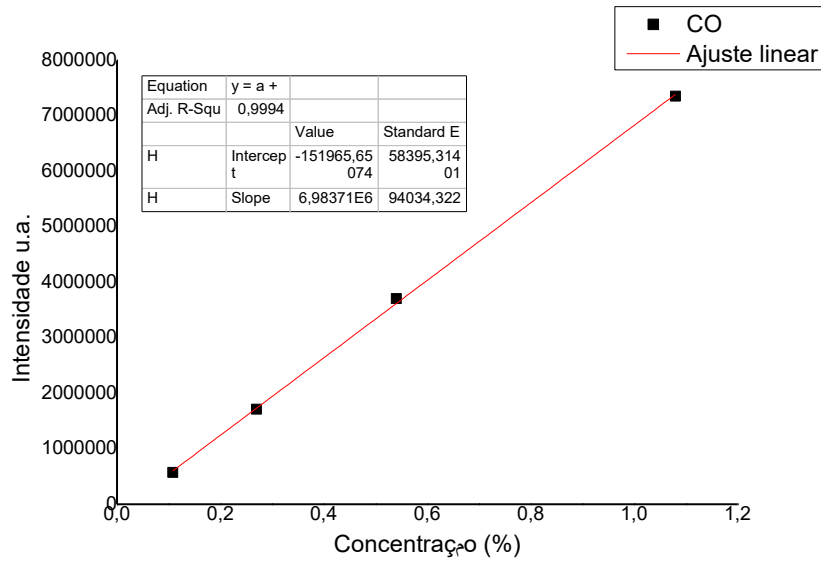
b: Coeficiente angular da reta.

Figura 36 Curva de calibração para o Hidrogênio. Detector: TCD.



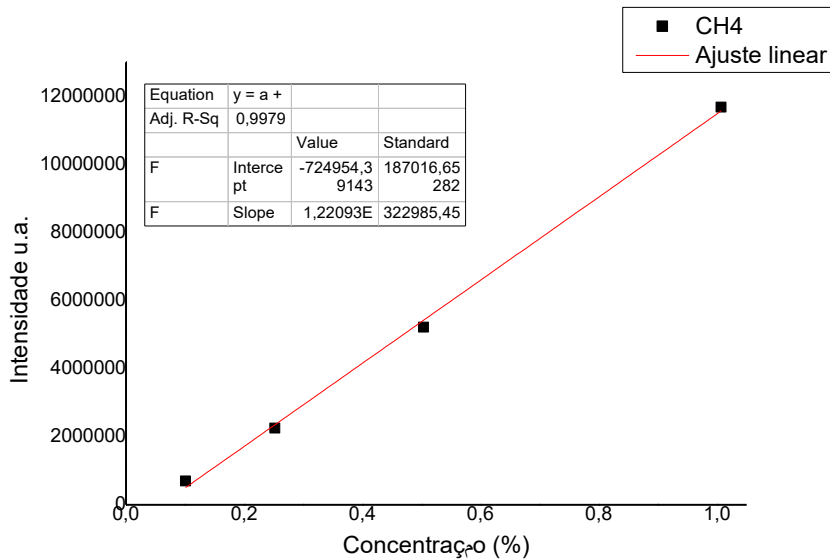
Equação	R ²
Y = -5662,671 + 32458,91 X	0,9964

Figura 37 Curva de calibração para o Monóxido de carbono. Detector: FID



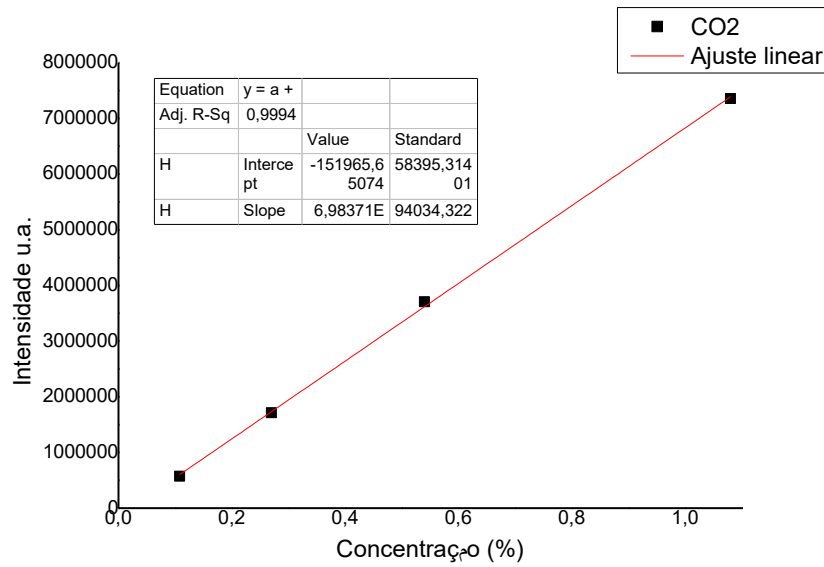
Equação	R ²
$Y = -151965,6507 + 6,98371 \times 10^6 X$	0,9994

Figura 38 Curva de calibração para o Metano. Detector: FID



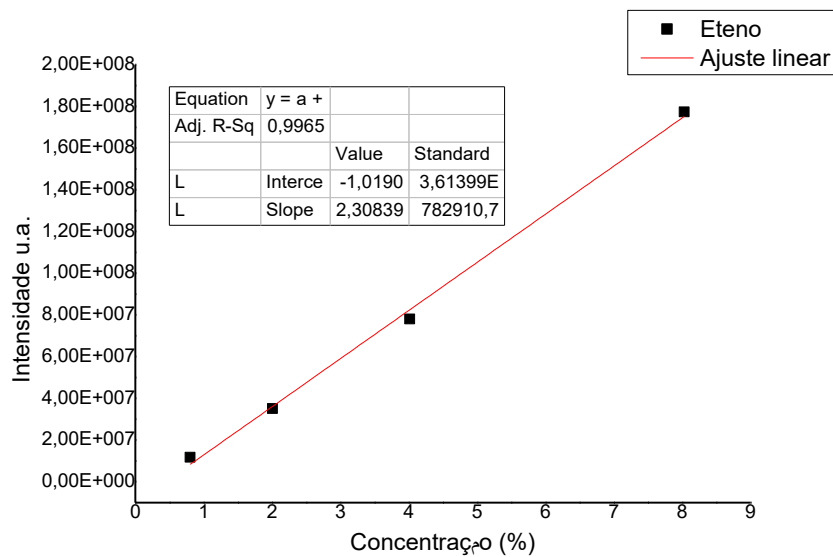
Equação	R ²
$Y = -724954,391 + 1,22093 \times 10^7 X$	0,9979

Figura 39 Curva de calibração para o Dióxido de carbono. Detector: FID



Equação	R ²
$Y = -151965,6507 + 6,9837 \times 10^6 X$	0,9994

Figura 40 Curva de calibração para o Eteno. Detector: FID



Equação	R ²
$Y = -1,01906 \times 10^7 + 2,30839 \times 10^7 X$	0,9965

Figura 41 Curva de calibração para o Etano. Detector: FID

