AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$ PARA PREPARAÇÃO DE CAMADA FUNCIONAL DO ELETRODO CATÓDICO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO IT-SOFC

MARIANA LIMA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:

Profa. Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo

São Paulo

2017

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$ PARA PREPARAÇÃO DE
CAMADA FUNCIONAL DO ELETRODO CATÓDICO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
DO TIPO IT-SOFC**

MARIANA LIMA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo**

**São Paulo
2017**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais David e Janete, meus heróis. Obrigada pelo exemplo de vida, princípios, dedicação à família, amor incondicional, segurança, incentivos, e por sempre me lembrar que sou capaz, tudo que faço é por vocês. Muito obrigada!

Aos meus irmãos Demetrius e Mateus por todo amor e ensinamentos, com vocês eu aprendi a lidar com as diferenças, críticas e a sempre buscar o meu melhor.

As minhas afilhadas Rafaela e Luiza, por me apresentar o amor mais puro e a real definição da palavra ESPERANÇA.

Ao meu companheiro da última década, Rafael Hortega, por seu amor, companheirismo, paciência, por sempre caminhar ao meu lado e acreditar.

A minha orientadora Prof. Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo, por sua confiança no meu trabalho, dedicação e apoio acadêmico imensurável.

Aos técnicos de laboratório que me ajudaram, me inspiraram durante todo o mestrado, Marco, Edson e Francisco.

Aos professores do IPEN que me ajudaram durante todos o mestrado, Dr. Nelson Batista de Lima, Dr. Valter Ussui, Dr. Walter Kenji Yoshito, Dr. Hidetoshi Takiishi.

Ao meu amigo e companheiro de todo mestrado e hoje na vida, Jeferson Matsui, sem seu apoio, ensinamentos, paciência, dedicação, incentivos, e por nunca me deixar abalar. Obrigado e tem muito mais por vir!

A todos os meus amigos queridos do IPEN –USP, Gleicy, Renê, Melissa, Rafael Gitti, Tatiana, Jorge, Talita, Aline, Fernando, Caroline, Bruna, Joseilton André, Lucas e Patricia que sempre me animam e me mostram que o mundo é feito de muito trabalho, bom humor e afeto. Pelo carinho, conversas, risadas, ajudas, caronas e conselhos, vocês foram fundamentais.

Aos meus amigos da vida, por aceitarem minha ausência e por acreditarem no meu sonho. Obrigado pelo apoio.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN USP aos seus funcionários e colaboradores pela oportunidade de estágio e desenvolvimentos do trabalho.

A universidade de São Paulo – USP, pela oportunidade de obtenção de título de Mestre em ciências, na melhor e maior universidade do Brasil.

Aos funcionários e colegas do IPEN e USP, que de muitas maneiras contribuíram para a realização desse trabalho

A todos os meus professores e colegas do ensino fundamental no EMPG. Pracinhas da F.E.B, do ensino médio E.E. Professor Alberto Conte, Objetivo-pré-vestibular e ensino superior no Centro Universitário SENAC e Universidade do Algarve - Portugal, e no mestrado Universidade de São Paulo – USP e Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, que de alguma maneira me incentivaram, disponibilizaram conhecimento e mudaram minha vida.

Aos meus Familiares, tias, tios, primos e primas (que são muitos) por estarem sempre por perto.

Aos meus alunos queridos e colegas do Cursinho Popular Carolina de Jesus – Capão Redondo, por me apresentarem um ideal de vida, no qual eu descobri uma outra paixão, que é compartilhar conhecimento, minha esperança se renova com vocês. Meu sonho que todos tenhamos acesso a uma educação de qualidade.

Ao Cnpq pelo fomento do projeto.

Agradeço a todos que de alguma forma ajudaram para a realização desse trabalho. Meu Muito Obrigada!

“Lutar pela igualdade sempre que as diferenças nos discriminem, lutar pelas diferenças sempre que a igualdade nos descaracterize”

Boaventura de Souza Santos

“Ninguém nasce feito, é experimentando-nos no mundo que nós nos fazemos”

Paulo Freire

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$ PARA PREPARAÇÃO DE CAMADA FUNCIONAL DO ELETRODO CATÓDICO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO IT-SOFC

Mariana Lima

A demanda mundial por energia elétrica é uma tendência crescente, desta maneira há necessidade de diversificar e buscar por novas matrizes energéticas. Insere-se neste contexto, as células a combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells - IT-SOFC), que converte diretamente a energia de reações químicas em água e em energia elétrica e também em energia térmica (calor). As células a combustível do tipo IT-SOFC por utilizarem materiais cerâmicos em sua concepção, são capazes de suportarem temperaturas até 800°C e sem perderem suas propriedades físicas, químicas, elétricas e microestruturais. O presente trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização do material particulado de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$ – BSCF e de amostras cerâmicas (variando os valores de x iguais a 0,4; e 0,6), visando sua utilização para fabricação de componente catódico de IT-SOFC. O particulado de BSCF foi obtido por meio do método de complexação por EDTA – Citratos, que consiste nas reações de estado sólido e reações em fase líquida. A caracterização do material particulado BSCF e amostras cerâmicas foram realizada por difração de raios X (DRX), Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), Análise Química por Fluorescência de raios X (identificação dos elementos constituintes na composição), Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (observação de morfologia e do tipo de aglomeração das partículas), e Picnometria por Gás Hélio (medidas de densidade real) e BET. Os resultados da caracterização dos particulados para a confecção do material catódico do BSCF apresentaram adequados para fabricação de componente catódico de IT-SOFC. A rota de síntese se mostrou bastante viável e adequada para formar a estrutura cristalina perovskita cubica desejada, além da estequiometria final muito próxima da calculada. Em relação a densidade aparente do corpo cerâmico $x = 0,4$ foi o que apresentou menor valor, importante para um material catódico, já que menor densidade aparente, maior a quantidade de poros, no qual $x=0,4$ obteve 21,74% de porosidade, valor ideal para a passagem do fluxo de gás considerado pela literatura. Em relação a condutividade elétrica dos corpos cerâmicos BSCF 64 apresentou valor de $11,212 \text{ S.cm}^{-1}$ na temperatura de 392°C, maior que BSCF 46 que foi de $9,041 \text{ S.cm}^{-1}$. Embora não seja apenas esses valores responsáveis pelas propriedades de um bom condutor elétrico que, já que as três amostras mostraram um ótimo comportamento ôhmico, adequado para a utilização em Cac do tipo IT- SOFC. Por fim, a partir de todos os estudos e ensaios realizados neste trabalho, fica evidente que o óxido misto $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$, $x= 0,4$, obtém as propriedades adequadas para serem utilizados como material catódico de célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária.

Palavras chaves: Células a combustível, Cerâmico, BSCF, IT-SOFC, Energia.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$ FOR FUNCTIONAL PREPARATION LAYER ELECTRODE OF CATHODIC FUEL CELL IT – SOFC TYPE.

ABSTRACT

The global demand for energy is a growing and irreversible tendency. Therefore, there is a need to diversify and search for new energetic matrixes. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells - IT-SOFC are part of this context, which converts chemical energy directly in to water, electric energy and thermal energy (heat). IT-SOFC uses ceramic materials in their design, and as a result they are able to operate in temperatures up to 1073K (800°C) without losing their physical, chemical, electrical and microstructural properties. This present work aims the synthesis and characterization of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$ – BSCF particulate matter and ceramic sample ($x= 0.4$ and 0.6), aiming their use for manufacturing IT-SOFC cathode components. The BSCF particulate was obtained through the complexation method with EDTA - citrates. The characterization of the BSFC particulate and ceramic samples have been given by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence chemical analysis (identification of the components in the composition), Secondary Electron Microscopy - SEM (observation of morphology and type of agglomeration of the particles) and helium gas pycnometry (real density measurements). The results of the characterization of particulates used in the production of BSCF cathodes are appropriate for manufacturing IT-SOFC components. . In relation to the apparent density of the ceramic BSCF 46 was the one that presented the smallest value, important for a cathodic material since lower bulk density (where $x = 0.4$) obtained 21.74% porosity, an ideal value for the flow of gas considered in the literature. Regarding the electrical conductivity of the ceramic bodies, the value of BSCF 64 was the most adequate, overcoming $11,212 \text{ S.cm}^{-1}$ at a temperature of 570°C. Although it is not only these values responsible for the properties of a good electric conductor since the three samples presented an optimum ohmic behavior, suitable for use in Cac of type IT-SOFC. Finally, from all the studies and tests carried out in this work, it is evident that the mixed oxide $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$, $x = 0.4$ obtain the necessary properties to be used as intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode material.

Key words: fuel cells, ceramic, BSCF, IT-SOFC, energy.

SUMÁRIO

	Páginas
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. Objetivo Geral	5
2.2. Objetivos Específicos.....	5
3. REVISÃO DE LITERATURA	6
3.1. Matrizes energéticas no mundo e suas perspectivas	6
3.2. Matrizes energéticas no Brasil	8
3.3. Conceito de Células a Combustível e panorama histórico	12
3.3.1. Materiais componentes das células a combustível.....	13
3.3.2. Aplicabilidade das células a combustível	18
3.4. Célula a combustível de óxido solido (SOFC)	20
3.4.1. Componentes da SOFC	21
3.4.2. Ânodo	22
3.4.3. Cátodo.....	23
3.4.4. Eletrólito	24
3.4.5. Interconectores	25
3.5. Célula a combustível de óxido solido de temperatura intermediária – IT SOFC.....	25
3.6. O Hidrogênio	28
3.7. Cátodo de BSCF.....	30
3.7.1. Processo de síntese BSCF	32
3.7.2. Estrutura cristalina peroviskita	33

3.7.3.	Calcinação	34
3.7.4.	Sinterização	34
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1.	Matérias Primas	38
4.2.	Procedimento Experimental.....	38
4.2.1.	Síntese de particulados	39
4.2.2.	Processamento cerâmico.....	43
4.2.3.	Caracterização dos Particulados	44
4.2.4.	Caracterização das Cerâmicas	45
4.3.	Técnicas de Caracterização	45
4.3.1.	Análise termogravimétrica (ATG).....	46
4.3.2.	Análise térmica diferencial – ATD	46
4.3.3.	Difração de raios X (DRX).....	47
4.3.4.	Método Rietveld	49
4.3.5.	Espectrometria de Fluorescência de raios X por energia dispersiva – FRX 49	
4.3.6.	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	50
4.3.7.	Picnometria de gás Hélio	50
4.3.8.	Área de superfície específica pelo método B.E.T	51
4.3.9.	Análise de Distribuição granulométrica – CILAS.....	52
4.3.10.	Determinação de Carbono e enxofre	53
4.3.11.	Densidades da cerâmica	54
4.3.12.	Densidade geométrica	54

4.3.13.	Densidade Aparente	55
4.3.14.	Porosidade	56
4.3.15.	Condutividade elétrica e Resistividade elétrica (Método de 4 pontas de prova)	57
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1.	Caracterização dos particulados de BSCF	60
5.1.1.	Análise Termogravimétrica - ATG e Análise Térmica Diferencial - ATD (identificação dos compostos voláteis da reação)	60
5.1.2.	Densidades, área superficial específica e diâmetro médio das partículas	63
5.1.3.	Fluorescência de raios X	64
5.1.4.	Difração de Raios X	66
5.1.5.	Carbono Residual	67
5.1.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	68
5.1.7.	Distribuição granulométrica (Cilas)	69
5.2.	Caracterização da Pastilha de BSCF	70
5.2.1.	Medidas de Densidade (determinação das densidades pelo princípio de Arquimedes)	70
5.2.1.2.	Densidade aparente	71
5.2.2.	Porosidade	72
5.2.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
5.2.4.	Análise por Difração de raios X - DRX (Identificação da estrutura cristalina da cerâmica)	75
5.2.4.1.	Método de Rietveld	76
5.2.5.	Dilatometria (determinação dos coeficientes de expansão térmica)	78

5.3. Análise de condutividade e resistividade elétrica	80
6. CONCLUSÕES.....	85
ANEXO 87	
REFERÊNCIAS	89

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Nomenclatura, temperatura de operação e aplicações das células a combustível. Fonte: FLORIO (2004); BARNETT (1992).	17
TABELA 2: Resultados de densidade, área superficial específica e diâmetro médio das partículas de BSCF 46 e BSCF 64, calcinados a 900°C.	63
TABELA 3: Composição química de BSCF	65
TABELA 4: Teor de carbono residual das amostras BSCF 46 e BSCF 64, calcinadas a 900°C por 5h.....	67
TABELA 5: Densidade geométrica das amostras BSCF 46 e BSCF 64	71
TABELA 6: Densidade aparente das amostras BSCF 46 e BSCF 64.	72
TABELA 7: Porosidade da pastilha cerâmica sintetizada a 1000°C por 1h.	72
TABELA 8: Porosidade da pastilha cerâmica sinterizada a 1000°C por 1h.	75

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Aneel, 2017 (Fonte: Agência nacional de energia elétrica e adaptado).	9
FIGURA 2: Célula Unitária de uma célula a combustível (KHOLWAD, 2005).	13
FIGURA 3: Representação de funcionamento de uma célula a combustível do tipo SOFC (HOFFMAN, 2005).	14
FIGURA 4: Conjunto de Células a Combustível (“Stack” ou “Pilha”). Retirado de http://www.electrocell.com.br/oqueeacc_pt.htm . Acesso em: 05/08/2014.	16
FIGURA 5: Representação da estrutura cristalina perovskita cúbica (BONTURIM, 2012)	34
FIGURA 6: Representação dos estágios de sinterização. (VARGAS, 2007 apud RICHARSON, 1992).	36
FIGURA 7: Fluxograma simplificado das etapas experimentais.	37
FIGURA 8: Sais de nitratos (NO_3); $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e agentes complexantes EDTA.	39
FIGURA 9: Fluxograma do processo de síntese via método citratos – EDTA para obtenção de particulados de BSCF.....	40
FIGURA 10: Fotografia representativa da solução viscosa em rotação, após a correção do pH.	41
FIGURA 11: Solução precursora e Esponja (Puff) pós tratamento térmico.	42
FIGURA 12: Fotografia do moinho de alta energia e gral e pistilo de ágata com material particulado finalizado.	42
FIGURA 13: Fluxograma do processo de conformação e sinterização das amostras de BSCF.	43

FIGURA 14: Fotografia da Pastilha Sinterizada.....	44
FIGURA 15: Balança marca SHIMADZU e modelo AX200.	56
FIGURA 16: Foto do equipamento de medida de resistividade pelo método de 4 pontas de prova DC.	59
FIGURA 17: Análise termogravimétrica (ATG) curva azul e Análise Térmica Diferencial – ATD curva preto das amostras BSCF 46 (A) e BSCF 64 (B).	62
FIGURA 18: Difrátogramas de raios X dos particulados de BSCF46 e BSCF 64, calcinados a 900°C.	66
FIGURA 19: Micrografias dos particulados de BSCF 46 (a,b) e BSCF 64 (c,d), calcinados a 900°C por 5h com moagem e peneirado.	68
FIGURA 20: Curvas de distribuição granulométrica dos particulados de BSCF 46 e BSCF 64, calcinado por 5h a 900°C e com moagem por 4 horas.	69
FIGURA 22: Micrografias das cerâmicas de BSCF fraturadas obtidas com particulados calcinados a 900°C, sintetizadas a 1000°C por 1h. BSCF 46 (A, C, E) BSCF 64 (B, D, F)	74
FIGURA 24: Difrátogramas das amostras cerâmicas de BSCF 46 e BSCF 64, sinterizadas a 1000°C por 1h.	76
FIGURA 26: Refinamento do Método de Rietveld do difratograma de DRX referente a pastilha cerâmica BSCF 46. O símbolo (*) indica os planos cristalinos característicos da estrutura cúbica peroviskita do BSCF.	77
FIGURA 27: Refinamento do Método de Rietveld do difratograma de DRX referente a pastilha cerâmica BSCF 64. O símbolo (*) indica os planos cristalinos característicos da estrutura cúbica peroviskita do BSCF.	77
FIGURA 28: Derivada ou coeficiente de expansão térmica ou curva de retração. WEI, 2006.	78
FIGURA 29: Curva de retração linear do BSCF calcinado a 900°C por 5h, indicando o ponto de fusão do material. BONTURIM, 2012.	79

FIGURA 30: Condutividade elétrica em função da temperatura da medição da cerâmica de BSCF 46 (linha preta) e BSCF 64 (Linha vermelha). 81

FIGURA 31: Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras de (BSCF 46) e (BSCF 64) em baixa temperatura (a) e alta temperatura (b). 83

1. INTRODUÇÃO

A demanda mundial por energia elétrica é uma tendência crescente e irreversível, devido a altas taxas de crescimentos da população mundial que pode ultrapassar 9,8 bilhões de pessoas até 2050, consequentemente aumentando o consumo por energia elétrica (UNDESA, 2017). Além disso, o aumento do consumo per capita de energia elétrica vem acompanhando o desenvolvimento tecnológico da população, que a cada dia necessita mais de energia elétrica para os diversos dispositivos eletrônicos utilizados em seu cotidiano.

Embora as fontes de energias elétricas sejam bem diversificadas, atualmente as principais matrizes energéticas continuam fazendo o uso acentuado de combustíveis fósseis ou minerais, ou seja, não renováveis, como o petróleo, carvão, gás natural e urânio para produção de energia nuclear (BARBIERI, 2007), consequentemente, geram poluentes que muitas vezes são emitidos na atmosfera, água e solo, causando diversos impactos ambientais, que muitas vezes são irreversíveis para o meio ambiente e para a saúde humana.

Neste sentido, e em busca de um desenvolvimento sustentável, há uma grande preocupação em desenvolver tecnologias que sejam capazes de diminuir ou até mesmo eliminar a geração de subprodutos poluentes para o meio ambiente. Segundo Linardi (2010), o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível (CaC) vem crescendo nos últimos 40 anos, devido a alguns fatores, como o desenvolvimento na área de novos materiais e principalmente a crescente demanda por fontes de energias limpas, eficientes e descentralizadas.

O Termo *Fuel Cell*, ou em Português denominada Célula a combustível– (CaC), também conhecida como “Pilha a combustível” ou “Pilha Galvânica” ou “Célula de energia” foi descoberta por Sir William Robert Grove no século XIX. A CaC é uma tecnologia para geração de energia, pois converte diretamente a energia de reações químicas em água e energias elétrica e térmica (calor). Esta

conversão ocorre por meio de reações de oxidações e reduções eletroquímicas do combustível e do oxidante, normalmente o gás Hidrogênio e o gás Oxigênio, respectivamente, com a geração de corrente elétrica e energia térmica. (WENDT, et al., 2000; CHIBA, et al., 2007).

O Hidrogênio é o elemento mais abundante do universo e sua combustão é totalmente limpa, podendo se tornar um grande vetor energético no futuro, mudando de forma expressiva as fontes de energia no mundo (LINARDI, 2010).

Segundo Minh (2004), as vantagens da CaC são: a possibilidade de construção modular, o baixo nível de ruídos, produção simultânea de energia elétrica e térmica, baixa restrição quanto à localização e elevada eficiência de conversão, dependendo do tipo de CaC.

As células a combustível possuem diversas finalidades, como aplicações móveis (automóveis, ônibus, caminhões etc.) e também em sistemas estacionários de geração de energia (hospitais, escolas, bancos e etc.), além de poder substituir baterias convencionais (celulares, notebooks e diversos equipamentos portáteis) (LINARDI, 2002; RODRIGUES, 2007).

Embora haja diversas aplicabilidades, alguns fatores impossibilitam a rápida introdução dessa tecnologia na nova economia do planeta, apresentando principais desvantagens, tais como: elevados custos nos processos de fabricação dos componentes, o processo de produção e armazenamento do combustível, por exemplo, o hidrogênio, amadurecimento dessa tecnologia para diferentes aplicações e também a instalação de infraestrutura adequada à sua distribuição (LINARDI, 2010).

As células a combustível são normalmente classificadas em relação ao tipo de material eletrólito utilizado, que por consequência define a temperatura de operação (SERPA, 2004). Atualmente, as CaC se resumem a seis grupos classificados em relação a seus tipos de eletrólitos que são:

AFC (*Alkaline fuel cell*) – Célula a combustível Alcalina; PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) – Células a Combustível com membrana trocadora

de próton; PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico; DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) - Células a combustível com uso de Metanol Direto, MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) – Células a combustível de Carbonato Fundido; SOFC – (*Solid Oxide Fuel Cell*) – Célula a combustível de Óxido Sólido.

Desde 2000 alguns grupos de pesquisa do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, vêm desenvolvendo estudos nesta temática, subdivididas em quatro subáreas: 1 – Células PEMFC; 2 - Células SOFC; 3 – produções de Hidrogênio e 4 – Sistemas (ARAKAKI, 2010).

O presente estudo está inserido na segunda subárea, tratando com ênfase sobre Célula a Combustível do tipo Óxido Sólido.

As Células a Combustível de Óxido Sólido ou em inglês (SOFC - *Solid Oxide Fuel Cell*), são consideradas promissoras, especialmente se tratando de aplicação de alta potência, utilizadas em fontes estacionárias, como em indústrias e estações de geração de energia, além de apresentar a possibilidade da reforma interna dos combustíveis (SERPA, 2004). As SOFC's em princípio, podem operar em uma faixa de temperatura, entre 500°C e 1000°C; e dependendo da temperatura de operação podem ser divididas em duas subclasses: as de temperaturas de operação altas (> 750°C) da sigla em inglês, HT-SOFC (*High Temperature Solid Oxide Fuel Cell*) e a temperaturas de operação intermediárias (de ~ 500°C a 700°C), da sigla em inglês, IT-SOFC (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*) (MINH, 1993).

O presente trabalho foi motivado a desenvolver o estudo da Célula a combustível de óxido sólido do tipo IT-SOFC, devido à sua principal característica, a temperatura de operação intermediária (500 a 700°C), consequentemente, os problemas de corrosão e fadiga dos componentes constituintes do SOFC são reduzidos e a maior vantagem é a maior flexibilidade de materiais que podem ser utilizados em sua fabricação, o que pode baixar o custo (SIGH, 2004; SHAO, 2012; BONTURIM, 2013).

Portanto, dentro deste propósito, e da necessidade de se estudar melhor a ciência dos materiais destes dispositivos, este trabalho de mestrado compreende a síntese de BSCF com composição nominal $(\text{Ba}_{0,60}\text{Sr}_{0,40})(\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{0,20})\text{O}_{3-\delta}$ e $(\text{Ba}_{0,40}\text{Sr}_{0,60})(\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{0,20})\text{O}_{3-\delta}$.

O presente estudo irá contribuir para a obtenção e caracterização do material catódico para a preparação da camada funcional de uma célula a combustível do tipo IT-SOFC, variando a estequiometria do x do material $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$.

Este trabalho visa contribuir para desenvolvimento tecnológico nessa área.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho foi sintetizar e caracterizar o material cerâmico constituído de Bário, Estrôncio, Cobalto e Ferro (BSCF) para contribuir na preparação da camada funcional de uma célula combustível do tipo IT-SOFC.

2.2. Objetivos Específicos

Constituem-se como objetivos específicos:

Sintetizar os compostos químicos $Ba_{(x)}Sr_{(1-x)}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3\pm\delta}$ - BSCF, variando o valores de x iguais a 0,40 e 0,60, utilizando o método de complexação por EDTA – Citratos e utilizando parâmetros como pH = 6 da solução, temperatura e tempo de calcinação de 900°C por 5h, respectivamente;

Caracterizar os materiais particulados de BSCF usando técnicas de análises físicas, químicas e microestruturais do material;

Executar o processamento cerâmico utilizando a prensagem uniaxial e sinterização da pastilha a 1000°C por 1h;

Caracterizar as pastilhas cerâmicas de BSCF, utilizando técnicas físicas, químicas e microestruturais.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Matrizes energéticas no mundo e suas perspectivas

O consumo de energia elétrica no mundo atualmente vem de fontes de energia primária, como petróleo, carvão, gás natural, nuclear, biomassa tradicional (combustão de direta da madeira, lenha, carvão vegetal, resíduos agrícolas e etc.), biomassa moderna ou biocombustível (bioetanol, biodiesel, biogás proveniente de aterros), geotérmica, vento, solar, PCH (pequenas centrais hidroelétricas) e de grandes hidroelétricas (GOLDEMBERG e LUCON, 2008).

Hoje 80% da matriz energética mundial faz uso de energias não renováveis, proveniente de combustíveis fósseis, e de acordo com a Goldemberg (2010). Entretanto, a previsão de esgotamento das reservas de petróleo, gás natural e carvão são de 41, 64 e 241 anos, respectivamente. O mercado, sabendo da escassez desses recursos naturais finitos, vem investido em novas maneiras de se obter uma melhor eficiência energética e fazer uma transição para fontes de energias renováveis, tornando-se assim, uma tendência, já que há fortes investimentos nesse setor do mercado na atualidade (REIS, 2015).

De acordo com Aldabó (2004), os combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão) são encontrados na natureza e ficaram milhões de anos armazenados no subsolo influenciados por fatores como, pressão, temperatura e tempo. Entretanto, quando esses materiais são queimados e utilizados como combustíveis, voltam para a atmosfera em uma maior velocidade e concentração. Desta maneira, a energia e os poluentes provenientes dessa queima são insustentáveis, já que o meio ambiente não consegue manter o equilíbrio e nem consegue armazenar novamente esse material no subsolo de forma natural em um tempo razoável.

Os combustíveis fósseis são as principais fontes emissoras de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e clorofluorcarbono (CFE), que são gases do efeito estufa (GEE's), que agrava a situação da poluição atmosférica a nível global, impedindo a dispersão do calor terrestre, causando aumento da temperatura da biosfera terrestre, e assim, provocando o efeito estufa que altera o seu equilíbrio do planeta. Além da poluição atmosféricas, a nível local ocorrem a perda de biodiversidade (animal e vegetal), e doenças respiratórias moderadas e graves aos seres humanos (GOLDEMBERG, 2010). Segundo o relatório publicado em outubro de 2015 da OMS (Organização Mundial da Saúde) comprovam que a poluição atmosférica é responsável por 7 milhões de mortes por ano em todo o planeta, além das interações e outros problemas respiratórios na população (OMS, 2015).

Em relação ao consumo de energia elétrica *per capita*, os em países desenvolvidos como os Estados Unidos, esse consumo é quase dez vezes maior do que em países emergentes como a Índia. Fatores como falta de acessibilidade, centralização energética, pouca diversidade de matrizes, geografia, situação social, econômica, e também problemas muitas vezes por conflitos bélicos, guerras civis e etc. que fazem com que países emergentes consumam menos energia elétrica. Levando todos esses aspectos em consideração, há uma busca por maior equidade no acesso à energia elétrica mundial, que é um dos objetivos do desenvolvimento sustentável (GOLDEMBERG, 2010).

Os problemas ambientais decorrentes de fontes não-renováveis são um outro fator para os investimentos em diversas frentes, buscando energias mais limpas e renováveis. Assim, busca por fontes energias renováveis como a célula a combustível são importantes como um instrumento de transformação para que haja o desenvolvimento sustentável efetivo, e que priorize e garanta o atendimento das necessidades sem comprometer a capacidade das futuras gerações (VEIGA, 2008).

Segundo Aldabó (2004) a expressão *produção mais limpa (clean production)* faz referência a proteção ambiental com uma visão mais ampla, levando em consideração todas as etapas do ciclo de vida de um produto, desde

sua produção, transporte, utilização e descarte, desta maneira, devem ser tomadas medidas contínuas e integradas para conservar energia, matéria-prima, substituir recursos não renováveis por renováveis, eliminar substâncias potencialmente poluidora e tóxicas, além de reduzir desperdícios durante o processo, e pensar no descarte correto desse produto, afim de não poluir ou contaminar o meio ambiente. A produção mais limpa deve ser pensada no ciclo de vida da CaC's e do seu combustível utilizado, afim de buscar meio mais ambientalmente corretos nesse ciclo.

É importante ressaltar que além dos benefícios ambientais na utilização de energias renováveis, existem também os benefícios socioeconômicos, como a inovação tecnológica, o *leapfrogging* ou (crescimento econômico, em tradução livre), desenvolvimento industrial, também a geração distribuída de energia, e a universalização do acesso à energia, que traz ganhos para o desenvolvimento regional e local, principalmente em zonas rurais, que não teriam acesso à energia elétrica com matrizes convencionais, por conta de logística. Todo esse acesso, crescimento e mudanças, geram a criação de novos empregos (MOANA, 2012)

Um aspecto estratégico fundamental para o desenvolvimento em qualquer lugar ou região mundial, principalmente um desenvolvimento sustentável, é a necessidade de um planejamento energético tanto local como global. Com essa tendência, é importante destacar o desenvolvimento de células a combustível no mundo, onde há diversas frentes, melhorando a tecnologia das células, seus materiais, eficiência e tentando reduzir seu custo, tanto na produção quando na sua operação, com estudos dos combustíveis utilizados e logística. É válido ressaltar a importância da diversificação de matrizes energéticas e sua descentralização, para maior acessibilidade e opções de escolha para seus consumidores (REIS, 2015).

3.2. Matrizes energéticas no Brasil

No Brasil, de acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL (2017), a maior parte da produção de eletricidade no país, é proveniente de usinas

hidroelétricas, com o potencial de 61,5% da produção. Em seguida vem os combustíveis fósseis com 16,8%, biomassa com 8,6%, eólica com 6,5%, importação 5%, nuclear 1,2% e solar 0,01% como apresentado no gráfico da FIG. 1.

FIGURA 1: Aneel, 2017 (Fonte: Agência nacional de energia elétrica e adaptado).

No Brasil fontes de energia renováveis se destacam como matrizes energéticas, como a geração de energia através de hidroelétricas. Devido ao fato do país ter um grande potencial hidráulico, com grandes áreas para represar a água, e um histórico de construção de grandes hidroelétricas como a de Itaipu e de Belo Monte. Embora a energia proveniente de grandes hidroelétricas sejam uma fonte considerada renovável, traz diversos problemas ambientais para a região alagada e vizinhanças, como os impactos com espécies (animais e vegetais) endêmicas, ou seja, que só existe na região, que muitas vezes são extintos, assim para mitigar esses problemas, as espécies endêmicas são deslocadas para regiões próximas.

Outro aspecto importante que deve ser levado em consideração na região onde as usinas são construídas é o ciclo de reprodução dos peixes e animais aquáticos, que ao represar o rio, podem sofrer alterações na piracema, o que altera

o desenvolvimento da espécie e por consequência a sua diminuição drástica na região ou até mesmo a extinção. Por fim, outro aspecto é a necessidade de transferência de moradores da região alagada, impactando a economia, cultura e perdas das suas história e tradições. (REIS, 2015).

Ainda segundo Reis (2015), atualmente, há um crescimento no investimento em pequenas centrais hídricas (PCH's). Esse movimento ocorreu, devido ao Programa de Incentivo às fontes alternativas (Proinfa), do governo federal, que proporcionou uma série de facilidade para a criação, instalação e produção de matrizes renováveis, para que ocorra a descentralização da produção energética, maior participação da iniciativa privada, minimização dos impactos ambientais e custo.

Outra matriz energética na qual o Brasil também se destaca com um grande potencial de produção de energias renováveis é a biomassa, pois detém alto potencial para a produção, como grande área agrícolas e mão de obra abundante e técnica. Um exemplo é o Etanol, proveniente da cana-de-açúcar, principalmente para a utilização na indústria automobilística, que substituiu o consumo da gasolina dos automóveis, incentivado pelo “Programa pró álcool” desenvolvido nos anos 70. Esse programa visava minimizar a dependência de petróleo importado após a crise do petróleo de 1973, e trouxe diversos benefícios para o país, como aumento de produção nas lavouras e investimento em pesquisa e tecnologia, além de criar empregos diretos e indiretos no setor agroindustrial (BARNWAL e SHAMA, 2005).

Entretanto, a agricultura do setor sucroalcooleiro para a geração de energia começou a competir com a produção de alimentos no interior do país, já que muitas áreas que poderia ser destinada para a produção de alimentos são utilizadas para biomassa, com a finalidade de geração de energia, trazendo diversos impactos ambientais e preocupações a médio e longo prazo que são discutidos com diversos grupos socioambientais. (BORGES, 2017)

Outra matriz energética importante são as fontes fósseis, já que o Brasil nos últimos anos confirmou o descobrimento de novas reservas de petróleo e gás natural como a de Urucum e Juruá na região amazônica, além das reservas na

costa sudeste brasileira na Bacia do pré-sal. Assim aumentando seu potencial de produção para os próximos anos, indo em contraposição com o resto do mundo desenvolvido, que até então, buscam fontes de energia renováveis e mais limpas (REIS, 2015).

Em relação a energia eólica, o Brasil foi pioneiro na instalação de empreendimentos eólicos na América Latina, e de implantar políticas de incentivo a essa tecnologia no continente, houve um grande crescimento no volume de projetos a partir de 2009. O país tem grande potencial de crescimento, novos parques eólicos vêm sendo instalado ao longo do país, principal nas áreas litorâneas, tanto no litoral do continente, quando parques marinhos (*offshores*), principalmente no Nordeste por conta do clima e ventos (MOANA, 2012).

Já em relação a energia solar fotovoltaica, é uma tecnologia cujo custos vem decaindo nos últimos anos, barateando a instalação dessa matriz, uma vez que a disponibilidade do sol é universal. Hoje as placas solares fotovoltaicas são muito utilizadas em residências e prédios, operando em paralelo com a rede tradicional (REIS, 2015)

A célula a combustível no Brasil está em fase de desenvolvimento através de pesquisa, tanto por empresas, universidades, institutos de pesquisas, e por investimento de empresas privadas e concessionárias de energias e governo. O foco dos estudos no Brasil é no setor automobilístico, e de geração de energia estacionária. (ROHRICH, 2008)

Em 2002, o governo lançou o “Programa Brasileiro de Hidrogênio e Sistemas de Células a Combustível” (ProCac) que conta com a participação de empresas e universidades. Em 2005, esse projeto passou por uma reformulação recebendo o nome de “Programa de Ciência e Tecnologia para a economia de hidrogênio” (ProH₂), uma iniciativa do Ministérios de Ciência e Tecnologia e Inovação (MCT). O Programa, instituído em 14/11/02 pela Portaria MCT nº 731, ainda está em fase de desenvolvimento, e tem pesquisa instituídas pela Portaria MCT nº 430 de 27/08/04: rede de pesquisa de combustíveis e hidrogênio; rede de pesquisas de sistemas de células a combustível de óxido sólido e rede de

pesquisas de sistemas de células a combustível de eletrólito polimérico (ROHRICH, 2008)

O ProH₂ tem como intuito desenvolver tecnologias eficientes, e de baixo custo tanto para a produção, utilização do combustível hidrogênio, além de desenvolver mão de obra qualificada, e estabelecer padrão de segurança e eficiência, dentro dos limites estabelecidos.

O IPEN foi norteado pelas metas estabelecidas pelo ProH₂, criou o programa integrado de desenvolvimento de células a combustível e hidrogênio. Esse programa tem o intuito de fazer a gestão da P&D e inovação tecnológica das CaC's, e contribuir com pesquisa e desenvolvimento nacional da área, e estuda as CaC's (PEMFC, SOFC, Sistemas e Hidrogênio) e gerenciou os convênios FINEP de criação das redes PEMFC, SOFC e Sistemas, além de ter auxílio em projetos de diversos órgãos de fomentos (IPEN, 2017).

3.3. Conceito de Células a Combustível e panorama histórico

A célula a combustível foi descoberta em 1839 pelo jurista inglês Sir William Robert Grove, antes chamada de Célula Grove, a partir dos conhecimentos descritos em 1800, pelos cientistas William Nicholson e Anthony Carlisle, que utilizaram eletricidade para decompor a água em hidrogênio e oxigênio, ocorrendo à eletrólise da água (LINDEN, 1984; SERPA, 2004).

As pilhas ou células a combustível CaC's, produzem eletricidade por meio eletroquímicos, converte energia química diretamente em energia elétrica. Em princípio são baterias de funcionamento contínuo que produzem correntes elétrica por combustão eletroquímica a frio de um combustível (SIGHAL, 2000), uma característica da CaC é a alta eficiência na conversão de energia, e sua construção modular, tem potencial para cogeração de energia (elétrica e térmica), e baixa

emissão de poluentes durante seu funcionamento, e baixo ruído (WENDT, 2000; MINH, 1993).

Existem células a combustível de diversos tipos como apresentada anteriormente, sendo duas a três vezes mais eficientes que os motores a combustão interna e elas são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, temperatura de operação e espécie iônica transportada no eletrólito (MINH, 1993).

Alguns especialistas chegaram a prever que as células a combustível representarão para esse século XXI o que o computador representou para o século XX embora a descoberta das células a combustível seja ainda no século XIX. (LINDEN, 1984).

3.3.1. Materiais componentes das células a combustível

De acordo com Minh (1993) os componentes básicos do SOFC são os eletrólitos, eletrodos (ânodos, cátodos), sendo o eletrodo para o ar positivo (ar oxidante) e o eletrodo negativo para o combustível (o mais comum é o hidrogênio), interconectores e selantes. Esses componentes são conectados eletricamente a um circuito externo conforme apresentados nas FIG. 2 e 3 (AQUINO, 2012).

FIGURA 2: Célula Unitária de uma célula a combustível (KHOLWAD, 2005).

FIGURA 3: Representação de funcionamento de uma célula a combustível do tipo SOFC (HOFFMAN, 2005).

O funcionamento de uma célula a combustível ocorre quando o hidrogênio (combustível) é alimentado pelo ânodo da célula a combustível, onde é oxidado pelo catalisador a base de Ni, havendo a liberação de dois elétrons e dois íons de hidrogênio, H^+ . Em seguida, os elétrons produzidos pela reação de oxidação do hidrogênio são transportados através de um circuito elétrico externo e utilizados para produzirem trabalho (corrente contínua). No cátodo, o oxigênio, alimentado, recebe os dois elétrons vindos pela corrente externa e sofre redução, convertendo-se então a íons de O^{2-} . E estes por sua vez, são conduzidos através do eletrólito até reagirem com os íons H^+ presentes no ânodo, formando assim $H_2O_{(v)}$ e liberando calor (NASCIMENTO, 2009). As reações no ânodo [1] e cátodo [2] na célula a combustível do tipo SOFC sendo representadas pela equação (1) e (2), respectivamente:

Devido à alta temperatura tanto o eletrólito quando os eletrodos (cátodo e ânodo) são constituídos de materiais cerâmicos, particularmente nesse tipo de CaC.

Segundo Linardi (2010); Albadó (2004); Kordesch (1996) e Aquino (2012), no ânodo ou denominado também como polo negativo, o gás hidrogênio passa por canais de fluxos na placa de eletrodo participando da oxidação do hidrogênio por meio da reação [1]. No cátodo ou polo positivo, o gás oxigênio passa por canais de fluxo na placa de eletrodo, participando na redução do oxigênio por meio da reação [2], apresentada anteriormente.

O eletrólito pode ser líquido ou sólido (dependendo do tipo de célula). É o meio onde ocorre a redução dos íons carreadores de um eletrodo para o outro (ânodo/cátodo). Ele é responsável pelo transporte de cargas iônicas entre os eletrodos, além de vedar a passagem das correntes gasosas de oxidante e combustível, desta maneira evitando o contato direto (AQUINO, 2012).

Os interconectores têm a função de ser o contato elétrico entre os eletrodos (Ânodo/Cátodo) para células subsequentes, assim impedindo que o ambiente de um dos eletrodos entre em contato com o outro. Deste modo, os materiais utilizados devem ser estáveis em ambientes redutores ou oxidantes, além de possuir elevada condutividade eletrônica e compatibilidade com outros materiais (SINGHAL *et al.*, 2000; FLORIO *et al.*, 2004).

Segundo Aquino (2012) o catalizador normalmente é a base de níquel (Ni), tem a função de acelerar as reações eletroquímicas e fazer a quebra das moléculas de hidrogênio, alguns metais utilizados são a platina e o níquel, eles são dispostos em uma grande área de superfície dos eletrodos, fazendo com que quando a molécula de H₂ entra em contato com o catalizador ela se separa em dois íons e dois elétrons.

Os gases H₂ que não são dissociados no catalizador não migram pelo eletrólito, mas retornam ao sistema para uma nova reação. Já o gás O₂ é forçado a passar por canais de fluxo até atingir o catalizador, onde a molécula de O₂

Combina-se com o H^+ a formação de H_2O (Água), liberando calor na forma de vapor de água:

Segundo Serpa (2004) é possível classificar as células a combustível de acordo com diferentes aspectos como: temperatura de operação, tipo de combustível, material processado ou não no interior da célula, tipo de eletrólito, tipo de catalizador. O método mais usual para classificar é em relação ao eletrólito empregado na célula, e por consequência a temperatura de operação e que podem ser subdivididas em grupos, conforme apresentado na TAB. 1.

As células MCFC e SOFC, nas últimas quase duas décadas, encontram-se, em uma fase de desenvolvimento tecnológico e comprovação técnico-econômica (WENDT *et al.*; 2000 e LINARDI *et al.*; 2002)

As células a combustível podem converter energia química em energia elétrica com eficiência de 50-60% ou mais, comparado com um máximo de 40% em motores de combustão interna. Desta forma as células a combustível individuais são montadas em *stack* ou "pilha" (FIG. 4) para aumentar a voltagem do sistema e a eficiência (RISO ENERGY REPORT, 2002).

FIGURA 4: Conjunto de Células a Combustível ("Stack" ou "Pilha"). Retirado de http://www.electrocell.com.br/oqueeacc_pt.htm. Acesso em: 05/08/2014.

TABELA 1: Nomenclatura, temperatura de operação e aplicações das células a combustível. Fonte: FLORIO (2004); BARNETT (1992).

Sigla em Inglês	Eletrólito	Íon Transportado	Temperatura de operação (°C)	Vantagem	Desvantagem	Aplicações potenciais	Eficiência
(AFC) Alcalinas	Alcalino	OH ⁻	60-120	Alta eficiência (~83%)	Sensível a CO ₂ necessita de gases com alta pureza e difícil remoção de água	Transporte, espaço	>80
(PEMFC) Eletrólito Polimérico	Polímero	H ⁺	80-120	Elevada densidade de potência, flexibilidade de operação e mobilidade	Custo elevado da membrana e envenenamento do catalisador por contaminação com CO	Transporte, geração distribuída.	45-50
(DMFC) Metanol Direto	Polímero (Metanol direto)	H ⁺	60-130	Oxidação direta do combustível Metanol	Permeabilidade da membrana e baixos valores de corrente de potência	Transporte, geração distribuída.	40
(PAFC) Ácido fosfórico	Ácido Fosfórico	H ₃ O ⁺	160-220	Maior desenvolvimento tecnológico	Vida útil limitada pela corrosão, difícil controle de porosidade dos eletrodos e sensibilidade a CO (maior que 2%)	Cogeração, geração distribuída.	40-50
(MCFC) Carbonato Fundido	Carbonato Fundido	CO ₃ ²⁻	600-700	Alta tolerância a CO e CO ₂ , eletrodos a base de níquel, reforma interna do combustível e alta eficiência	Corrosão dos catodos, necessidade de reciclagem de CO ₂ e interface de difícil controle	Cogeração, geração distribuída.	>60
(SOFC) Óxido Sólido	Óxido Sólido	O ²⁻	500-700 800-1000	Reforma interna do combustível, alta eficiência teórica e possibilidade de cogeração	Problemas de materiais expansão térmica, necessidade de pré-reforma em temperaturas menores	Cogeração, geração distribuída ou centralizada	>60

Deste modo, um sistema de células a combustível apresenta a vantagem de ser modular e, por isso, tem a possibilidade de ser construído para uma ampla gama de potências elétricas, podendo ir dos miliwatts (mW) até aos megawatts (MW) (KORDESCH *et al.*, 1996).

Os principais problemas a serem superados em todas as células a combustível é a durabilidade, aumentando o desempenho e diminuindo os custos de fabricação (RISO ENERGY REPORT, 2002).

Alguns critérios devem ser seguidos para os materiais do cátodo, assim como os demais materiais da célula a combustível:

- Baixo custo;
- Estabilidade química;
- Alta condutividade elétrica e iônica;
- Facilidade de fabricação;
- Estabilidade de fase;
- Estabilidade microestrutural durante a operação da célula;
- Compatibilidade com outros componentes da célula, durante a fabricação e operação;
- Alta atividade catalítica para redução de oxigênio e ser estável na atmosfera altamente oxidante, particularmente para componente catódico;
- Diferença mínima da expansão térmica dos diferentes componentes.

3.3.2. Aplicabilidade das células a combustível

Uma das principais áreas para aplicação a células a combustível no Brasil é na produção de energia elétrica de 5 a 200 KW para atender os casos de cargas essenciais de energia, ou seja, de alto grau de confiabilidade, como bancos, hospitais,

aeroportos e escolas (AQUINO, 2012). As células a combustível podem ser aplicadas para a geração estacionária de energia elétrica para uso residencial, comercial e industrial, para a geração de energia nos meios de transporte em substituição ao motor de combustão interna, em caminhões, ônibus, automóveis, trens, navios e aviões, para a alimentação de equipamentos eletroeletrônicos em substituição às baterias, nos telefones celulares, computadores, calculadoras, entre outros, para aparelhos portáteis (CGEE, 2002).

Há poucos estudos e trabalhos publicados em relação a células a combustíveis e sua viabilidade econômica para aplicação em residências, embora essa matriz energética é utilizada tanto para a geração de eletricidade quanto para sistemas de aquecimento, já que um subproduto das reações eletroquímicas das células é o calor, entretanto, o seu alto custo em relação aos sistemas convencionais de aquecimento impossibilita e inibe sua aplicação (LINARDI, 2010).

De acordo com Goldenberg (2012), dois grandes e importantes nichos de mercado vêm sendo estabelecidos para a utilização de CaC's, que são: os sistemas de backups para torres de telecomunicação, e também na tração de empilhadeiras para uso em locais fechados. Em ambos os casos, a Cac's substituem bancos de baterias eletroquímicas.

Um aspecto importante segundo Albadó (2004), é que a célula a combustível pode ser implantada em pouco espaço disponível, não depende de grandes áreas para sua instalação, o que é uma vantagem a ser considerada.

No Brasil, houve um grande investimento da Organização das Nações Unidas (ONU) e intermédio do governo brasileiro, e do ministério de minas e energia para a aplicação de células a combustíveis veicular. Esse projeto denominado, "Estratégia ambiental para energia: ônibus com célula a combustível a hidrogênio para o Brasil" sob a coordenação da Empresa Metropolitana de transportes Urbanos (EMTU), esse projeto teve um custo de 17 milhões de dólares, e em 2009 o primeiro ônibus movido a hidrogênio com célula do tipo PEMFC, foi inaugurado em São Bernardo do campo, SP. O conjunto de células a combustível foi fornecida pela empresa Ballard e foi o primeiro do gênero no Hemisfério sul (LINARDI, 2010).

3.4. Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)

As células a combustível de óxido sólido (SOFCs) foram desenvolvidas pela empresa Siemens, e seu nome vem do fato de serem constituída apenas de componentes sólidos (LINARDI, 2010). As SOFCs são muito promissoras para as próximas décadas, e de alto interesse para estudo e desenvolvimento, pois apresentam algumas características atrativas, como alta eficiência, emitem baixa quantidade de poluentes, possuem flexibilidade na utilização de combustível (devido a sua alta temperatura de operação, que pode chegar até 1000°C), e todos os seus componentes são sólidos e de alta temperatura de operação (SINGHGAL, 2004). Assim são células vantajosas em relação as demais.

As SOFCs pela possibilidade de alta temperatura de operação, promovem cinética de reação rápida, permitindo a cogeração de energia e calor, possibilitando a reforma dos combustíveis utilizados hidrocarbonetos ou álcoois (WENDT, 2000; SINGHAL, 2004). Essa flexibilidade das SOFCs na utilização de diferentes combustíveis, tanto por conta da alta temperatura de operação quanto da espécie transportada pelo eletrólito (ânions O^{2-}), que são capazes de oxidar qualquer tipo de combustível (WACHSMAN, 2011). Logo as SOFCs fazem tanto oxidação direta quanto reforma interna de combustível como o etanol, o qual é um combustível estratégico do ponto de vista nacional (PINHEIRO, 2013)

Nesse dispositivo é necessário que todos os componentes possuam estabilidade química em altas temperaturas e coeficiente de expansão térmica adequados e que sejam compatíveis com as elevadas temperaturas para evitar tensões mecânicas (MINH, 2993). Um benéfico é que a SOFC devido as altas temperaturas de operação, tem a característica de facilitar a quebra das ligações químicas de combustíveis primários (como hidrocarbonetos e álcoois), e assim pode operar com uma variedade de tipos combustíveis, além do hidrogênio (VARGAS, 2007).

Já as SOFC com temperaturas mais baixas na operação, facilitam na escolha de outros materiais para sua composição. Essa baixa temperatura pode aumentar a

vida útil da célula, e também pode implicar no ciclo de acionamento e desligamento mais rápido da CaC, sendo que o desligamento limita drasticamente a aplicação de SOFC como fonte energética portátil (WACHSMAN, 2011).

Esse tipo de célula é mais utilizado em fontes estacionárias de energia, como aplicação estacionária residencial e industrial, devido a possibilidade de cogeração de energia (elétrica e térmica), tanto para gerar eletricidade para o ambiente como o aquecimento (LINARDI, 2010)

Embora haja diversos benefícios agregados a produção e utilização da SOFCs, os custos associados com a fabricação de todos os componentes desse tipo de CaC ainda são muito alto em comparação com outras tecnologias na produção de energia, além dos materiais utilizado e a sua manutenção. Segundo Arakaki, (2014) o desafio para a redução da SOFCs é em relação ao empilhamento da célula a combustível, que não deve ser superior a um quinto do custo do sistema e o tempo de vida da célula deve ser no mínimo de 50.000h, que é uma taxa de degradação da célula menor que 1% por cada 1000h de operação.

Em relação aos materiais utilizados na fabricação da SOFCs são feitas a partir da sinterização de pós de materiais cerâmicos ou compósitos, e a otimização desse processo de síntese é de extrema importância para o desempenho da célula. Para a síntese dos materiais há diversos métodos, porém, o método convencional utilizado é o estado sólido de síntese de matérias, que necessita de elevadas temperaturas de calcinação e sinterização, que podem ser prejudiciais as microestruturas do material (ARAKAKI, 2014).

3.4.1. Componentes da SOFC

Os componentes da SOFC (cátodo, ânodo e eletrólito) devem possuir características e propriedades (química, física dimensional, estrutural) estáveis, tanto

em atmosferas redutoras ou oxidantes e manter sua propriedade eletroquímica (WENDT2000)

Algumas características da célula SOFC é que o componente cátodos e ânodo, devem apresentar porosidade que possam permitir a difusão dos gases, também ter atividade catalítica e boa condutividade elétrica. Já o eletrólito deve apresentar composição densa que impeça a mistura entre os gases combustível e oxidante, mas deve possuir elevada condutividade iônica (WENDT, 2000; SINGHAL, 2004).

3.4.2. Ânodo

O ânodo é o eletrodo negativo de uma CaC, sua função é receber e fazer a permeação do gás combustível das reações eletroquímicas como a oxidação do combustível utilizado, essa reação libera elétrons para o circuito externo (BONTURIM, 2012).

Normalmente o ânodo é composto de um cermet com uma camada fina de ítria estabilizada com zircônia (YSZ) partículas menores, que é um condutor iônico e também composto de níquel (Ni) partículas maiores, que é um condutor eletrônico, além de ser o catalizador da reação de reforma do combustível primário, para gerar o hidrogênio. A reação anódica ocorre na superfície entre o Ni e o YSZ. As partículas do YSZ devem ser menores que as dos Ni, para manter pequena distância de transporte de elétrons no material. (LINARDI, 2010)

Segundo Bonturim, (2012), alguns estudos indicam que o desempenho do ânodo está diretamente ligado a quantidade de partícula de (Ni), dispersa no anodo. Assim, a região de tripla fase (TPB), é considerada a de maior atividade catalítica na superfície do anodo da SOFC, tem alguns fatores limitantes em relação a deposição do carbono gerado durante a reforma de combustível, quando o combustível é o gás

natural ou metano, o que reduz a cinética catalítica da área e prejudica as reações de oxidação (LINARDI 2010; STAMBOULI,2002; FLORIO, 2007)

3.4.3. Cátodo

O cátodo é o eletrodo positivo de uma CaC, é o principal foco do presente estudo, e são compostos geralmente de óxidos mistos do tipo perovskita, como $\text{La}(\text{Sr})_x\text{MnO}_{3+x}$, o material utilizado deve ser poroso em torno de $20\mu\text{m}$, com espessura de aproximadamente $200\mu\text{m}$. Outra característica importante é possuir uma boa mobilidade para a molécula de O^{2-} , tanto para promover a condutibilidade eletrônica moderada, quando para promover a redução de oxigênio a íons de O^{2-} , no qual a eficiência e desempenho da célula ocorre devido a cinética de reação e redução de Oxigênio (RRO) (BONTURIM, 2012; LINARDI, 2010; SUN 2009; STAMBOULI, 2002)

Segundo o relatório da Laboratório nacional de tecnologia energia, americano o *National Energy Technology Laboratory* (NETL) em português, indicado como a redução catalítica do oxigênio, é um fator limitante da performance do SOFC. A estrutura de interface eletrônica fornece a chave que indica a mudança de um “indicador chave” para alterar a cinética de transferência na superfície do cátodo, que é um passo crítico no processo de redução de oxigênio. Em particular, a disponibilidade de elétrons da energia apropriada é um fator forte. Assim, é importante medir as propriedades eletrônicas da superfície do cátodo sob condições reais. A capacidade *in situ* para medir a transferência de elétrons em filmes de óxido a temperatura intermediária ($> 600^\circ\text{C}$) e gás oxigênio o laboratório identificou propriedades previamente desconhecidas de cátodos de perviskita.

Segundo Arakaki (2014) o desenvolvimento de materiais catódicos com alta performance eletroquímica e a alta estabilidade é imprescindível para a produção e comercialização da IT-SOFC. Assim, o cátodo deve apresentar uma alta atividade catalítica para as reações químicas e eletroquímicas desejadas, além de apresentar

uma alta condutividade eletrônica e iônica, ser estável em atmosfera oxidante, apresentar eficiência de expansão térmica e ótima compatibilidade química, junto a outros componentes como é o caso do eletrólito. Esses aspectos são importantes para sua efetiva eficiência da célula como um todo. (LINARDI, 2010; BONTURIM, 2012). Já em relação à microestrutura do catodo na célula, deve exibir um grande número de sítios ativos para a reação.

O presente estudo utiliza o óxido mistos de bário, estrôncio, ferro e cobalto (BSCF), como material utilizado para o cátodo da célula IT-SOFC, diversos estudos mostram sua característica como a alta condutividade iônica pelo O^{2-} (LINARDI, 2010, BONTURIM 2012; SHAO *et al.*, 2004 CHEN, *et al.*, 2009).

3.4.4. Eletrólito

A principal função do eletrólito é manter isolados os reagentes do ânodo e do catodo, afim de não misturar por completo, apenas permitindo a passagem de espécies iônicas envolvidas nas reações. No caso das SOFC, as espécies iônicas é o íon O^{2-} . Logo, o material utilizado deve apresentar propriedades de condução iônica (STAMBOULI, 2002; FLORIO, 2007; BONTURIM, 2012).

Outras características que o material deve apresentar para ser empregado numa SOFC são, alta estabilidade térmica em altas temperatura, alta estabilidade química e permitir a passagem de corrente elétrica. O material muito utilizado no eletrólito da SOFC foi a zircônia (ZrO_2) estabilizada com 8% de ítria (Y_2O_3), e dando origem a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), que estabiliza a fase cúbica da zircônia, mais condutora de O^{2-} (LINARDI, 2010).

3.4.5. Interconectores

Os interconectores têm como função é unir a células unitárias da CaC formando uma sequência em série (*stack*) ou módulo, unindo um ânodo de uma célula ao cátodo da célula subsequente, assim, unindo as CaC's fisicamente e eletricamente.

Um bom interconector deve apresentar características como alta condutividade elétrica, alta estabilidade em meios redutores e oxidantes, alta estabilidade e condutividade térmica, estabilidade estrutural, além de alta densidade, que evita contato com gases presentes no eletrodo oposto (NASCIMENTO, 2009 FLORIO, 2007, BONTURIM 2012).

A escolha de material utilizado na composição dos interconectores de uma SOFC é problemática, por esse componente necessitar de características difíceis de atingir, um material resistente quimicamente a diferentes atmosferas, e sendo assim é um material muitas vezes inviável economicamente, por isso há importância de pesquisas para materiais mais baratos. O material utilizado é p-cromatito de lantânio (LaCrO_3), por ser um material relativamente estável contra-ataques oxidativos e redutivos potenciais da CaC's de alta temperatura, além de possuir as demais exigências, outro material que pode ser utilizado no caso da IT-SOFC são os aços espaciais (LINADI, 2010).

3.5. Célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária – IT SOFC

As células a combustível do tipo IT-SOFC, possui vantagem de operar em temperaturas entre 500 a 700°C, e há uma tendência no desenvolvimento e utilização desse tipo de célula, já que operando entre essa temperatura evita os problemas tecnológicos associados a materiais que resistem a elevadas temperaturas, como é o

caso das HT-SOFC (LINARDI, 2010). Outra vantagem segundo Amado et al. (2007) é que as células a combustíveis de óxido sólido não utilizarem um meio corrosivo, característicos de eletrólitos líquidos, já que estas utilizam um óxido sólido como eletrólito, tornando mais estáveis e maior facilidade no manuseio e também não utilizarem metais preciosos como catalizadores.

Esses materiais cerâmicos do cátodo, ânodo e eletrólito utilizados nas SOFC's além de reduzir a corrosão e eliminar problemas no eletrólito, apresentam também alta eficiência (Muller *et al.*, 2003). Outro fator que vale ressaltar, é que os componentes cerâmicos utilizados fazem com quem o carbono não fique depositado nesse material, caso o combustível seja proveniente de hidrocarbonetos (WANG, *et al.*, 2003).

O intervalo de temperatura de operação entre 500 e 700°C é utilizado em decorrência dos desafios encontrados principalmente nas propriedades químicas (reação entre os componentes), térmicas (favorecimento de tensões térmicas) e mecânicas (fadiga); resultando em perdas nas propriedades físico-químicas, térmicas, elétricas e microestruturais que comprometem o desempenho deste dispositivo quando operado por longos períodos de tempo em temperaturas superiores a 750°C (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004 ; SINGHAL, 2008).

De acordo com Sun *et al.* (2009) os materiais dos componentes das IT-SOFC's podem ser menos nobres e mais baratos, conseqüentemente baixando seu custo de fabricação.

A diminuição da temperatura de operação interfere na densidade de corrente, em decorrência da redução da cinética dos processos envolvidos (condutividade elétrica dos componentes, interfaces, cinética dos eletrodos, entre outros), sendo um dos principais fatores causadores do aumento no sobre potencial do eletrodo positivo (cátodo) (BOCH, *et al.*, 2007; MINH, *et al.*, 2009).

Por estes motivos, torna-se necessário o desenvolvimento de materiais alternativos que apresentem maior condutividade elétrica, atividade catalítica para reação de redução do oxigênio (RRO) na região da tripla fase reacional (*Triple Phase Boundary - TBP*) e coeficiente de expansão térmica (*Thermal Expansion Coefficient -*

TEC) compatível com o eletrólito sólido, evitando tensões nas interfaces. Além disso, o material deve possuir baixa reatividade química com os componentes adjacentes, manter boa aderência na interface com o eletrólito e possuir microestrutura porosa o suficiente durante a operação da célula (MINH, 2004; SINGHAL, 2000).

O componente catódico da IT-SOFC pode ser fabricado a partir dos óxidos de metais, principalmente de terras-raras, incluindo os mais conhecidos, tais como, o LSCF (cobaltito férrico de lantânio dopado com estrôncio); o LCF (cobaltito férrico de Lantânio), NSM (manganito de neodímio dopado com estrôncio) e o BSCF (cobaltito Férrico de bário dopado com estrôncio), esse último será o material utilizado no presente estudo (BONTURIN, 2012; ZHOU, 2008).

O processo interno de reforma é prático em temperaturas acima de 650°C. As principais vantagens da IT-SOFC sobre as HT-SOFCs, na utilização de temperaturas intermediárias são (NASCIMENTO, 2009):

- Flexibilidade de material: maior variedade de tipos de materiais para fabricação de componentes para operação em temperaturas intermediárias;
- Menor tempo para atingir a temperatura de operação;
- Redução quanto aos problemas inerentes à corrosão e fadiga térmica;
- O Material constituinte da IT-SOFC pode ser feito com material menos nobre, o que representa menor custo de fabricação em relação aos metais mais nobres da HT-SOFC.

As desvantagens das SOFC's são a condutividade do eletrólito e a dinâmica do eletrodo, que diminuem significativamente em temperaturas intermediárias (ALBADÓ, 2004).

Já as SOFC de temperatura altas, devido a sua elevada temperatura de operação (800 a 1000°C), o processo gera também certa quantidade de energia térmica e vapor d'água condensado. O calor liberado, como o vapor d'água, pode ser reaproveitado no processo de geração de energia em turbina a gás, aumentando seu rendimento global acima de 80% (Riso energy report, 2002). Essa alta temperatura

limita também na escolha do material empregado, utilizando como opções tanto para o eletrodo e o eletrólito a cerâmica avançadas e ligas especiais, desta forma os principais materiais utilizados como cátodos/eletrólitos da IT-SOFC são basicamente de materiais cerâmicas (AQUINO, 2012).

3.6. O Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo e foi identificado pela primeira vez pelo cientista britânico Henry Cavendish, em 1776. O gás hidrogênio (H_2) no seu estado puro, não está presente na natureza em quantidades significativas sendo, portanto, um vetor energético, ou seja, um armazenador de energia (LINARDI, 2010).

O termo "economia do hidrogênio" é empregado para caracterizar o regime energético que estaria fundamentado no hidrogênio e na célula a combustível. Esse termo é proveniente dos Estados Unidos, na década de 1970, quando se aumentou o interesse científico sobre a utilização do hidrogênio como vetor energético, e se refere a todas as etapas que o hidrogênio requer (PROCAC, 2002).

Segundo a cadeia produtiva para a "Economia do Hidrogênio", esta pode ser dividida em três etapas: a produção, a entrega e o uso. A produção inicia-se com o uso de um recurso energético primário, renovável ou não-renovável, capaz de produzir o hidrogênio. Ao ser escolhida a fonte para o hidrogênio, o processo de produção pode acontecer por meio de três processos: foto-conversão; eletrólise; e por um reformador para os combustíveis fósseis. As etapas a seguir estão os meios de transporte, atualmente caminhões ou dutos, e os sistemas de armazenagem do hidrogênio, gás ou líquido. Finalmente o uso tem se a geração de eletricidade, a energização residencial e comercial, os transportes e as aplicações industriais (ESCHER, 1983; DUNN, 2002; HORHRICH, 2008).

O Hidrogênio por ser importante vetor energético e é considerado o melhor combustível para CaC's ou pilhas, pois sua obtenção pode ser feita a partir de energia elétrica (via eletrólise da água), pelas fontes hidroelétrica, geotérmicas, eólicas e solares fotovoltaicas e também a eletricidade a usinas nucleares. Alternativas são: a energia a partir da biomassa como etanol, lixo urbano, rejeitos da agricultura etc. Por fim, as fontes de combustíveis fósseis como petróleo, gás natural etc. Toda essa flexibilidade para obtenção do gás hidrogênio é importante, pois permite a cada país a obter seu gás com sua melhor fonte e disponibilidade (CGEE, 2002; LINARDI, 2010).

Uma fonte comum e abundante de hidrogênio é a água, composta por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio (MINH, 1993). Entretanto, a principal fonte do hidrogênio na atualidade, é o gás natural e o carvão, que não são fontes de energias renováveis, há estudos indicam que no futuro o hidrogênio poderá ser obtido através de biomassa, que é uma fonte renovável de energia (GOLDEMBERG, 2010).

No corpo da célula, os combustíveis primários podem ser reformados ou oxidados diretamente, depende apenas das características do ânodo, combustível e do sistema em geral, essa é uma característica importante, pois a SOFC e sua operação não fica dependente do combustível hidrogênio que apresenta alguma dificuldade na sua produção, armazenamento e distribuição (KLEIN, *et al.* 2008).

Ainda de acordo com Goldemberg (2010) o armazenamento do hidrogênio é um problema, devido a sua baixa densidade energética, o uso do hidrogênio comprimido é a forma mais viável, embora sejam possíveis a armazenagem de hidrogênio líquidos e ou hidretos metálicos, embora a armazenagem dessas de ambas ser muito complexa, pois considerando sua compatibilidade com a infraestrutura existente e logística (produção, estocagem e distribuição), deveria ocorrer mudanças significativas para o hidrogênio líquido e hidretos metálicos produzidos.

A separação de oxigênio do ar para uso industrial produz aproximadamente 100 milhões de toneladas de O₂ a cada ano. Esse mercado deverá expandir em curto prazo, pois virtualmente todas as tecnologias de energia limpa em grande escala precisam de O₂ (GARCIA, 2013).

Apesar das CaC's não produzirem resíduos tóxicos ou nocivos ao meio ambiente, a produção do combustível hidrogênio por ser necessário produzi-lo a partir de outras moléculas de hidrocarbonetos. Assim, a reforma dos compostos derivados do petróleo, tem como subproduto o carbono, que ao entrar em contato com o ar atmosférico reagem com o O₂, resultando em monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂), que são compostos altamente poluentes, que causam poluição atmosféricas e diversos impactos ambientais (NETO, 2005).

Outro problema em relação a obtenção do hidrogênio é se a energia elétrica fornecida para a reação de eletrólise da água, for proveniente de termoelétricas, essa fonte também produzira subproduto carbono, que também formará CO₂ e causará os mesmos impactos ambientais já descrito no parágrafo anterior. (NETO, 2005). Logo, é necessário buscar fontes de energia elétrica para a eletrólise da água, proveniente de fontes renováveis, e também na diminuição do custo de sua produção, armazenamento e distribuição que são muito elevados, já que o H₂ necessita de investimento na segurança e infraestruturas de suas etapas. (BLOMEN, 1993)

3.7. Cátodo de BSCF

A origem do cátodo formado de cobaltito férrico dopado com estrôncio (BSCF) provém de um material que dá base para essa composição, um importante composto de estrutura cristalina do tipo perovskita conhecido como SrCoO (BONTURIM, 2012). O crescente interesse nos componentes das células a combustível que utiliza o cátodo BSCF se deve a elevada condutividade iônica de oxigênio e sua excelente estabilidade em ambientes oxidantes e redutores (AQUINO, 2012).

O óxido misto constituído de Bário (Ba), estrôncio (Sr), cobalto (Co) e Ferro (Fe), e identificado pela nomenclatura (Ba_{1-x}Sr_x)(Co_{1-y}Fe_y)O_{3-δ}- BSCF é um composto que tem alta permeabilidade de O²⁻, ou seja, deve possuir boas propriedades para promover as reações de redução do Oxigênio O₂ a íons O²⁻. Assim, a estrutura

cristalina do tipo pseudo-perovskita, que preenche praticamente todos estes requisitos citados no decorrer do presente trabalho e, seu grande interesse deve-se, principalmente, à importante propriedade de condutividade mista (iônica e eletrônica) na região da interface (SUN, 2009). Este material é um condutor adequado para exercer a função de cátodo em temperaturas até aproximadamente 750°C, necessitando de uma microestrutura com porosidade controlada para permeação do gás oxidante (ar ou oxigênio puro), homogênea distribuição granulométrica entre suas partículas e compatibilidades química e térmica com os demais componentes da IT-SOFC (SINGHAL, 2000; QIU *et al.*, 2003; LEE, *et al.*; 2006).

Segundo Patra *et al.* (2011) o $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) tem atraído muita atenção, devido à alta atividade catalítica para a redução do oxigênio, permeabilidade de íons. Bonturim (2012) sintetizou o $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$, no qual após o tratamento térmico acima de 850°C manteve a estabilidade composicional do particulado, já os valores da estequiometria real e estequiométrica teórica ficaram próximos, houve presença de 0,5% em massa de carbono residual dos particulados. Para Chen *et al.* (2007) a estrutura de perovskita foi observada para todas as composições, com a presença de ferro e também investigou a influência da dopagem de ferro na fórmula geral $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0,0-1,0$).

Wei *et al.*, (2006) sintetizaram $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{3\pm\delta}$ variando o x entre ($0.3 \leq x \leq 0.7$), no qual obtiveram particulados com estrutura pseudo-perovskita para $x \leq 0.6$, utilizando o métodos de complexação com EDTA.

Shao *et al.* (2004) divulgaram um novo material catódico para IT-SOFC, o BSCF $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_3$ (BSCF), quando o incorporou uma célula de filme fino de céria dopada, permitindo assim que altas densidades de potências fossem atingidas, utilizando hidrogênio como combustível.

Já Fischer *et al.*, (2007) fizeram uma relação entre a condutividade iônica e a concentração do dopante nos sistemas de fórmula geral $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2.5}$ onde x e y variam de 0,0 a 1,0. Os resultados mostraram que a substituição de Sr por Ba resultou num aumento da condutividade iônica do material, com a maior condutividade iônica obtido por $\text{SrFeO}_{2.5}$.

3.7.1. Processo de síntese BSCF

Os métodos mais utilizados para obtenção de particulados para materiais catódicos BSCF são: Métodos por reação no estado sólido, métodos dos citratos modificados e método de complexação dos citratos – EDTA. O último o qual será utilizado no presente estudo.

O método por reação por estado sólido é um processo de produção de material cerâmico de fácil manipulação, ocorre com a mistura mecânica de sais dos metais da composição, na sequência há o aquecimento até a temperatura que ocorra a obtenção dos óxidos pela composição, obtendo assim os particulados, que são misturados e secos (SHAO, 2009).

O método por reação por Estado Sólido é bastante utilizado nas indústrias devido ao seu baixo custo. Mas há algumas desvantagens, pois, o produto apresenta pouca homogeneidade, formando fases secundárias indesejáveis, também há perda da área específica do material devido à alta temperatura. (PASSOS, 2012; SHAO, 2009).

No Método dos citratos modificados utiliza-se nitrato dos metais adicionados a uma solução de ácido nítrico (HNO_3) e ácido cítrico, há também a adição de Hidróxido de Amônio (NH_4OH) para correção do $\text{pH} = 9$. A solução é agitada, aquecida ocorrendo dessa forma uma combustão espontânea, gerando um produto final (PASSOS, 2012; SHAO, 2009).

O método de Complexação Citratos – EDTA, utilizado neste estudo, é uma técnica muito utilizada para produção de materiais cerâmicos, onde ocorre dissolução dos sais de nitratos dos metais dos compostos denominada solução catiônica, e outra solução é preparada contendo ácido etilenodiamino tetracético - EDTA dissolvido em Hidróxido de amônia (NH_4OH) solução denominada agente complexante. Por fim, a solução catiônica e complexante é misturada em seguida é adicionado o ácido cítrico, essa solução é agitada por 24h, depois aquecida a 200°C , formando assim um gel com estrutura esponjosa (PASSOS, 2012; BONTURIM, 2012; SHAO, 2009).

Alguns estudos têm demonstrado que os métodos de síntese podem afetar a morfologia, a condutividade, o tamanho de cristalino e microestrutura de superfície dos particulados derivados (BONTURIM, 2012; SHAO, 2009). Tais diferenças podem ter uma influência evidente em suas propriedades em aplicação como cátodos para SOFC. Estabelecer a relação entre a rota de síntese de particulados e as propriedades de cátodo, é por consequência, importante para otimizar o desempenho cátodo (SHAO *et al.*, 2009).

3.7.2. Estrutura cristalina peroviskita

A estrutura do tipo peroviskita é um composto ternário de fórmula ABO_3 , no qual os cátions A e B possuem tamanhos diferentes de forma considerável e são metálicos, esses cátions cristalizam-se em um arranjo cristalino. Sua estrutura cúbica é composta de três íons diferentes na forma ABO_3 , o átomo A tem íon de valência $+2$ e é o maior em tamanho, e o íon B possui valência $+4$, o átomo de oxigênio (O), é representado pelo seu íon de valência -2 (CHIANG, 2007; GARCIA, 2000).

A estrutura cerâmica cristalina é derivada da estrutura cúbica de face centrada (CFC), no qual o sítio A é um cátion alcalinos terrosos estão dispostos nos vértices da Figura 4, é maior em tamanho, e o oxigênio, formam juntos um reticulado tipo CFC. O sítio B é formado por cátion de transição, menor, ocupa os locais octaédricos nesse arranjo, e tem somente átomos de oxigênio como vizinhos próximos, como visto na FIG. 5 (BONTURIM, 2012 *apud* CHIANG, 2007).

As peroviskitas distorcidas ou pseudo peroviskitas, são materiais que sofrem uma transformação cristalográfica quando atinge temperatura de 200 a 260°C, passando de fase ortorrômbica para romboédrica, o que altera seu volume. (BONTURIM, 2012 *apud* CHIANG, 2007)

FIGURA 5: Representação da estrutura cristalina perovskita cúbica (BONTURIM, 2012)

3.7.3. Calcinação

A calcinação é um processo de tratamento térmico que consiste em transformar metais, nitratos, cloretos e carbonatos em óxidos de seus elementos químicos. Logo ele oxida as substâncias presentes de um material, eliminando contaminantes presente, incluindo carbono residual na amostra, apenas em função da temperatura e tempo de calcinação (VARGAS, 2007).

A sinterização ocorre em fornos (muflas) de altas temperatura, na ordem 1000°C, as amostras são desaglomeradas, e colocadas na mufla em um suporte refratário cerâmico (cadinho a base de alumina) para evitar contaminações da amostra com o meio (BONTURIM, 2012 *apud* VARGAS, 2007).

3.7.4. Sinterização

A sinterização é um processo no qual o material, em forma de particulado ou compactado, é tratado termicamente em uma temperatura acima da metade da temperatura de fusão do material, o que faz com que ocorram mudanças na estrutura do

material, através de mecanismos de transporte de massa, obtendo um material estável, sólido e homogêneo (GERMAN, 1984; WELLER, 1994)

Os grãos mudam de forma ao atingir a densificação máxima da amostra, assim o fenômeno mais importante da sinterização é a redução da energia livre da superfície do sistema, que significa a tendência que o sistema tem em atingir o estado de menor energia livre, ocorrendo uma redução nas áreas das superfícies e interfaces do material compactado, onde ocorre o crescimento do grão transformando as partículas pequenas em maiores, além da substituição das interfaces gás-sólido (GERMAN, 1984)

O primeiro estágio ocorre a acomodação das partículas, além no início da formação de ligações entre área de contato entre elas, ou seja, a formação de pescoços, nessa etapa a quantidade de poros (espaços vazios entre partículas) não se alteram. O segundo estágio se dá com o aumento da temperatura e energia, aumenta a quantidade de pescoços, ocorrendo maior transferência de massa, logo, aumentando o volume das ligações, e conseqüentemente a redução dos espaços entre partículas, e porosidade. O último estágio ocorre com a definição dos grãos e seu crescimento, já que os grãos maiores absorvem os menores, aumentando sua massa, o que diminuindo muito o tamanho dos poros fechados no material. Na FIG. 6 está disposto o processo de sinterização de um material, onde ocorre o processo em três estágios (CHEN, 2009; SHAO, 2012; BOTURIM, 2012).

Existem diversas rotas para a sintetização do óxido de BSFC, algumas dessas rotas são: Os métodos de síntese por via seca, método por via úmida, processo de mistura de óxidos (reação de estado sólido), processo sol-gel, precursores poliméricos (método Pechini), métodos de complexação, co-precipitação, reação de combustão, síntese hidrotermal entre outros (CHEN, 2009; SHAO, 2012; BOTURIM, 2012).

Segundo Bonturim (2012), o processo de síntese dos particulados de BSFC para o material catódico por meio do método por complexação utilizando ácidos Etilenodiaminotetracético e ácidos cítricos (como agentes), também chamado de complexação dos Citratos-EDTA, no qual há uma mistura com sais dos cátions de interesse, em uma solução com pH controlado, é o que apresenta maior eficiência,

devido as possibilidades de controle de parâmetros do processo nas reações de complexação que influenciam nas propriedade dos compostos obtidos, por exemplo na estequiometria, tamanho das partículas, que influenciam nas propriedades da cerâmica final.

FIGURA 6: Representação dos estágios de sinterização. (VARGAS, 2007 apud RICHARSON, 1992).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nestes itens são apresentadas as matérias-primas utilizadas para a preparação dos particulados de Cobaltito férrico de bário dopado com estrôncio ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$) utilizando Método de Complexação dos Citratos - EDTA. E para melhor entendimento é apresentado um esquema simplificado para a realização do Procedimento experimental constituído de Preparação, Processamento e Caracterização dos materiais obtidos (FIG. 7).

FIGURA 7: Fluxograma simplificado das etapas experimentais.

4.1. Matérias Primas

Para síntese e caracterização do $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$ foram realizados experimentos de acordo com a técnica descrita abaixo, e utilizando as seguintes matérias primas:

- Água Destilada.
- Ácido Etilenodiamino tetra-acético (EDTA) – $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ – com pureza de 99,998% (Aldrich);
- Ácido Cítrico – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – P.A. (Merck);
- Nitrato de Bário - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - com pureza maior que 99,9% (Aldrich);
- Nitrato de Estrôncio - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - com pureza maior que 99,9% (Aldrich);
- Nitrato de Cobalto hexahidratado - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - com pureza maior que 99,9% (Aldrich);
- Nitrato de Ferro nonahidratado – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – com pureza maior que 99,9% (Aldrich);

4.2. Procedimento Experimental

Para a realização do procedimento experimental adotado no presente estudo, fez-se a utilização de parâmetros fixos utilizados em outros estudos.

4.2.1. Síntese de particulados

O método de síntese de BSCF adotado no presente trabalho foi baseado nas reações de estado sólido e reações em fase líquida. A reação em fase líquida consiste no processo de complexação em que os agentes quelantes, que são substâncias orgânicas cíclicas ou acíclicas, no qual, possuem em sua estrutura átomos como o oxigênio, enxofre, nitrogênio, entre outros, que contêm pares eletrônicos não compartilhados, desta maneira sua geometria molecular favorece a formação de sítios de interação com íons metálicos que são atraídos por forças eletrostáticas (LIN, W. *et al*, 1998). Assim, esses agentes quelantes atraem os íons metálicos presentes na solução precursora, portanto o método é conhecido como método de complexação por EDTA-citratos.

Essa rota de síntese via métodos citratos – EDTA, para a obtenção do particulado tem a característica de homogeneizar a amostra, assim os cátions são distribuídos de maneira homogênea a solução precursora.

De acordo com a FIG 8, primeiramente fez-se a pesagem dos reagentes de interesse, no caso, os sais de nitrato dos respectivos cátions Ba (NO_3); Sr (NO_3)₂; Co (NO_3)₂ 6H₂O; Fe (NO_3)₂ 9H₂O. As relações estequiométricas para síntese de Ba_(x)Sr_(1-x)Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3±δ} – BSCF foram calculadas para os valores de x=40 e x=60 . Na sequência, foram feitas as pesagens dos agentes complexantes EDTA e ácido cítrico, na proporção 40:60 em massa e quantidade de NH₄OH e NHO₃ suficiente para ajuste do pH, FIG. 9.

FIGURA 8: Sais de nitratos (NO_3); Sr(NO_3)₂; Co (NO_3)₂ 6H₂O; Fe (NO_3)₂ 9H₂O e agentes complexantes EDTA.

FIGURA 9: Fluxograma do processo de síntese via método citratos – EDTA para obtenção de particulados de BSCF

Em um béquer, o EDTA foi dissolvido com o hidróxido de amônio - NH_4OH e a adição desta base foi realizada até que atingisse a completa dissolução do EDTA. Em seguida, no béquer contendo EDTA dissolvido em NH_4OH foram adicionados os sais de nitratos solubilizados em água destilada, sob agitação. Posteriormente foi adicionada a quantidade de solução de ácido cítrico para completa mistura dos reagentes obtendo-se assim a solução percussora.

Na sequência, foi feito o ajuste de pH da solução, de acordo com o valor de pH escolhido como padrão para a reação, que o valor de pH igual a 6,0. De acordo com Shao *et al.*, (2012) e Patra *et al.*, (2011) a necessidade de controle de pH da solução é fundamental, pois influência no processo de síntese, devido às variações nas propriedades de complexação dos agentes utilizados.

Após a correção de pH a solução foi aquecida a (100°C), sob agitação afim de eliminar água presente na solução e posterior formação de solução viscosa (gel), como apresentada na FIG. 10.

FIGURA 10: Fotografia representativa da solução viscosa em rotação, após a correção do pH.

Assim que pronta, a solução viscosa foi submetida ao tratamento térmico a 200°C por 5h em uma mufla, assim obtendo-se a esponja de BSCF (BONTURIM, 2012). A esponja (puff) foi desaglomerada com a ajuda de um almofariz de ágata gral e pistilo de ágata, em seguida, levado para a etapa de calcinação a temperatura de

900°C por tempo de calcinação de 5h, obtendo-se o particulado de BSCF como visto na FIG. 11.

FIGURA 11: Solução precursora e Esponja (Puff) pós tratamento térmico.

Por fim, o material particulado foi moído no moinho de alta energia em uma rotação de 300 rpm por 4 horas, para que o particulado obtivesse a granulometria adequada (FIG. 12) e novamente foi desaglomerado com a ajuda de um almofariz de ágata gral e pistilo de ágata, em seguida, desta maneira o material particulado alcançou a granulometria desejada e estava pronto para ser conformado em pastilha cerâmica.

FIGURA 12: Fotografia do moinho de alta energia e gral e pistilo de ágata com material particulado finalizado.

4.2.2. Processamento cerâmico

Os particulados de BSCF obtidos foram conformados por prensagem uniaxial a 250 MPa, em uma prensa com matriz de punção duplo, desta maneira, obtendo-se pastilhas cilíndricas de diâmetro de 5mm. Na FIG. 13 são apresentadas as etapas de conformação e sinterização de BSCF.

FIGURA 13: Fluxograma do processo de conformação e sinterização das amostras de BSCF.

As pastilhas (FIG.14) foram submetidas à etapa de sinterização na temperatura de 1000°C, por 1h, conforme as condições adotadas por Bonturim (2012). Na qual, essa faixa de temperatura e tempo foi considerada a mais adequada em

relação à porosidade, formação de fase secundária dilatação térmica e condutividade elétrica.

As condições de sinterização são importantes, pois definem as características para a formação de um corpo cerâmico adequado, para a acomodação que ocorre entre partículas no grão no corpo cerâmico já compactado sejam as ideais.

FIGURA 14: Fotografia da Pastilha Sinterizada.

4.2.3. Caracterização dos Particulados

Com a rota de síntese dos Citratos - EDTA, formou-se os particulados de BSCF que foram caracterizados empregando-se as seguintes técnicas:

- Análise Termogravimétrica – ATG;
- Análise Térmica Diferencial - ATD (identificação dos compostos voláteis da reação);
- Análise Química por Fluorescência de raios X - FRX (identificação dos elementos constituintes na composição);

- Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (observação de morfologia e do tipo de aglomeração das partículas);

- Análise de Difração de raios X - DRX (identificação das estruturas cristalinas);

Análise Granulométrica por Detecção de raios X - CILAS (determinação da distribuição granulométrica);

- Análise por Adsorção Gasosa - B.E.T. (determinação da área de superfície específica);

- Picnometria por Gás Hélio (medidas de densidade real).

4.2.4. Caracterização das Cerâmicas

As cerâmicas de BSCF obtidas foram caracterizadas empregando-se as seguintes técnicas: Análise por Difração de raios X - DRX (Identificação da estrutura cristalina da cerâmica), Medidas de Densidade (determinação das densidades pelo princípio de Arquimedes), Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (observação de morfologia da cerâmica), e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (medida de condutividades eletrônica e iônica).

4.3. Técnicas de Caracterização

Será abordado neste tópico, a descrição dos princípios de funcionamento das técnicas de caracterização, que foram utilizadas no desenvolvimento do presente estudos, mostrando como ocorre a caracterização dos materiais e sua importância no trabalho.

4.3.1. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG), é uma técnica, cujo seu objetivo é a determinação da variação de massa da amostra (perdas e ganhos) que são expressas em porcentagem (%) ou miligramas (mg) do material, em função da temperatura (controlada), expressa em graus célsius (°C) e tempo, em minutos. (ACCHAR, 2006)

A diferença de temperatura ou fenômenos térmicos sobre a amostra, faz com que ocorra diferentes reações, conforme o aumento ou diminuição da temperatura, como na oxidação e redução, envolvem ganhos e perdas de massa no material, além da decomposição da amostra. Outro fator importante nessa análise, é que ela permite verificar em qual temperatura a amostra adquire uma composição fixa e mais estável (BROWN, 1988; WENDHAUSEN, 2012).

Essa análise ocorre dentro de um forno acoplado a uma balança (termobalança) que possam fazer essas medições em um determinado intervalo de tempo da marca SETERAM INSTRUMENTATION, modelo LANSYS S60/51935, esse equipamento pode fazer análise nas mais diversas condições experimentais, como diferentes atmosferas gasosas e massa de amostras e diferentes temperaturas.

4.3.2. Análise térmica diferencial – ATD

Essa técnica de análise de fluxo de calor é derivada da análise térmica diferencial (DTA). Essa análise tem como objetivo captar dados de fluxo de calor da amostra a ser analisada, em comparação com o material de referência, que pode ser a alumina, ou mesmo o suporte vazio. (BROWN, 1988).

Segundo West (1984) essa técnica é utilizada para acompanhar as transformações que ocorrem em uma determinada amostra com o aumento da temperatura, como as transformações de estrutura, reações que envolvem liberação

ou absorção de energias e transformações de fase, mudanças de estado físico, e aparecimento de outras fases.

Essa técnica ocorre com as amostras e o material de referência que são colocadas em um cadinho, sob uma placa de material condutor, onde ocorre a diferença de temperatura, assim é possível avaliar a temperatura, em relação ao fluxo de energia entre os cadinhos, e é analisado quem absorve mais calor, é o que apresentar maior fluxo (endotérmico). Entretanto, o que liberar mais calor, ou processo exotérmico, essa energia passara para base metálica, produzindo outro potencial elétrico, que o equipamento captará e registrara a informação (ACCHAR, 2006).

As duas técnicas tanto a ATG como a ATD, foram obtidas em um analisador térmico marca SETARAM INSTRUMENTATION, modelo LANSYS S60/51935, e a temperatura de aquecimento do material foi de 0 a 130°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e fluxo de ar sintético.

4.3.3. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica capaz de fornecer dados necessários para saber a estrutura atômica do material, esse resultado é obtido através da análise de difratometria de raios x, no qual, é possível identificar as fases cristalinas, as estruturas cristalinas dos parâmetros, e os parâmetros de rede das células unitárias (ACCHAR, 2006 e CULLITY, 1987).

A técnica de difração de raios X utiliza-se da interação da radiação eletromagnética da faixa de comprimento de onda característicos para os raios X, sobre a estrutura atômica do material estudado, que pode ter um arranjo específico. De acordo com Rodrigues (2005), os raios X são formado dentro de um tubo a vácuo, onde ocorre a aceleração dos elétrons contra um alvo metálico, assim, ocorrendo uma interação entre elétron-átomo (alvo), e o deslocamento dos elétrons que se encontram na parte mais interna do átomo do alvo, o que por consequência, promove a transição

dos elétrons das camadas mais externas da eletrosfera, liberando energia na forma de fótons, característicos de raios X.

Ocorre a incidência do feixe de raios X sobre a superfície de um material e que pode proporcionar a interferência construtiva das ondas eletromagnéticas, através da eletrosfera dos átomos do material, e por consequência, gerando difração das mesmas, os feixes são difratados e em seguida são contabilizados por um detector denominado, difratômetro (CULLITY, 1956; PADILHA, 2004; LIANG, 2009).

O feixe difratado pelos átomos no retículo cristalino e nos planos cristalográficos, seguem a lei de Bragg, que é representada pela equação 4.3.3.1, no qual, há uma relação entre o comprimento de onda (λ) incidente e a distância interplanar d_{hkl} , sob um ângulo θ na superfície do plano. Essa relação é expressa pela equação 4.3.3.1.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Eq. 4.3.3.1})$$

Onde:

n = números inteiros de comprimento de onda;

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d_{hkl} = distância interplanar;

θ = Ângulo de incidência dos raios X.

Os difratogramas foram obtidos através de um difratômetro da marca RIGAKU®, modelo MULTIFLEX, utilizando radiação $K\alpha\text{Cu}$ (1,54178Å). As condições de análises para a identificação de fases nas amostras, foram analisadas com uma radiação $\text{CuK}(\alpha)$, na faixa angular (2θ) de 10° a 90°, com passo contínuo de 2° por minuto. Já as condições para o Refinamento por Rietveld foi utilizado uma faixa angular (2θ) de 10° a 90°, com passo de 0,02° por 6 segundos por passo.

4.3.4. Método Rietveld

Método de Rietveld é um método computacional para refinar as estruturas de cristal usando dados de difração de nêutron, e é técnica para análise estrutural, determinação cristalina, medidas dos parâmetros de rede e a análise quantitativa de DRX, método do pó (RODRIGUES, 2005; RIETVELD ;1959)

Segundo Rodrigues (2005), o Método Rietveld ocorre devido ao ajuste ponto a ponto de todas as intensidades encontradas durante o experimento em relação as intensidades calculadas, que foram baseadas em um modelo cristalino padrão, além, de diversas outras características do equipamento e amostra. Logo, esses parâmetros são refinados utilizando o método dos mínimos quadrados, no qual tem o objetivo de minimizar os resíduos.

4.3.5. Espectrometria de Fluorescência de raios X por energia dispersiva – FRX

A técnica de Espectrometria de Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX), é utilizada para o estudo da composição química de um material, denominada também como análise elementar. Essa análise pode ser qualitativa, na qual é possível identificar os elementos presentes na amostra e/ou análise quantitativa, onde é possível quantificar determinados elementos de interesse. Os resultados das análises quantitativa são expressas: (%) em massa, (%) atômica ou partes por milhão (ppm).

A técnica de Espectrometria de Fluorescência de raios X, ocorre a partir dos raios X emitidos pelos elementos presentes no material analisados, que são detectados através de um semicondutor presente no equipamento, que mede na faixa de ppm (EWING, 1972).

O Equipamento utilizado para essa análise foi um espectrômetro SHIMADZU modelo EDX-900HS, as amostras foram condicionadas a vácuo.

4.3.6. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As características estruturais, morfológicas e composição dos materiais tanto no material particulado, quanto no material compactados e sinterizados, foram feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essas análises foram realizadas na superfície das amostras sintetizadas

A análise de microscopia eletrônica de varredura, ocorre quando um feixe de elétron é produzido em um canhão de alta voltagem e por diferença de potencial é acelerado, esse evento ocorre dentro de uma coluna, enquanto lentes magnéticas focalizam e convergem o feixe para a superfície da amostra, em uma câmara isolada de baixa pressão. Essa interação dos elétrons direcionada para a amostra, no qual ocorre uma característica de profundidade (BONTURIM, 2012, *apud* PADILHA, 2004 & DINGER, 2005)

Para determinar a composição elementar do material, no MEV há um detector específico, denominado EDS (Espectrometria de raios X por energia dispersiva), instalado na câmara de baixa pressão do equipamento.

4.3.7. Picnometria de gás Hélio

A análise de picnometria de gás Hélio consiste na obtenção do volume de um sólido (amostra), através de um fluxo de gás hélio (He) que é reduzido em uma câmara de medida, esse fenômeno ocorre, devido à presença do próprio sólido, assim

possibilitando a determinação da densidade real (g/cm^3) do material sólido com a porosidade. Todos os cálculos são realizados automaticamente pelo software do equipamento (MOURA, *et al.*, 2002).

Ao inserir o material na câmara de gás, no qual, a pressão, temperatura e o volume são definidos previamente, assim o gás hélio (He) penetra na superfície do material, onde há áreas irregulares e em seus poros, e onde o volume obtido e a massa determinada, permitem o cálculo da densidade real (g/cm^3) da amostra. É utilizado o gás hélio devido a sua molécula ser pequena, facilitando assim a permeação do gás na amostra, exceto os poros isolados, que não são alcançados pelo fluxo de gás (MOURA, *et al.*, 2002).

Essa técnica foi realizada pelo equipamento picnômetro marca MICROMERITICS, modelo 1330.

4.3.8. Área de superfície específica pelo método B.E.T

A análise de adsorção gasosa tem como objetivo a determinação da área de superfície específica de uma amostra sólida, e foi desenvolvida pelos cientistas BRUNAUER, EMMETT e TELLER, e baseia-se na introdução um gás (adsorbato), na superfície da amostra (adsorvente), e assim multiplica-se a área ocupada por uma molécula desse gás, pelo total de moléculas que formam a monocamada. Assim, com a medição da quantidade volumétrica do gás na superfície da partícula, e sabendo a quantidade mássica de amostra, é possível calcular a área específica em m^2 por grama do material. (Dinger, 2005; Fernandes, 2011)

De acordo com a teoria de BET, esse cálculo se dá pela equação 4.3.8.1:

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (\text{Eq. 4.3.8.1})$$

Onde:

P_o = Pressão de saturação do gás;

V_a = Volume do gás adsorvido;

P = Pressão;

V_m = Volume de gás adsorvido para completar a monocamada;

C = Constante

Segundo Vargas (2007), com o resultado do B.E.T, também é possível calcular o tamanho médio das partículas, levando em conta que a partícula tem geometria esférica como apresentando na equação 4.3.8.2:

$$D = \frac{6}{\rho t \cdot S} \quad (\text{Eq. 4.3.8.2})$$

D = diâmetro médio da partícula (μm)

ρt = densidade teórica do material (g/cm^3)

S = área superficial específica do material (m^2/g)

4.3.9. Análise de Distribuição granulométrica – CILAS

Embora haja diversas maneira de se medir a granulometria das amostras, tanto manuais quanto automática, a análise granulométrica de espalhamento a laser permite determinar o diâmetro médio da partícula, expresso em micron (μm) (REES, 1998).

Essa técnica se aplica a partir da utilização de um feixe de laser (He-Ne) colimado, no qual o feixe é direcionado através de um sentido ótico, no qual, esse caminho contém um fluido (ar, água ou álcool), por onde o material analisado é

disperso, e ao atingir a partícula dispersar no fluido, ocorrerá espalhamento por difração, refração ou reflexão, e esses feixes são detectados e analisados pelo equipamento, que calcula a distribuição volumétrica das partículas, considerando que a partícula é esférica (ORTS, 1993).

É importante ressaltar que devesse evitar a formação de aglomerados durante a análise, pois não possibilitará a análise real do tamanho da partícula. Esse método é denominado métodos de espalhamento de luz laser, ou método de Fraunhofer (teoria de difração), quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração do feixe luminoso, e a teoria de Mie (teoria de difração-difusão), que valida partículas maiores que o comprimento de onda luz utilizada (RAWLE, 2002; ALLEN, 1968).

O equipamento utilizado foi o granulômetro CILAS, modelo 1064, há um preparo prévio das amostras no equipamento de ultra-som, durante 3 minutos para serem dispersados, o solvente utilizado foi álcool e um dispersante.

4.3.10. Determinação de Carbono e enxofre

A determinação do carbono residual é importante, devido ao fator que os compostos orgânicos devem ser eliminados nas etapas de tratamento térmico, pois a presença do carbono residual no material pode comprometer suas propriedades e características.

A análise quantitativa de carbono residual e enxofre residual, foi determinada pela técnica de análise elementar, utilizando um analisador de Carbono enxofre da marca LECO, modelo SC-400. No qual, esse equipamento é acoplado a um forno de radiofrequência, utilizando a radiação infravermelho, que determina através de absorção de radiação a quantidade de carbono e enxofre liberada no material estudado, durante a queima (GODOI, *et al.*; 2010)

4.3.11. Densidades da cerâmica

É importante a análise da densidade dos corpos cerâmicos após a sinterização, pois as características do material mudam conforme o tratamento térmico submetido, e densidade pode variar.

Há duas medidas de densidade no presente estudo, a densidade geométrica e a densidade aparente, ambas são de extrema importância, já que apresentam diferentes maneiras de ser avaliada. Enquanto a densidade geométrica é realizada não levando em consideração a porosidade do material (material denso). Entretanto, a densidade aparente se dá em uma amostra levando em conta sua porosidade (espaços vazios no material).

A densidade real do material é obtida através da ficha cristalográfica do composto, ou por picnometria de gás hélio.

4.3.12. Densidade geométrica

A densidade geométrica foi realizada previamente com a medida de massa, diâmetro, espessura da amostra, para o cálculo da densidade geométrica. (Equação 4.3.12.1).

$$\rho_g = \frac{m}{vc} \quad (\text{Eq. 4.3.12.1})$$

Onde:

ρ_g = densidade geométrica (g/cm³);

m = massa do corpo de prova (g);

vc = volume do corpo de prova cilíndrico (cm³).

4.3.13. Densidade Aparente

Para obter os resultados de densidade aparente foram realizados pelo método de imersão em água, conhecido como método de Arquimedes, mostrado na equação 4.3.13.1, no qual a amostra foi submetida a imersão em um fluido (água) e sofre a ação de duas forças (peso e empuxo), e a intensidade do empuxo é igual e contrária ao peso do fluido deslocado pelo corpo (Reed, 1995), de acordo com a equação 4.3.13.1;

$$\rho A = \frac{(ms \cdot \rho L)}{(mu - mi)} \quad (\text{Eq. 4.3.13.1})$$

Onde:

ρA = densidade aparente (g/cm³);

ms = massa do corpo seco (g);

ρL = densidade do líquido usado (água), na temperatura ambiente (g/cm³);

mu = massa do corpo úmido (g);

mi = massa do corpo imerso (g).

A amostra sinterizada é imersa em um fluido (água) fervente, durante tempo suficiente para que o mesmo penetre na superfície irregulares e regiões onde há porosidade, na qual o fluido possa entrar. Assim, as amostras foram colocadas em água destilada, em um período de 2h, e forma natural foi esfriada até a temperatura ambiente. Após seu resfriamento completo, foram feitas medidas nas amostras úmidas e imersas, o próximo passo, as amostras foram secas em estufas e suas medidas foram feitas com o material seco em uma balança da marca SHIMADZU modelo AX200 como apresentada na FIG. 15.

Portanto, a medida de densidade aparente é feita levando em conta a massa do corpo de prova imerso em água, massa do corpo seco e massa do corpo úmido (não imerso e ainda com umidade).

FIGURA 15: Balança marca SHIMADZU e modelo AX200.

4.3.14. Porosidade

Já para obter a porosidade (%) no material é necessário fazer uma relação entre densidade real, obtida na ficha cristalográfica do composto, ou por picnometria de gás, e a densidade aparente, obtida pela técnica de imersão. Apresentada na equação 4.3.14.1 para o cálculo da porosidade.

$$P = \left(\frac{(\rho_t - \rho_A)}{(\rho_t)} \right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 4.3.14.1})$$

Onde:

P = porosidade (%)

ρ_t = densidade teórica (g/cm^3)

ρ_A = densidade aparente (g/cm^3)

Em relação ao presente estudo, a porosidade é um fator de extrema importância, pois o material deve apresentar uma alta porosidade, já que deve permitir a passagem de gases.

4.3.15. Condutividade elétrica e Resistividade elétrica (Método de 4 pontas de prova)

Esse tópico consiste no estudo das duas propriedades elétricas do material, no qual, envolve conceitos do seu comportamento eletrônico durante aplicação de um campo elétrico característico, esses conceitos são a condutividade elétrica, utilizada para especificar o caráter eletrônico da amostra em relação a outra grandeza que é inversamente proporcional, denominada resistividade elétrica, ou seja, ela indica a facilidade com que o material é capaz de conduzir corrente elétrica (TIPLER, *et al.*, 2006)

Ainda segundo Tipler (2006), pode-se classificar os materiais sólidos de acordo com a facilidade que conduzem corrente elétrica, que são classificados em três grupos (em ordem decrescente de facilidade de conduzir corrente elétrica): os condutores, semicondutores e os isolantes. Os metais são considerados ótimos condutores elétricos, com uma condutividade na ordem de $10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, os semicondutores apresentam uma condutividade elétrica na ordem de 10^{-6} e $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, já os materiais isolantes elétricos apresentam uma condutividade baixa na ordem dos 10^{-10} e $10^{-20} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, e a condutividade elétrica é medida em siemens por metros (S/m) no sistema internacional de unidades (SI).

A resistência elétrica R , a resistividade ρ e o seu inverso, a condutividade σ , são grandezas ligadas as propriedades elétricas.

A resistência elétrica é entendida como a dificuldade de movimentação de portadores de carga pela estrutura do material, quando recebe a ação de um campo elétrico. A resistência elétrica pode variar de acordo com as dimensões e tipo de material do corpo de prova.

Já a resistividade elétrica, é uma grandeza característica de cada material, também relacionada com a dificuldade de movimentação de portadores de carga sob a ação de um campo elétrico, e não leva em conta as dimensões do material estudado (GIROTTI, *et al.*; 2002).

De acordo com Tipler (2006), para calcular a resistência de um material a partir de sua resistividade ou resistência, utilizamos a equação 4.3.15.1:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (\text{Eq. 4.3.15.1})$$

Onde:

R = resistência (Ω)

ρ = resistividade ou resistência específica do material ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

l = comprimento entre os contatos de medida (cm)

A = área da amostra analisada (cm^2)

Os valores de energia de ativação, que é a energia necessária para que a reação aconteça, pode ser determinada utilizando o coeficiente angulares (b) da curva de Arrhenius, expressa na equação 4.3.15.2.

$$Ea = b \cdot k \cdot 2,3026 \cdot 1000 \quad (\text{Eq. 4.3.15.2})$$

Ea = Energia de ativação

b = Coeficiente angulares

k = Constante de velocidade específica

As análises de resistividade elétrica do material estudado foram realizadas em um equipamento desenvolvido pelo Laboratório de Caracterização Elétrica de Componentes de Células a Combustível de Óxido Sólido, do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN-CNEN/SP.

O preparo da amostra cerâmica já sinterizada, no qual a amostra foi cortada do tamanho exato para que coubesse na porta amostra, suas medidas foram feitas em relação ao comprimento, largura e espessura, e foram aplicados os contatos elétricos (4 contatos) em toda a sua superfície, esses contatos foram pintados com tinta de platina e curado em forno mufla a uma temperatura de 600°C por 1h.

Após o preparado da amostra, ela foi enviada para o conjunto de equipamentos que mede a resistência elétrica do material pelo método de 4 pontas de prova DC, esse método consiste na utilização de 4 pontas de contato, duas delas

responsáveis pela medida de tensão e outras duas responsáveis pela condução de corrente elétrica pela amostra, método analítico em materiais sólidos. E as foram feitas em um forno resistivo vertical, uma porta amostras feito de Inconel 600, com hastes de alumina e contatos de fio de platina.

Nesse equipamento ocorre a excitação de corrente aplicada nas extremidades das pontas de contato externo, na qual é enviada por uma ponte de resistência LakeShore 370AC, operando no modo automático, entre $100\mu\text{A}$ e 10mA . A resistência da amostra é medida pelos contatos internos e armazenadas pelo computador que faz interface com o equipamento, ao passo que a temperatura é monitorada por um termopar tipo K, posicionado próximo a amostra. O dispositivo pode ser visto na FIG. 16.

FIGURA 16: Foto do equipamento de medida de resistividade pelo método de 4 pontas de prova DC.

As medidas foram coletadas e armazenadas por uma interface de controle *General Purpose Interface Bus* (GPIB) da *National Instruments*, em conjunto com um software alocado na plataforma *LabView*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos particulados de BSCF

As amostras de particulados de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$ – BSCF foram separadas em decorrência das suas concentrações, cujos valores de x, são iguais a 0,4 e 0,6 ou A, B, respectivamente.

5.1.1. Análise Termogravimétrica - ATG e Análise Térmica Diferencial - ATD (identificação dos compostos voláteis da reação)

Os resultados de análises termogravimétricas - ATG e análise térmica diferencial - ADT, representados na FIG. 17 são referentes aos particulados obtidos no presente trabalho, denominadas BSCF 46 (A) e BSCF 64 (B), foram comparadas entre si.

Os gráficos representados na FIG.17 apresentam a perda de massa decorrentes de reações de decomposição do material, em diferentes faixas de temperatura, o gráfico A e B são similares.

De 25°C a 150°C, há uma pequena variação de perda de massa segundo a literatura, decorrente da evaporação de água residual e umidade presente na amostra. No intervalo de 150°C a 250°C, a perda de massa foi menor, e explicação de acordo com a literatura é devido à decomposição do ácido cítrico utilizado como precursor na síntese realizada, com possível eliminação de CO e CO₂.

Já no intervalo de 250°C a 450°C, ocorreu perda de massa muito acentuada (pico exotérmico), devido a diversos fatores como a liberação e eliminação de NO₂

proveniente dos grupos de nitratos e de CO_2 . A esta faixa de temperatura inicia-se a reação de decomposição dos complexos de EDTA.

De 450°C a 750°C , ocorreu perda de massa significativa decorrente da decomposição de nitratos à NO_2 e, devido a decomposição parcial da estrutura polimérica formada pelo EDTA. De 750°C a 820°C , ocorreu outra perda de massa acentuada devido a decomposição total da estrutura polimérica formada pelo EDTA com liberação de carbono residual na forma de CO_2 , além da volatilização de traços de nitrato na forma de NO_2 . Essas perdas de massas podem estar associadas de acordo com Moharil *et al.* (2012) a mudança de estado de valência, onde ocorre uma redução dos íons tetravalente Co^{+4} e Fe^{+4} para trivalentes Co^{+3} e Fe^{+3} , aumentando a concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura em altas temperaturas.

Os picos endotérmicos em temperaturas superiores a 700°C podem estar ligados a transição de fases dos óxidos metálicos (ZHANG *et al.*, 2010)

A partir de 820°C a amostra se mostra estável sem perdas de massa significativa, embora Bonturim (2012) *apud* Brito (2009) mostram que existe traços residuais de carbonato não decomposto em temperatura mais elevadas, acima de 1000°C .

Com os resultados a partir da análise termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial – ATD, as amostras foram calcinadas na temperatura de 900°C , formando o composto BSCF com as características previamente requeridas.

(A)

(B)

FIGURA 17: Análise termogravimétrica (ATG) curva azul e Análise Térmica Diferencial – ATD curva preto das amostras BSCF 46 (A) e BSCF 64 (B).

5.1.2. Densidades, área superficial específica e diâmetro médio das partículas

Os resultados de densidade do material particulado foram obtidos pela técnica de picnometria utilizando gás Hélio, estão apresentadas na TAB. 2. As amostras foram comparadas com os valores da densidade do material, calculada por difração de raios x e por suas respectivas fichas cristalográficas, no qual o BSCF 46 e BSCF 64 puro apresentam valores iguais a $D_x = 6,164$, anexo B. Os valores obtidos estão muito próximos da densidade calculada, entretanto o valor de densidade obtido por picnometria, foi o do BSCF 64.

TABELA 2: Resultados de densidade, área superficial específica e diâmetro médio das partículas de BSCF 46 e BSCF 64, calcinados a 900°C.

Amostras	Densidade (g.cm ⁻³)	Área de superfície específica (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro médio da partícula (µm)
BSCF 46	5,33 ± 0,01	20,1 ± 0,05	0,048
BSCF 64	5,42 ± 0,01	14,6 ± 0,05	0,066

A amostra do material particulado BSCF 46 é o que apresenta resultado adequado em relação a área de superfície específica, já que é o que tem a maior área superficial de 20,1m²/g, pois aumenta a superfície de contato do material particulado e necessária para um bom desempenho catalítico (KOBISIRIPHAT, 2009). Esses valores obtidos são resultados de estudos de moagem e temperatura de calcinação encontrados na literatura, mostraram que um tempo de moagem de 4h e a calcinação a 900°C eram satisfatórios para se chegar ao valor esperado.

A partir dos valores obtidos pelo BET, de área de superfície específica, foram calculados o diâmetro médio das partículas, assumindo que o particulado possui uma geometria esférica para fins de cálculo. As amostras BSCF 46 e 64 apresentam diâmetro médio de 0,048 μm e 0,066 μm , respectivamente, sendo tamanho menores que autores como Vargas (2007) Baumann (2010) e Niedrig (2011) afirmam ter obtidos valores de diâmetro médio de partículas da ordem de 0,6 μm e 2,4 μm , respectivamente. Logo, são valores relevantes e compatíveis com o esperado, pois quanto menor o diâmetro médio da partícula maior ser sua área superficial específica, que é o que buscamos no presente estudo.

Embora a análise de distribuição granulométrica (CILAS) terem apresentados valores maiores, os resultados do BET são mais confiáveis do particulado, já que o CILAS pode ter calculados medidas dos aglomerados do BSCF.

5.1.3. Fluorescência de raios X

A análise de fluorescência de raios X é importante para certificar a composição do material, pois durante a sua síntese, tratamento térmico e preparação das amostras, podem ocorrer a contaminação do material, além de perdas de massa. Desta maneira, é importante essa análise, já que contaminações e perdas de massa influenciam diretamente na formação de fases do material, que no caso é a fase cristalina do BSCF.

As amostras de BSCF foram caracterizadas utilizando a análise por fluorescência de raios X - FRX. Os resultados da sua composição elementar são apresentados em porcentagem em massa (%massa), tomando como base a massa atômica dos elementos metálicos de interesse Ba, Sr, Co e Fe, das amostras de BSCF calcinadas 900°C por 5 h, de acordo com a TAB. 3.

TABELA 3: Composição química de BSCF

	BSCF 46 (%)		BSCF 64 (%)	
	Real	Teórico	Real	Teórico
Ba	34,883	33,129	48,1221	46,882
Sr	29,084	31,703	18,832	19,940
Co	29,394	28,430	26,720	26,822
Fe	6,637	6,736	6,318	6,355

A análise química é de extrema importância, para confirmar a composição química da amostra e também para saber se sua porcentagem em massa corresponde a estequiometria feita previamente, pois, podem ocorrer perdas de massa durante o processo de síntese, pré-tratamento térmico e calcinação, os quais as amostras são submetidas, e assim podendo influenciar nas características do material, como na formação diversas outras fases, como a de fase cristalina.

Nos resultados da Fluorescência de raios X a estequiometria real das amostras estão muito próximos aos valores teóricos da composição, que foram calculados previamente, no qual o BSCF 64 foi o que apresentou a maior proximidade com o valor teóricos, fazendo com que essa pouca variação da porcentagem em massa garanta a formação de uma composição com a proporção em relação ao Ba, Fe, Sr e Co, desejada do particulado.

5.1.4. Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X apresentadas na FIG. 18, foram obtidos no difratômetro marca RIGAKU®, MULTIFLEX, utilizando radiação $K\alpha Cu$ (1,54178 Å) com identificação de fase: na faixa angular (2θ) de 10° a 90° , com passo de $0,02^\circ/\text{min}$. Os difratogramas referentes as amostras de material particulado BSCF 46 e BSCF 64, ficaram muito semelhantes, com picos nos mesmos pontos.

Os picos indexados nas amostras calcinada a 900°C foram confirmados pelos dados apresentados na ficha cristalográfica de números 75-426, indexado no ANEXO A, é referente ao BSCF 46 e BSCF 64. Assim, de acordo com os dados obtidos podemos afirmar que são estrutura cristalina cúbica do tipo Perovskita, mostrando a obtenção de composto BSCF de fase cristalina pura característica.

FIGURA 18: Difratogramas de raios X dos particulados de BSCF46 e BSCF 64, calcinados a 900°C .

Embora os difratogramas indiquem estruturas cristalinas puras do material particulados, há a possibilidade de identificação de outras fases para sistemas que contenham elementos Ba, Sr, Co, Fe e O, podendo apresentar estruturas diferentes

das cristalinas, como por exemplo a hexagonal, o que influencia essa mudança é o tempo e temperatura de calcinação dos materiais (MULLER, *et al.* 2012)

5.1.5. Carbono Residual

A maior parte do carbono residual foram provenientes do processo de síntese do BSCF, que utilizou reagente orgânicos da reação de complexação, mas grande parte foram eliminados no processo de pré-tratamento térmico que utilizou com temperaturas de 200°C, e na etapa de calcinação, utilizou-se a forno mufla na temperatura de 900°C.

Na TAB. 4, os valores de Carbono foram de 0,20% para o BSCF 46, e 0,15% para o BSCF 64, considerada porcentagens pouco expressivas. Embora essa porcentagem pequena possa influenciar na formação de fases secundárias como carbonatos CO_3^{2-} , termodinamicamente favoráveis na presença de íons livres de bário.

TABELA 4: Teor de carbono residual das amostras BSCF 46 e BSCF 64, calcinadas a 900°C por 5h

Amostras	Carbono (%)
BSCF 46	0,20 ± 0,01
BSCF 64	0,15 ± 0,01

5.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A morfologia dos particulados após a calcinação foi observada por micrografias apresentadas na FIG. 19, entretanto, a morfologia dos particulados de BSCF 46 e BSCF 64 observou-se por micrografia no *tabletop microscope* TM300 Hitachi.

As amostras de BSCF 46 (a, b) e BSCF 64 (c, d) com magnificação de 5000x e 10000x, respectivamente. Observa-se tamanhos dos particulados bastante heterogêneos com média de 2,90 μ m e 1,86 μ m respectivamente, havendo a necessidade de maior tempo de moagem das amostras. Apresentam particulados aglomerado e densos.

FIGURA 19: Micrografias dos particulados de BSCF 46 (a,b) e BSCF 64 (c,d), calcinados a 900°C por 5h com moagem e peneirado.

5.1.7. Distribuição granulométrica (Cilas)

Os materiais particulados de BSCF calcinados foram analisados quanto ao seu perfil de distribuição granulométrica por espalhamento laser, no qual os resultados obtidos para BSCF 46 e BSCF 64 estão dispostos na FIG. 20.

FIGURA 20: Curvas de distribuição granulométrica dos particulados de BSCF 46 e BSCF 64, calcinado por 5h a 900°C e com moagem por 4 horas.

As medidas de distribuição granulométrica podem ser analisadas pelo valor de Diâmetro Médio *Fraunhofer*, as amostras foram moídas por moinho de alta energia por 4h. Os processos de moagem influenciam fortemente o tamanho e a morfologia das partículas de BSCF, já que as partículas obtidas antes do processo de moagem, apresentaram um granulometria superior a 14μm, chegando a 21 μm. Entretanto, as mostras apresentadas no gráfico da FIG. 20, referente ao BSCF 46 e o BSCF 64

apresentam tamanho de diâmetro médio de 14,12 μ m e 8,78 μ m, respectivamente, valores inferiores aos de não moagem e mais significativos.

Para fins do catodo da célula a combustível é importante que se obtenha partículas as mais homogêneas possíveis, com partículas de tamanhos maiores para formação de corpos cerâmicos mais porosos. Desta maneira, pensando nas propriedades ideais para o material cerâmico utilizadas como cátodo de Células a Combustível, por formarem estruturas mais porosas, representam maior viabilidade para produção dos corpos de prova adequados a permeação de fluxos de gás (TAN, *et al.*, 2003).

5.2. Caracterização da Pastilha de BSCF

O material cerâmico foi obtido através de prensagem uniaxial do material particulado BSCF, com uma pressão de 250MPa para formação da pastilha a verde, e assim sintetizado a 1000°C por 5h para formação do material cerâmico.

5.2.1. Medidas de Densidade (determinação das densidades pelo princípio de Arquimedes

5.2.1.1. Densidade geométrica

O principal objetivo da sinterização é obter um material cerâmico resistente com porosidade e densidade adequadas, assim que permita o fluxo de ar/oxigênio até a região de interface com o eletrólito na célula a combustível.

A medida de densidade de corpos de prova simetrizados pode ser classificada em densidade geométrica e densidade aparente. A TAB. 5 apresenta a densidade geométrica do BSCF 46 e BSCF 64 que foram de 4,54g/cm³ e 5,32g/cm³, respectivamente. Sendo assim, a amostra BSCF 64 a mais adequada, já que apresentam um valor mais próximo com a densidade teórica obtida pela ficha cristalográfica de #75-426 ANEXO A, que é $D_x = 6,164$ de do seu próprio material e do BSCF 46.

TABELA 5: Densidade geométrica das amostras BSCF 46 e BSCF 64 .

Amostra	Densidade geométrica (g/cm ³)
BSCF 46	4,54 g/cm ³
BSCF 64	5,32 g/cm ³

5.2.1.2. Densidade aparente

É importante a medição da densidade aparente, pois essa análise tem objetivo de avaliar a densificação dos corpos de prova formados de BSCF já sinterizado, já que há a necessidade de um corpo cerâmico resistente, com boa densidade e porosidade adequada para que esse material seja utilizado como material catódico de uma célula a combustível, o material deve permitir o fluxo de ar/oxigênio até a região de interface com o eletrólito.

Para obter os resultados de densidade aparente foram realizados pelo método de imersão em água, conhecido como método de Arquimedes. No qual, a densidade aparente do BSCF 46 foi de 4,50g/cm³, já para o BSCF 64 foi de 5,31g/cm³, os valores

de BSCF 46 foi o que apresentou a menor densidade, o que importante para um material catódico, já que menor densidade aparente, maior a quantidade de poros.

TABELA 6: Densidade aparente das amostras BSCF 46 e BSCF 64.

Amostra	Densidade Aparente (g/cm ³)
BSCF 46	4,50 g/cm ³
BSCF 64	5,31 g/cm ³

5.2.2. Porosidade

Os resultados de porosidade da pastilha cerâmica foram apresentados na TAB. 7, mostram a formação de maior volume de poros nas amostras com particulados BSCF 46 que foi de 21,74%, já o BSCF 64 a porosidade foi de 6,52%.

Portanto, a amostra mais porosa foi a BSCF 46, o que a torna a amostra mais adequada, visto que, quanto maior a porosidade da amostra, maior será a permeabilidade do fluxo gás oxigênio no interior do material que forma a camada do catodo do IT-SOFC, e como visto, o valor da porosidade está diretamente relacionado com a densidade aparente.

TABELA 7: Porosidade da pastilha cerâmica sintetizada a 1000°C por 1h.

Amostras	Porosidade (%)
BSCF 46	21,74

A importância da porosidade na amostra, quanto mais porosa, o material pode promover a região termodinamicamente ativa, ou seja, a região tripla fase reacional, local onde as moléculas de O_2 (g) são convertidas em íons de O_2 para migrar para o catodo até o eletrólito da Célula de óxido sólido. A literatura apresenta valores de porosidade entre 5% e 21% nas mesma temperatura e tempo de calcinação do material, no qual os resultados nesse presente estudo se enquadra, e o BSCF 46 até supera essa variação (BAUMANN, 2010 e BONTURIM, 2012)

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise morfológica realizada no microscópio eletrônico de varredura as pastilhas sinterizadas a 1000°C foram fraturadas para apresentar características como porosidade, desta maneira apresentando de maneira clara o tamanhos e distribuição de poros como mostrado na FIG. 22.

As micrografias mostram que a pastilha BSCF 46 apresentam uma alta porosidade, com poros grandes e bem distribuídos, quase que homogêneos ao longo da pastilha. Entretanto, a amostra da pastilha BSCF 64 apresentam uma alta densificação, baixíssima porosidade, sem grandes quantidades de poros aparentes.

No qual, podemos observar a diferença entre as amostras, no qual a BSCF 46 apresentam uma alta porosidade, já a amostra BSCF 64 apresentam menor porosidade, distribuição dos poros heterogênea, desta forma, apresentando identificação.

FIGURA 21: Micrografias das cerâmicas de BSCF fraturadas obtidas com particulados calcinados a 900°C, sintetizadas a 1000°C por 1h. BSCF 46 (A, C, E) BSCF 64 (B, D, F)

Os dados de porosidade para melhor entendimento podem ser comparados com a densidade aparente, já que estão diretamente relacionados. Logo, como visto na TAB. 8, são relacionados pois, quanto menor a porosidade, maior a densidade aparente e vice e versa.

TABELA 8: Porosidade da pastilha cerâmica sinterizada a 1000°C por 1h.

Amostras	Porosidade (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)
BSCF 46	21,74	4,50
BSCF 64	6,52	5,31

5.2.4. Análise por Difração de raios X - DRX (Identificação da estrutura cristalina da cerâmica)

Os resultados da difração de raios X das amostras sinterizadas, indicam a presença de fase única cristalina característica do composto BSCF, com estrutura cúbica do tipo Perovskita, (FIG. 24). Os dados foram confirmados por comparação dos picos com os planos cristalinos das fichas cristalográficas do BSCF encontrada no banco de dados PDF sob os números #14-180, #33-677, #64-413, #75-227 para BSCF 46.

Já para a amostra do BSCF 64 foram confirmadas por comparação com os planos cristalinos das fichas cristalográficas sob os números #33-677 e #23-1023. Dispensando assim as sinterizações em maior temperatura e tempo para obtenção do composto desejado.

FIGURA 22: Difratomogramas das amostras cerâmicas de BSCF 46 e BSCF 64, sinterizadas a 1000°C por 1h.

5.2.4.1. Método de Rietveld

O método de Rietveld é utilizada para análise estrutural, verificação dos parâmetros de rede das amostras e a determinação cristalina da amostra. Logo, foi possível verificar, que as duas amostras BSCF 46 e BSCF 64 apresentam estruturas monofásica e cúbicas simples. No qual, para BSCF 46 e BSCF 64 os parâmetros de rede são respectivamente $a = 3,9683$ e $a = 4,010$. Assim, obteve-se uma fase única de perovskita cúbica. O parâmetro de rede de BSCF 64 é maior, devido ao raio atômico do bário ser maior que o do estrôncio, que nessa concentração de bário é maior do que na amostra de BSCF 46, como apresentado nas FIG.26 e FIG.27.

FIGURA 23: Refinamento do Método de Rietveld do difratograma de DRX referente a pastilha cerâmica BSCF 46. O símbolo (*) indica os planos cristalinos característicos da estrutura cúbica perovskita do BSCF.

FIGURA 24: Refinamento do Método de Rietveld do difratograma de DRX referente a pastilha cerâmica BSCF 64. O símbolo (*) indica os planos cristalinos característicos da estrutura cúbica perovskita do BSCF.

5.2.5. Dilatometria (determinação dos coeficientes de expansão térmica)

A análise de expansão térmica, tem como objetivo a simulação do comportamento e cinética de fenômenos de difusão durante a sinterização do mesmo, podendo determinar características importantes como ponto de fusão (BROWN, 1988). Assim, como não foi possível fazer análise nas amostras BSCF 46 e BSCF 64, buscamos na literatura análise reproduzidas anteriormente e verificar sua curva, portanto, verificamos a análise de retração linear de Wei (2006) e Bonturim (2012).

Wei (2006) utilizou o material $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ com valores de $x = 0,3$, $x = 0,4$, $x = 0,5$, $x = 0,6$, $x = 0,7$. Em temperatura variando de 0 a 1100°C , apresentado na FIG. 26. Já Bonturim (2012) utilizou seu material $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ com $x = 0,5$ no qual foi realizada em um corpo de prova cilíndrico prensado com particulados de BSCF (sem moagem) calcinados a 900°C por 5h. A curva de retração pode ser observada na FIG. 28

FIGURA 25: Derivada ou coeficiente de expansão térmica ou curva de retração.
WEI, 2006.

Segundo Wei (2006) em relação ao comportamento da expansão térmica neste sistema é relativamente anormal, os valores são não-lineares com uma retração ocorrendo entre as temperaturas de 350 e 550°C, após essa temperatura a amostra parece estável. Entretanto, L/Lo aumenta após o aquecimento no estágio inicial, logo, inicia-se uma curva de retração em temperaturas elevadas entre 930 e 960°C. A aparência desses pontos de retração, ocorrendo a um nível tão moderado no intervalo de temperatura, podem ser atribuídos principalmente à perda de oxigênio em rede (a chamada "desorção de oxigênio) ou seja, formação de vacância de oxigênio. Simultaneamente, a redução dos íons Fe e Co.

Segundo Bonturim (2012), avaliou que o perfil da curva de retração indica o início de retração da amostra por volta de 850°C, assumindo uma diminuição de valores até a temperatura de 1250°C, aproximadamente, este intervalo de retração está relacionado aos mecanismos de sinterização das partículas empacotadas no corpo de prova. A redução na taxa de retração no intervalo 1250°C e 1260°C pode estar ligada a absorção de energia do sistema, atingindo seu ponto de fusão, observado pela queda abrupta da curva após a temperatura de 1260°C.

FIGURA 26: Curva de retração linear do BSCF calcinado a 900°C por 5h, indicando o ponto de fusão do material. BONTURIM, 2012.

Portanto, Bonturim (2012) pode determinar as possíveis temperaturas de sinterização dos corpos de prova, a faixa de retração entre 850°C e 1240°C indica a maior taxa de retração, de acordo com a primeira derivada da curva, mostrando que essa é a faixa de temperaturas mais termodinamicamente ativas.

Deste modo, lembramos, que o um dos principais motivos é obter cerâmicas porosas para operar com fluxo de gás oxigênio nas Células a Combustível, a faixa de menor temperatura de interesse para sinterização das mesmas foi selecionada como sendo os primeiros 25% do trecho da curva de maior atividade termodinâmica.

5.3. Análise de condutividade e resistividade elétrica

A análise de condutividade elétrica, é um parâmetro de extrema importância para o material do cátodo da célula a combustível de SOFC, pois é necessário um material com condutividade elétrica suficiente para que haja transferência de cargas, fazendo assim com que ocorra as reações eletroquímicas na célula (ATKINSON, *et al.*, 2004).

Segundo Tipler, *et al.*, (2006) a resistividade elétrica é a capacidade de uma material conduzir corrente elétrica, é obtido pelo inverso, plotado como condutividade em função da temperatura, como visto da FIG. 30.

Os valores de condutividade elétrica aumentam em função da temperatura, no qual o ponto máximo da curva é referente ao máximo de condutividade elétrica do material, no qual o BSCF 46 e 64, foram de 9,041 S.cm⁻¹ na temperatura de 378°C, e de 11,212 S.cm⁻¹ na temperatura de 570°C respectivamente. No qual o Valor de BSCF 64 foi mais satisfatório.

De acordo com Wei (2006) que obteve valores de 30 S.cm⁻¹ na temperatura de 500°C, Jung (2010) e Patra (2011) apresentaram valores de condutividade elétrica menores que de Bonturim (2012).

FIGURA 27: Condutividade elétrica em função da temperatura da medição da cerâmica de BSCF 46 (linha preta) e BSCF 64 (Linha vermelha).

Embora os valores de condutividade medidos no presente estudos sejam inferiores aos da literatura, eles ainda são aceitáveis para aplicações catódicas, pois literatura com a perda contínua de oxigênio em rede após aquecimento do material, pode ocorrer um aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, podendo melhorar a condutividade iônica do óxido, logo o aumento da capacidade de condutividade iônica do material, e apresentar um desempenho eletroquímico notável (WEI, 2006). De acordo com Patra (2011) materiais como BSCF que são condutores mistos (eletrônico e iônico) operam com mecanismos de difusão e mobilidade vacância de oxigênio, logo as medidas de ambas as condutividades podem contribuir para o resultado da condutividade eletrônica da cerâmica como a Peroviskita.

Segundo Wei (2006) e Chen (2007) a baixa condutividade eletrônica pode apresentar uma grande resistência ôhmica material, e essa baixa condutividade é

geralmente atribuída pelo salto de pequenos polaron (interação dos elétrons com a vibração da rede de um cristal), em temperaturas superiores a 400°C, o que pode ser explicado a partir da redução na quantidade de buracos eletrônicos presentes nos íons da rede cristalina do material, que são associados ao Fe e Co, já que a liberação do oxigênio da rede BSCF altera a concentração relativa dos vários estados de valência dos íons desses elementos (Fe e Co), afetando a condutividade elétrica. Assim, a diminuição da condutividade elétrica do BSCF em temperaturas superiores a 400°C, pode ter explicação a partir da redução na quantidade de buracos eletrônicos presentes nos íons da rede cristalina do material, que pode ser ocasionada pela redução do estado de oxidação dos íons Co^{4+} e Fe^{4+} para íons Co^{3+} e Fe^{3+} , o que ocasiona um aumento na concentração de vacância de oxigênio. (BONTURIM, 2012 *apud* CHEN, 2007; PATRA, 2011; HUNG, 2010).

Em relação a energia de ativação (E_{at}) que é a energia necessária para que a reação aconteça no material, foi mensurada a partir dos resultados da condutividade elétrica, realizada através do coeficiente angular da parte linear da curva de Arrhenius, foram obtidos valores de 28,39 kJ.Mol⁻¹ para BSCF 46 na temperatura de 378°C, e valor de 29,17 kJ.Mol⁻¹ para BSCF 64 na temperatura de 570°C. Entretanto, na literatura o trabalho de Boturim (2012) obteve valores superiores na faixa de altas temperaturas entre 32°C e 400°C, valor foi de 35,09kJ.Mol⁻¹, embora para altas temperatura superou o resultado de 4,68 kJ.Mol⁻¹.

Segundo Bonturim (2012), valores de energia de ativação baixos contribuem para o mecanismo de salto de polaron, que aumentam a condutividade elétrica do material. O valor de energia de ativação é importante para a resistência geral do catodo, pois é utilizado para comparar o processo de troca na superfície do catodo com o ar (CHEN, 2007).

(a)

(b)

FIGURA 28: Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras de (BSCF 46) e (BSCF 64) em baixa temperatura (a) e alta temperatura (b).

Embora seja importante os valores da energia de ativação, o que deve ser levado em consideração é a linearidade da curva de Arrhenius, no qual, as amostras BSCF 46 e BSCF 64 apresentaram linearidade, comportamento ôhmico satisfatório, a inclinação da reta é dada pela resistência elétrica do material, e essa resistência não depende do valor da intensidade da corrente, a reta ôhmica ou reta linear apresenta de maneira confiável o comportamento elétrico do material. É importante ressaltar que um mesmo material condutor tem comportamento ôhmico para determinados valores de intensidade de corrente e para valores superiores não apresentar esse comportamento (PINHEIRO, 2011; MONTEIRO, 2011).

6. CONCLUSÕES

A rota de síntese baseada no método de Complexação dos Citratos – EDTA, mostrou-se bastante viável, e tanto a temperatura e o tempo de calcinação estudado, foram adequados para formar a estrutura cristalina perovskita cúbica desejada. Além da estequiometria final muito próxima da calculada.

Os resultados a partir da análise termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial – ATD, do material particulado do presente trabalho, foram calcinadas completamente na temperatura de 900°C, formando o composto BSCF com as características previamente requeridas, assim como os resultados de Bonturim (2012).

A amostra do material particulado BSCF 46 é o que apresenta resultado adequado em relação a área de superfície específica, já que é o que tem a maior área superficial de 20,1m²/g, pois aumenta a superfície de contato do material particulado e necessária para um bom desempenho catalítico

Em relação as densidades geométricas das amostras de particulados, os dois valores obtidos estão muito próximos da densidade calculada, entretanto o valor de densidade obtido por picnometria do BSCF 64, mais próximo da teórica.

Para as amostras de corpo cerâmico, a densidade aparente do corpo cerâmico de BSCF 46 foi o que apresentou a menor valor, o que importante para um material catódico, já que menor densidade aparente, maior a quantidade de poros, no qual BSCF 46 obteve 21,74% de porosidade, valor ideal para a passagem do fluxo de gás considerado pela literatura.

A pastilha de BSCF 46 se mostrou adequado em relação a suas propriedades físicas em comparação com o BSCF 64.

As características das composições de BSCF estão dentro das propriedades adequadas para preparação de componentes catódicos de *IT-SOFC*.

Em relação à condutividade elétrica dos corpos cerâmicos o valor do BSCF 64 foi o mais adequado, $11,21 \text{ S.cm}^{-1}$ na temperatura de 570°C , mas muito próximo do BSCF 46. Embora não seja apenas esses valores responsáveis pelas propriedades de um bom condutor elétrico que, já que as três amostras mostraram um ótimo comportamento ôhmico, adequado para a utilização em CaC do tipo IT-SOFC.

Por fim, a partir de todos os estudos e ensaios realizados neste trabalho e as devidas comparações com a literatura, fica evidente que o óxido misto $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$, $x= 0,4$ denominados nesse trabalho como BSCF 46, obtém propriedades promissoras para que essa composição seja utilizada como material catódico de célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária.

ANEXO A – Ficha Cristalográfica 01-075-6980 padrão do BSCF

ANEXO B – Ficha cristalográfica 75-426 padrão BSCF

Card Information

Names: Barium Iron Oxide
Formula: Ba₂FeO₃
PDF Number: 75-426
Quality: calculated
Subfiles: inorganic COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Pm-3m (no. 221)
a: 4.02000
Density (Dx): 6.164 **Z:** 1

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 11.91

Comments and Additional Information

ICSD Number: 029096
TT No R value given.
TT At least one TF missing.
TI Reaction between Ferric Oxide and Barium Carbonate in the Solid Phase. Identification of Phases by X-Ray Diffraction

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Erchak, M., Fankuchen, I., Ward, R. *J. Am. Chem. Soc.* **68** 2085 (1946)

REFERÊNCIAS

- ACCHAR, W. **Materiais cerâmicos – Caracterização e aplicações**. Natal. RN.; UFRN, 2006
- ALBADÓ, R. **Células Combustíveis a hidrogênio: Fonte de energia da nova era**. Editora Artliber. São Paulo-SP, 2004.
- ALLEN, T. **Particle Size Measurement**. London. Chapman & Hall, 1968.
- AQUINO, F.M. **Preparação e caracterização de filmes cerâmicos para cátodos de células a combustível de óxido sólido**. Tese. Centro de ciências exatas e da terra- CCET. Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais – PPGCEM. Natal- RG. 2012.
- ARAKAKI, A.R. **Obtenção de cerâmica de céria – samária – gadolína para aplicação como eletrólito em célula a combustível de Óxido Sólidos (SOFC)**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN – CNEN/SP, São Paulo.
- ATKINSON, A. BERNETT, S. GORTE, R. J. IRVINE, J.T.S. MCEVOY, A.J. MOGENSEN, M. SINGHAL, C. VOHS, J. Advanced anodes for high-temperature fuel cell, **Nature Materials**. v. 3. 2004.
- BARBIERI, J. C. **Gestão ambiental empresarial: conceitos, modelos e instrumentos**. 2. ed. São Paulo: Saraiva, 2007.
- BARNETT, B. M.; TEAGAN, W.P. The role of fuel cells in our energy future, **Journal Power Sources**, V. 37. p. 15-31, 1992.
- BAUMANN, S. et al. **Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} (BSCF) oxygen transport membranes**. **J. Membrane Sci.**, v. 359, p. 102-109, 2010
- BLOMEN, J.M.J., MUGERWA, G. Fuel Cells System. New York, **Plenum press**, 1993.

BRAIN C.H.S., HEINZEI, A. Materials for fuel-cell technologies.insight **Review Articles**, 2001.

BOCH, P.; NIÈPCE, J.-C. **Ceramic materials: processes, properties and applications**. London, UK: ISTE Ltd., 2007.

BONTURIM, E. **Obtenção e caracterização de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$ utilizado como material catódico em células a combustível do tipo it-sofc**. Centro de ciência e tecnologia de materiais – CCTM. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares – IPEN-USP. 2012.

BORGES, A.C.P; SILVA, M.S.; ALVES, C.T.; TORRES, E.A. **Energias renováveis uma contextualização da biomassa como fonte de energia**. Rede- revista eletrônica. Brasil, Fortaleza, 2006.

BROWN, M. E. **Introduction to THERMAL ANALYSIS: Techniques and applications**. New York, N.Y.: Chapman and Hall Ltd., 1988.

CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering: An introduction**. 7 ed. New York, N. Y.: Wiley, 2007.

CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, “**Programa Brasileiro de Células a Combustível**”, Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002.

CHEN, C.H. et al. Electrichemical and microstructure characteristics os Ba Sr Co Fe O (BSCF) Cathodes prepared by citrate precursor method for SOFC. **Mater. Chem. And Phys.**, Taiwan, v. 115, p 478 – 482, 2009.

CHIBA, R.I; VARGAS, R.A.I; ANDREOLI, M.I; SEO, E.S.M.I. Catodo para célula a combustível de óxido sólido: Síntese e caracterização de manganito de lantânio dopado com estrôncio. Laboratório de SOFC - Insumos e Componentes Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). São Paulo - SP – Brasil. **Revista Matéria**, v. 12, n. 3, pp. 428 – 437, 2007.

COSTA, J.C.D. ; SUNARSO, J. S. ; BAUMANN, J.M. ; SERRA, W.A. ; MEULENBERG, S. LIU, Y.S. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, **J Membrane Sci**, 320 (2008) 13-41.

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction. Massachusetts:** addision – Wesley Publishing Company, 2 ed.,1987.

DINGER, D. R. **Characterization Techniques for Ceramists.** United States: Morris Publishing, 2005.

DOKIYA, M. SOFC: system and technology. **Solid State Ionics**, v. 152-153, p. 383-392, 2002.

EPE. Resenha Energética Brasileira – Exercício de 2013, Empresa de Pesquisa Energética. Brasília – DF, 2014. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/spe/menu/balanco_energetico.html>. Acesso em: 7 jul. 2017

EG&G TECHNICAL SERVICES, P. I. Fuel cell handbook. Washington: **Department of Energy**: 2004.

EWING, G.W. **Métodos instrumentais de análises químicas.** São Paulo: Edgard Blucher, v.1, 1972.

FISCHER, C.A.J. et al. Oxide ion diffusion in perovskite-structured $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{2.5}$. A molecular dynamics study. **Solid State Ionics**, 177, p.3425-3431, 2007.

FLORIO, D. Z. ; FONSECA, F.C. ; MUCCILLO, E. N. S. ; MUCCILLO, R. **Materiais cerâmicos para células a combustível (Ceramic materials for fuel cells).** Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos - CMDMC 2. Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo- SP, Brasil. 2004.

GARCIA, G.S. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas mistas do sistema bscf para separação de oxigênio.** Dissertação Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais. Florianópolis, SC, 2013.

GERMAN, R. M. Powder Metallurgy Science. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1984.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. **Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetua-las corretamente**. Quim. Nova, v. 25, n.4, p. 639-647, 2002.

GODOI, A.L.E.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H. Efeitos da adição de polímeros precursor cerâmicos na sinterização de alumina. **Cerâmica**, v. 56, 2010.

GOLDEMBERG, J; LUCON, O. **Energia e Meio Ambiente no Brasil**. Estudo Av., v. 21, n. 59, p. 7-20, 2007.

GOLDEMBERG, J. ;LUCON, O. **Energia, meio ambiente e desenvolvimento** – Edusp – editora da universidade de São Paulo, 2008, 3 edição. Revista ampliada.

HOFFMAN, E.G.N. Hidrogênio, **Evoluir sem poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células combustíveis**. Curitiba: Brasil H₂ Fuel cell, 2005.

KHOLWAD, T. **Electrical and Electrochemical Characterization of vacuum plasma sprayed functional layers in solid oxide fuel cells**. Dissertação, University of applied sciences. Offenburg, 2005

KLEIN, J. M. HÉNAULD, M. GÉLIN, P. BULTELL, Y. GEORGE, S. **A solid oxide fuel cell operating in gradual internal reforming condition under pure dry methane**, Electrochemical and Solid State letters. 2008.

KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cells and Their Applications**. 1. ed. New York: Cambridge, 1996.

LEE, K. T.; LIM, Y.; LEE, E.A; WANG, H.J; MOON, J.W., Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) and La_{0.6}Ba_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LBCF) cathodes prepared by combined citrate-EDTA method for IT-SOFCs. School of Materials Science and Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Republic of Korea A. **J Power Sources**.158:1202. 2006.

LIANG, L. et al. **Neutron application in Earth, Energy and Environmental Science, Neutron Scattering Application and Techniques**. Springer Science Business Media, LLC. 2009

LINARDI, M.; WENDT, H.; ARICÓ, E.; Células a combustível de baixa potência para aplicações residenciais, **Química Nova**, no 3 p. 470-476, 2002.

LINARD, M. **Introdução à Ciência e tecnologia de células a combustíveis**. 1 ed. São Paulo: ARTLIBER Editora, 2010..

LINDEN, D. **Handbook of Batteries and Fuel Cells**. New York, N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1984.

MINH, N.Q., "Solid oxide fuel cell technology - features and applications", **Solid State Ionics**, v. 174, pp. 271-277, 2004.

MINH, N.Q., "Ceramic fuel cells", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 3, pp. 563-588, 1993.

MINH, N. Q.; SINGHAL, S. C.; WILLIAMS, M. C. Solid oxide fuel cells: Development activities, trends and technological challenges. **ECS Transactions**. Phoenix, AZ, p. 211-219 p, 2009.

MOHARIL, S. V. et al. Nanostructured MIEC Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-d} (BSCF5564) cathode for IT-SOFC by nitric acid EDTA-citric acid complexing process (NECC). Int. **J. Hydrogen Energ.**, ARTICLE IN PRESS, 2012.

MOSADEGHKHAH, et al. Effect of sintering temperature and dwell time and pressing pressure on Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} perovskite-type membranes. **Mat. Desig.**, n. 28, p. 1699-1706, 2007.

MOURA, M; J.; FIGUEIREDO, M.M. **Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio a caracterização da madeira de E.globulus**. Silva Lusitana. V.10. 2002.

MULLER, A.C.; WEBER,A. ; HERBSTTRITT, D.E. ; IVERS-TIFFÉE, E. **Long term stability of yttria and Scandia doped zirconia electrolytes**. Electrochemical Societ Proceedings. 2003.

NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N D.S. Materials used in the manufactures of the main compinentes of solid oxide fuel cells. **Cerâmicas**, 2009.

NETO, E. H. G. **Hidrogênio, evoluir sem poluir**. 1 ed., Brasil H2 Fuel Cell energy, 2005

NIEDRIG, C. et al. Thermal stability of the cubic phase in Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} (BSCF). **Solid State Ionics**, v. 197, p. 25-31, 2011.

OMS - Organização mundial da saúde. **Reducing global health risks through mitigation of short-lived climate pollutants. Scoping report for policymakers**. 2015. Climate & clean air coalition to reduce short-lived climate pollutants. **ISBN: 978924156508-0**.

ORTS, M. J. et al. Métodos de analisis granulometricos: Aplicacion al control de la granulometria de matérias primas (I). **Tecnica cerâmica**, n. 210, p. 19-23, 1993.

PASSOS, R.H.M. **Síntese e caracterização de pós Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} através do método de coprecipitação via oxalato**. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de tecnologia. Departamento de engenharia química. 2012.

PATRA, H. et al. Effect of process parameters on combined EDTA – Citrate synthese of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} perovskite. **Powder Technol.**, v,209, p98-104,2011.

PEÑA-MARTÍNEZ, J.; MARRERO-LOPEZ, D.; RUIZ-MORALES, J.C.; Nunez, P.; Sanchez-Bautista, C.; GARCIA, A.J.S. ; Vazquez, C.G. On Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}FeyO₃Ld (y[0.1–0.9) oxides as cathode materials for La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} based IT-SOFCs. Renewable Energy Research Institute, University of Castilla La Mancha, Albacete Science & Technology Park, Albacete, Spain. **International Journal of hydrogen energy**, 2009.

PINHEIROS, L.B. **Síntese e caracterização de compósitos de NiO-YSZ-CeO₂ com tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas**. Instituto de pesquisa energética e nucleares –IPEN-USP. Dissertação de mestrado. 2013.

QIU, L. et al. Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO_{3-δ} (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 158, n. 1–2, p. 55-65, 2003.

RAWLE, A. The importance of particle size analysis in the pharmaceutical industry. Malvern: **Spring Lane South**, p. 1-43, 2002.

REED, J.S. **Principles of ceramics Processing**. New York: John Wiley & Sons, 2ed, 1995.

REIS, B.L. **Geração de energia elétrica**. 2 Edição. Revisada e ampliada. Editora Manole. São Paulo - SP. Brasil. 2015.

RICHARSON, D. **Mordern Ceramic Engineeering, properties, processing and use in design**. 2. Ed. Marcel Dekker, 1992.

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

RISO ENERGY REPORT 1, "New and emerging technologies - options for the future", **Riso National Laboratory**, Riso-R-1351, ISBN 87-550-3082-3(Internet). 2002.

RODRIGUES, J. de A. Raios X: difração e espectrometria. São Carlos- SP. EdUFSCar, 2005.

RODRIGUES, R. A. **Estudo da formação de fases secundarias no compósitos LSM/YSZ**. Dissertação (Mestrado em ciências) - Instituto de pesquisas energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007.

ROHRICH, S. S. **Descarbonização do regime energético dominante: Perspectiva para a economia do hidrogênio no Brasil**. Tese doutorado. Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Política Científica e Tecnológica. Universidade Estadual de Campinas –Unicamp. Campinas, SP. 2008.

SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **J. Mater. Chem.**, v. 7, p. 1297-1305, 1997.

SERPA, L.A. **Estudo e implementação de um sistema gerador de energia empregando células a combustível do tipo PEM**. (Dissertação) Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de pós-graduação engenharia elétrica. Florianópolis –SC, 2004.

SHAO, Z. P. et al. Advanced synthesis of materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Materials Science**, v. 57. P 804-874, 2014.

SIGH, P. ; MINH, N. Q. Solid oxide fuel cells. Technology status. **Int. J. Appl. Ceram. Tec.**, v.1., n. 1,p.5-15,2004.

SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 305-313, 2000.

STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Fuel cells, alternative to standard sources of energy. **RENEW.&Sust. Energy.Rev.**,v.6, p.297-306, 2002.

STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, **Renew. & Sust. Energ. Rev.**, v. 6, p.433-455, 2002.

SUN, C.; RUI, R. ; ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cell: a review . **Solid state Electrochem.** Doi 10.1007/s10008-009-0932-0, v,14 p 1125-114,2009.

TAN, L. et al. Influence of powder synthesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} perovskite-type membranes. **J. Membr. Sci.**, n. 212, p. 157-165, 2003.

TIFFÉE, E.I., WEBER, A., HERBSTTRITT, D., “Materials and technologies for SOFC - components”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, pp. 1805-1811, 2001.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para cientistas e engenheiros**. Vol.2 - Eletricidade, Magnetismos e Ótica. 1 ed. LTC, 2006

UNDESA (United Nations Department of Economic and Social Affairs). **World population prospects. The 2017 revision. Volume I:Keys finding and advanced tables**. Working Paper No. ESA/P/WP/248. United Nations, New York. 2017.

VEIGA, J.E. **Meio ambiente & Desenvolvimento**. São Paulo. Ed. Senac, ed.2. 2008.

VILLULAS, H.M. et al. Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis. **Quím. Nova Esc.**, n. 15, p. 28-34, 2002.

WANG, Y.; MORI, T.; LI, J.G.; YAJIMA, Y. Low-temperature fabrication and electrical property of 10% Sm₂O₃-doped CeO₂ ceramics. **Sci. Technol. Adv. Mater.**, v. 4, p. 229-238, 2003.

WASCHSMAN, E.D.; LEE, K.T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. **Science**, v. 334, p.935-9339, 2011.

WEI, B. et al. Electrochemical characteristics of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} – Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} composite materials for low-temperature solid oxide fuel cell cathodes. **Mater. Lett.**, v.60, p 3642, 2006.

WENDHAUSEN, P. A. P. **Análises Térmicas**. Santa Catarina/SC: UFSC. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2017

WENDT, H. ; GÖTZ, M. ; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. Institut für Chemische Technologie - Technische Universität Darmstadt - Petersenstraße 20 - 64287 Darmstadt – Alemanha. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP - São Paulo – SP. **Química Nova**, 23(4). 2000.

WEST, A.R. Solid State Chemistry and its applications. New York: **John Wiley & sons**, 1984.

ZHANG, J.T.; LIANG, F.L.; CHI, B.; PU, J.; JIAN, L. Enhanced electrochemical performance of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃-electrodes for hydrogen and methane oxidation in solid oxide fuel cells by Pd or Cu_{0.5}Pd_{0.5}Impregnation. **J. power source**, v.200, p.29-33, 2012.

ZHOU, W. et al. Barium- and strontium-enriched (Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1+x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} oxides as high-performance cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. **Acta Materialia**, n. 56, p. 2687-2698, 2008.