



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DE CONFORMAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE
ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO
TIPO ÓXIDO SÓLIDO**

LEONARDO DE PAULO SANTANA

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

Orientador: Dr. Valter Ussui

SÃO PAULO

2008

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Yara, que me criou com firmeza e bravura,

Ao meu pai, Ednaldo, e ao meu avô paterno, Gregório, que me ensinaram a rigidez de caráter necessária para enfrentar as agruras da vida,

Aos meus irmãos, Erik e Michelle, dos quais sou fã número 1,

À minha companheira querida, Fátima, que sem ela este trabalho não teria significado e eu não teria condições emocionais de realizá-lo.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de realizar este trabalho;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Rede de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (Rede PaCOS) pela concessão da bolsa durante o mestrado;

Ao Dr. Valter Ussui, muito obrigado pela orientação, experiência, dedicação e acima de tudo, paciência para a realização deste trabalho;

Ao Msc. Rubens Chiba, muito obrigado pelo apoio nos planejamentos dos congressos, nas análises químicas, mas, sobretudo pela amizade e o convívio do dia a dia;

Ao Msc. Reinaldo Azevedo Vargas, muito obrigado pelo apoio nos planejamentos dos congressos, nas análises químicas, mas, sobretudo pela amizade e o convívio do dia a dia;

À Dra. Sonia R.H.M. Castanho, Dra Dolores R.R. Lazar, Dra Emília Satoshi Miyamaru Seo, Dr.Marcelo Linardi pela colaboração e convivência enriquecedora do dia a dia;

Ao Walter Kenji Yoshito, pelo inestimável apoio no desenvolvimento das análises de potencial zeta, mas, sobretudo pela valiosa amizade e o convívio do dia a dia;

Ao Msc. Antônio Carlos da Silva, Msc. Luiz Fernando Grespan Setz pelo apoio, incentivo e amizade;

Ao Nildemar A. Messias, Celso V. de Moraes, Rene R. de Oliveira, Glauson A. Ferreira não só pelas importantes análises de ATD,TG e DSC, MEV, BET, mas principalmente pela amizade e convívio do dia a dia;

À querida Joana D. Andrade e à Sandra M. Cunha, muito obrigado pelo valioso auxílio na parte experimental por manter o bom funcionamento e organização do Laboratório de Insumos;

Aos colegas Silas Cardoso e Ângelo Bussolini pelas divertidas conversas, acadêmicas ou não, durante o dia a dia ou na hora do almoço;

À colega Vanessa Roberta Rodrigues da Cunha, do IQ-USP, pela amizade, compreensão e apoio nas horas árduas de estudo;

Ao amigo Daniel Duarte, companheiro de labuta, pela convivência do dia a dia e, acima de tudo, pela amizade;

Ao Dr. Egberto Gomes Franco pelo enorme conhecimento em sistemas de célula a combustível e pela amizade;

Ao Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo pelo entendimento teórico, inestimável colaboração na interpretação das análises térmicas e principalmente, pela amizade e excelente convívio no dia a dia;

Ao Dr. Fábio Coral Fonseca pelo apoio e colaboração;

A todos meus amigos do CCCH principalmente ao Almir, Edgar, Canela, Vilmária, Roberto, Ricardinho, Estevam, Dionízio e Jamil;

Ao Dr. Marcello do Carmo, pela amizade, conversas acadêmicas durante o trajeto de Campinas a São Paulo e pioneirismo em sua tese de doutorado;

Aos amigos do que regularmente encontro toda terça e quinta feira na hora do almoço para uma partida de futebol;

Ao Dr. Jorge Moreira Vaz pelo conhecimento transmitido e pela visão científica extremamente apurada no que tange às novas fontes de energia;

Aos profissionais da CPG (Ana, Cupertino, Daniele, Fernando, Magali, Maria e Vera) mais especificamente a Ilze, pela total atenção e eficiência.

Aos funcionários da biblioteca Terezine Arantes Ferraz, onde passei a maior parte do tempo enquanto redigia o texto;

Aos integrantes da banca examinadora, Dr. Prof. Samuel Marcio Toffoli e a Dra Dolores R.R. Lazar, pela avaliação e contribuição ao presente trabalho;

A todos que, de forma direta, indireta ou até mesmo involuntária, contribuíram para este trabalho.

ESTUDO DE CONFORMAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO

LEONARDO DE PAULO SANTANA

RESUMO

A economia do hidrogênio apresenta um novo horizonte para suprir a crescente demanda global por energia. As células a combustível são os dispositivos que possibilitam a utilização do hidrogênio (H_2) como um interessante vetor energético uma vez que ele não emite CO_2 ao reagir com o oxigênio (O_2), gerando H_2O e energia elétrica. A produção do hidrogênio pode ocorrer de forma descentralizada e modulada, possibilitando atender às necessidades de comunidades que o sistema estabelecido de distribuição de energia não consegue chegar.

Uma célula a combustível, é composta essencialmente por 3 elementos: o anodo, o catodo e o eletrólito. Existem vários materiais disponíveis para aplicação como eletrólito em células a combustível, mas o que mais se destaca é a zircônia estabilizada com óxido de ítrio (ZEI). Devido às suas características químicas e elétricas, a zircônia estabilizada é bastante pesquisada como eletrólito de células a combustível do tipo óxido sólido (CaCOS) e conformada por colagem de fitas (*tape casting*).

A colagem de fitas é um dos meios mais baratos, simples e eficientes para conformar suspensões cerâmicas em lâminas finas, contribuindo para seu uso em células a combustível. Considerando esses aspectos, o objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade de conformação de fitas cerâmicas de zircônia estabilizada produzidas a partir da extração do minério nacional zirconita. É consenso na literatura que suspensões cerâmicas devem ser obtidas a partir de pós com baixa área superficial (geralmente entre $0,5$ a $10m^2/g$). No presente trabalho, as fitas foram coladas a partir de pós com elevada área superficial (geralmente entre 40 a $80m^2/g$).

O uso do potencial zeta é recomendado para avaliar a quantidade de polieletrólito que deve ser empregada em uma determinada suspensão. No entanto, para suspensões com elevada concentração de sólidos, faz-se necessário o uso da curva de fluxo do material, devido a compressão da dupla camada elétrica.

Para os estudos de reologia, o pó cerâmico calcinado foi submetido a uma classificação, em um conjunto de peneiras ABNT com diferentes aberturas de malha e descartando a fração mássica retida em malha 60. Suspensões destes pós cerâmicos foram usadas para a determinação das curvas de fluxo, fato que possibilitou a conformação dos laminados cerâmicos.

Para a colagem de fitas, é necessário o uso de plastificantes e ligantes. Dentre os disponíveis, o álcool polivinílico (PVA) foi usado como ligante e o 1,2,3 propano-triol (glicerina) como plastificante. Atuando em sinergismo e em proporção adequada (2,25:1) de glicerina em relação ao PVA, foi possível obter fitas cerâmicas com as características desejadas para aplicação em células a combustível.

STUDY OF TAPE CASTING OF YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA FOR APPLY IN SOLID OXIDE FUEL CELL

LEONARDO DE PAULO SANTANA

ABSTRACT

The hydrogen economy has been risen as new option for supply the growing global demand for energy. A fuel cell is an electrochemical device able to use hydrogen as a energy source. Carbon dioxide (CO₂) emission is very low so it is ecologically friendly, once energy is produced by a reaction of hydrogen and oxygen. The production of energy from hydrogen fuelled devices can be done even in small unities and in a distributed way. It can bring energy for isolated communities, where traditional energy distribution systems can not be reached.

A fuel cell is composed essentially of 3 components: anode, cathode and the electrolyte. In present days, there are many materials proposed for use as electrolyte in fuel cells. Among then, yttria stabilized zirconia (YSZ) is the most studied and effectively used in solid oxide fuel cell.

Tape casting technology is a cheap, simple and efficient way to cast ceramics slurries in laminates thick enough to be used as components for fuel cells. Considering theses aspects, in this work, ceramic thin film forming was studied using tape casting technology with raw materials prepared from Brazilian zircon ores. It is described in literature that ceramic slurries are generally made from powders with low surface area (often between 0,5 to 10m²/g), and the powders used in this study had larger surface area (often between 40 to 80m²/g).

The use of zeta potential is indicated to study the stability of a suspension of ceramic powders. However, for suspensions with large concentration of solid, it is also necessary to determine the flow curve, because in these conditions, the double electric layer formed during the stabilization of suspensions can be compressed.

In the rheologic properties study, calcined ceramic powders were classified using a set of ABNT series screens and separated and retained by the de

mesh 60 screen. Flow curve of suspension was determined in aqueous suspensions of these powders.

For tape casting processing, a binder and a plasticizer have to be added to the suspensions to produce YSZ substrates. Poly(vinylalcohol) (PVA) and glycerine were used as binder and plasticizer, respectively, in this work. By the effect of both additives, at a glycerine to PVA rate of 2,25:1, it was possible to produce YSZ substrates.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO DA LITERATURA	3
3.1 A necessidade humana por energia	5
3.2 A era dos combustíveis fósseis	7
3.3 A economia do Hidrogênio	12
3.4 Tipos de células a combustível	14
3.4.1 Célula a combustível Alcalina CaCA (<i>Alkaline Fuel Cell – AFC</i>)	14
3.4.2 Célula a combustível de membrana trocadora de prótons CaCMTF (<i>Próton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC</i>)	16
3.4.3 Célula a combustível de ácido fosfórico CaCAF (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC</i>)	17
3.4.4 Células a combustível de carbonatos fundidos CaCCF (<i>Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC</i>)	20
3.4.5 Célula a combustível de óxido sólido CaCOS (<i>Solid Oxide Fuel Cell – SOFC</i>)	21
3.5 A reação de síntese	30
3.6 A suspensão	30

3.6.1 O desenvolvimento de cargas superficiais e a dupla camada elétrica	30
3.6.2 A influência da forma da partícula na estabilização da suspensão	35
3.6.3 A tendência da partícula à formação de aglomerado.	37
3.7 A colagem de fitas	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Materiais e Métodos	41
4.2 Equipamentos	41
4.3 Fluxogramas de Processo	42
4.4 Caracterização	45
4.4.1 A moagem	45
4.4.2 O potencial Zeta (ψ)	45
4.4.3 A Calcinação	45
4.4.4 A Área de superfície específica	45
4.4.5 A Viscosidade	46
4.4.6 A Dilatometria	46
4.4.7 A Sinterização	47
4.4.8 As análises térmicas Diferencial, Gravimétrica e Exploratória	47
4.4.9 O Peneiramento	48
4.4.10 A Microscopia eletrônica de varredura	48
4.4.11 A determinação da densidade geométrica a verde e das pastilhas Sinterizadas	49
4.4.12 A determinação da densidade usando o Princípio de Arquimedes	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
6. CONCLUSÕES	77

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
8. TRABALHOS PUBLICADOS	80
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

... sim, eu aceito o sistema heliocêntrico de Copérnico como verdadeiro e afirmo que o Sol, e não a Terra, é o centro do Universo.

(Galileu Galilei 15/02/1564 – 08/02/1642)

... se pude ver além, é porque me apoiei em ombros de gigantes.

(Issac Newton 04/01/1643 – 31/03/1727)

1. INTRODUÇÃO

Desde seu surgimento, a Humanidade é dependente de fontes de energia. Em seus primórdios, com a descoberta do fogo, embora de forma precária e limitada, a humanidade evoluiu. Observa-se que a fonte direta que o homem primitivo usava para o sustento de sua vida era a comida, que poderia ser obtida de origem vegetal ou animal.¹

Posteriormente, há cerca de dez mil anos, ocorreu a revolução agrícola. O homem utilizava a energia dos músculos e mais tarde, a força dos animais, para produzir grãos.¹

Na história moderna, os países que souberam utilizar suas fontes energéticas tornaram-se grandes potências. É o caso da Roma Antiga, cujo desenvolvimento foi baseado na madeira, da Inglaterra no século 18, centrando-se no carvão como uso das máquinas a vapor e dando impulso para à Primeira Revolução Industrial, e nos Estados Unidos da América (EUA) no século 20 que, com a descoberta do petróleo no final do século 19 e a invenção da produção em série, tornou-se a maior potência do planeta. Hoje, discute-se qual a fonte de energia mais adequada para substituir os combustíveis fósseis (principalmente carvão e petróleo) e o país que desenvolver essa tecnologia, terá grande vantagem estratégica.¹

Acontece atualmente uma nova fase em termos de energia, como a que ocorreu com os combustíveis fósseis. Uma nova economia de energia está surgindo, dependente da descoberta dos limites que a natureza impõe à utilização dos recursos fósseis, seja pela sua reserva ou pela poluição, estabelecendo a necessidade de se produzir energia mais limpa e eficiente.

As vantagens principais do carvão e do petróleo, durante os anos em que foram dominantes, foram a sua abundância e o baixo custo. Atualmente, além do impacto ambiental, o preço no mercado está aumentando cada vez mais chegando à marca histórica ao redor de U\$143/barril.¹

Embora não tenha sido descoberta nenhuma nova fonte abundante, estão surgindo diversas melhorias tecnológicas na utilização de fontes de energia, ou seja, a nova era que se aproxima, estabelecendo suas bases em fontes de energia renováveis, terá diversas fontes principais e equipamentos para sua utilização e geração. Além disso, a energia será gerada próxima ao local de consumo, eliminando as perdas por transmissão e paradas para manutenção.

O hidrogênio, o mais comum elemento do universo, é apontado por especialistas como o centro da economia mundial dentro de 25 a 35 anos.¹

Estradas equipadas com sistemas de abastecimento do hidrogênio estão sendo projetadas em vários países, bem como a formação de uma organização internacional, a Parceria Internacional Para a Economia do Hidrogênio. Esta parceria está unindo os maiores consumidores de energia do mundo, incluindo o Brasil, para a implantação da economia do hidrogênio, das energias renováveis e das Células a Combustível (CaC).

Dentro dos diversos tipos de células a combustível, destaca-se a de óxido sólido (CaCOS). Esta possui como características principais a elevada temperatura de operação, construção exclusivamente com materiais sólidos e flexibilidade de combustível. Neste dispositivo, o eletrólito funciona como condutor de ânions de oxigênio, que são gerados no eletrodo catódico e caminham em direção ao eletrodo anódico. Assim, o desempenho da célula depende diretamente da capacidade do eletrólito conduzir esses ânions, característica essa maximizada em altas temperaturas e espessura reduzida.

As cerâmicas de zircônia estabilizada com óxido de ítrio, (ZEI) têm sido os materiais mais estudados para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível do tipo CaCOS.

A ZEI é até o momento o eletrólito sólido mais largamente utilizado, difundido e aceito para aplicação em células a combustível de óxido sólido. Essa larga aceitação é favorecida pela química do zircônio. Quimicamente estável frente a atmosferas oxidantes e redutoras, mesmo em altas temperaturas, estabelece ligações de caráter fortemente covalente com os átomos de oxigênio e isso determina um elevado grau de orientação fazendo com o que o número de coordenação 8 seja inapropriado à temperatura ambiente em função do pequeno

raio iônico do zircônio. Como consequência, a sua forma estável à temperatura ambiente é a estrutura monoclinica com número de coordenação 7, enquanto na fase tetragonal o número de coordenação do zircônio é 8 em uma estrutura distorcida. Por sua vez, a fase cúbica tem estrutura fluorita em um arranjo regular com todas as distâncias entre os átomos de zircônio e oxigênio sejam iguais e o número de coordenação igual a 8. Dessa forma, a retenção da estrutura cúbica, à temperatura ambiente, não é favorecida tendo em vista que a rede catiônica é tensionada e apresenta excesso de oxigênio. A adição de dopantes com características apropriadas pode criar as condições necessárias para acomodar estas tensões e atingir a estabilização. A formação de solução sólida zircônia-íttria após a sinterização tem dupla função: em um primeiro momento, estabiliza as estruturas cristalinas cúbica tipo fluorita e/ou tetragonal à temperatura ambiente e também é responsável por formar vacâncias de oxigênio em concentrações proporcionais ao teor de óxido de ítrio; essas vacâncias são responsáveis pela alta condutividade aniônica.

A colagem de fitas (*tape casting*) é uma técnica utilizada para a fabricação de peças cerâmicas planas, finas (de 0,025 a 1mm) com áreas superficiais grandes. Atuais aplicações atuais incluem capacitores de multicamada, substratos para circuito eletrônico, e pacotes cerâmicos de multicamada.

A colagem de fitas foi originalmente desenvolvida nos anos 40 como um método de formar placas cerâmicas finas de materiais piezoelétricos. A primeira patente do processo foi publicada em 1952 e descreve o uso de suspensões de pós cerâmicos (barbotinas) aquosas e não aquosas utilizando-se um dispositivo móvel provido de uma lâmina. Essa tecnologia foi melhorada e uma patente produzida em 1961 no qual o processo contínuo foi introduzido. No decorrer dos anos, tornou-se um procedimento plenamente estabelecido e empregado. Contudo, cada pó apresenta características próprias e requer um estudo para sua adaptação ao processo de colagem de fitas, sendo usualmente empregado na fabricação de componentes de células a combustível a partir da utilização de pós cerâmicos com reduzida área superficial.

A zircônia estabilizada com ítria tem uma condutividade aniônica adequada a temperaturas acima de 800 °C, desde que membranas finas (espessura menor que 20 μm) e densas possam ser fabricadas. Essas estruturas devem ser

livres de impurezas e com concentração adequada de dopante (entre 8 e 10 mol%). A zircônia estabilizada é quimicamente inerte aos gases reagentes e à maioria dos materiais de eletrodos. Em termos gerais, é o eletrólito sólido mais desenvolvido para a fabricação de células a combustível de alta temperatura comercialmente viável. Para que o desempenho do eletrólito seja otimizado, não deve apresentar porosidade que o torne suscetível a passagem dos gases do anodo para o catodo e deve ser uniformemente fino para minimizar as perdas ôhmicas. A espessura requerida do eletrólito depende do desenho da célula. No modelo planar, por exemplo, o eletrólito de zircônia-ítria com espessura 150 μm requer uma temperatura de operação de 950 °C.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar, suspender em solvente aquoso e conformar via colagem de fitas pós de zircônia estabilizada com óxido de ítrio 8,5 mol %, sintetizados por co-precipitação, visando sua utilização na fabricação de eletrólitos em células a combustível do tipo óxido sólido. Apresenta-se o desafio tecnológico de produzir uma cerâmica homogênea e densa o suficiente, capaz de conduzir espécies aniônicas nas condições de operação do dispositivo eletroquímico anteriormente citado, oriunda de pós com elevada área superficial. Também constituem parte da proposta deste trabalho a utilização de matéria prima (oxicloreto de zircônio) nacional, sintetizada a partir do minério zirconita, a utilização do meio aquoso na preparação de suspensões cerâmicas e a adequação do material cerâmico sintetizado aos processos adotados.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 A necessidade humana por energia.

Há milhares de anos atrás, o Homem primitivo começou a utilizar a energia do Sol indiretamente. Através da combustão da matéria orgânica, era possível obter fogo para preparar sua alimentação, aquecer, e iluminar o seu ambiente¹.

O antropólogo Leslie A. White observa que durante a evolução da cultura a primeira usina de força que o ser humano utilizou foi seu próprio corpo. Durante a maior parte da História humana, o homem viveu como caçador e coletor². Com a descoberta do fogo, embora de forma lenta e limitada, o Homem evoluiu. Com isso, ele conseguiu utilizar de forma direta a energia contida nos alimentos de origem animal e vegetal¹. Ao domesticar estes seres vivos, assegurava-se um suprimento e um excedente contínuo e confiável de energia prontamente disponível e, ao fazê-lo, aumentava-se a quantidade de energia que fluía por seus corpos e sustentava as comunidades. O cultivo de plantas – aprimorado pela introdução do sistema de irrigação – aumentou substancialmente a produtividade por unidade de energia humana ou trabalho despendido. Os excedentes da agricultura também dispensaram aos menos algumas pessoas da labuta da terra. Esta liberação de indivíduos deu origem a uma hierarquia social e à diferenciação das tarefas. A classe guerreira e clerical surgiu pouco a pouco, seguida pela classe artística algum tempo depois².

Um pouco mais adiante, há cerca de 10 mil anos, iniciou-se no norte da África, no Oriente Médio, na China e na Índia, a revolução agrícola que pode ser considerada um divisor de águas na história da sociedade humana. Considera-se o cultivo de cereais a grande força motriz das civilizações antigas. O excedente de alimentos representou uma fonte de energia capaz de sustentar populações crescentes e levar à fundação de reinos e posteriormente de impérios. As grandes civilizações do Egito e da Mesopotâmia surgiram na aurora do cultivo dos cereais. Grandes projetos de engenharia foram postos em prática, incluindo a construção de elaborados sistemas hidráulicos para irrigar os campos. As mulheres inventaram a

olaria com a finalidade de armazenar o excedente de produção para fins de comércio e inventário. As técnicas metalúrgicas ajudaram a desenvolver armamentos mais sofisticados para a conquista e captura de territórios adicionais e de escravos. Os membros da classe não produtiva dos clérigos empenhavam seu tempo, em parte, a traçar os movimentos dos planetas e estrelas, o que lhes dava maior condição de prever as enchentes da primavera e a melhor época para o plantio das sementes. A matemática e a escrita também surgiram com as civilizações dos cereais. A matemática promoveu os meios para a construção de grandes monumentos, sendo os mais notáveis as pirâmides do Egito. A escrita mostrou-se útil, sobretudo para registrar o conhecimento coletivo de sociedades complexas e diversas e para administrar o fluxo da comunicação em civilizações que se estendiam por grandes distâncias².

É verdade que as sociedades humanas aumentaram progressivamente a quantidade e a qualidade da energia que flui individualmente e na vida em comunidade, ao menos nos primórdios da revolução neolítica e do início da vida agrária. O fluxo progressivo, por sua vez, exigiu o uso de ferramentas mais sofisticadas e de mecanismos institucionais mais complexos, tanto para pôr em prática como para executar o processo. O avanço na fabricação de ferramentas e os mecanismos institucionais são obtidos a um alto preço, que inclui o desenvolvimento de estruturas sociais mais hierárquicas, a maior diferenciação e especialização das tarefas humanas e a maior concentração de poder no topo. Em outras palavras, quanto maior for o fluxo horizontal de energia do meio ambiente para a sociedade, maior será o fluxo vertical (de cima para baixo) de poder sectário a salvaguardar o processo².

O homem inicia a utilização da energia dos músculos e, mais tarde, a força dos animais para produzir alimento. Neste contexto, a poluição, se existia, era mínima. Dentro da comunidade, o problema principal da poluição era o dejetos humano. No entanto, o seu impacto era muito pouco observado e se restringia às localidades onde determinada comunidade pudesse ser instalada^{1,2}.

Como forma de obtenção de energia acessível e barata, os povos antigos capturavam seus inimigos a fim de usá-los como usinas de força (processo que se estendeu até o final do século 19) e usaram a escravidão humana como um meio de aumentar o fluxo de energia para as suas sociedades. Com isso, foi

possível erigir a Grande Muralha da China e os santuários cerimoniais dos Maias nas Américas. A título de exemplo, tem-se o fato de aproximadamente 20% da população romana nos primeiros séculos depois de Cristo era escrava².

Há cerca de 5000 anos a.C na Mesopotâmia, nas margens do Rio Eufrates, uma substância natural e rica em carbono e hidrogênio era encontrada na superfície. Com características lodosa e semi-sólida, denominada de betume, foi utilizada como argamassa para construir a cidade de Babilônia¹.

Mais recentemente, há 200 a.C na China, ao escavar poços em busca de sal, os chineses encontraram petróleo e gás natural. Com a descoberta, eles criaram pequenas redes de gás para utilizá-lo como combustível e para iluminação. Nesta mesma época, eles também tinham conhecimento das chamadas pedras negras, o que hoje em dia sabe-se ser o nome utilizado na época para o carvão mineral¹.

De forma interessante, o conhecimento do petróleo era praticamente restrito ao Oriente. A partir da Idade Média, o petróleo começou a ser utilizado em algumas regiões da Europa, principalmente como remédio. Os antigos poços eram cavados pelos camponeses e as técnicas de refino rudimentar eram transmitidas pelos árabes¹.

3.2 A era dos combustíveis fósseis

Durante muito tempo, a Europa medieval contou com a madeira como a principal fonte de energia. A grande manta florestal que se estendia pelo oeste e norte da Europa proporcionavam uma fonte aparentemente inesgotável de energia. Pelo século 14, contudo, a madeira estava se tornando escassa. Os avanços na agricultura, incluindo tecnologias de drenagem, semeadura cruzada, o rodízio de culturas e o uso de cavalos para a aragem, ajudaram a ampliar a quantidade de terra produtiva e aumentaram sensivelmente a quantidade de alimentos produzida. Os excedentes de comida levaram a um aumento da população humana que, por sua vez, impôs uma pressão maior aos fazendeiros, para que super-explorassem as áreas de plantio existentes e desflorestassem mais terra para o cultivo. O desmatamento generalizado e a erosão do solo criaram uma crise energética. Muitas partes do noroeste da Europa haviam chegado, no século 14, a uma espécie de exaustão em razão de seu uso pela humanidade. A grande onda de exploração, que

se iniciara por volta do ano 900, levou a uma replicação generalizada de feudos e campos de cultivo, até que, ao menos nas regiões mais densamente ocupadas, poucas florestas restavam. Como as terras florestais eram vitais enquanto combustível e fonte de matéria prima para construção, a escassez crescente gerou sérios problemas para a ocupação humana².

Lentamente, o carvão tornou-se um substituto para a madeira – primeiramente na Inglaterra, depois no resto do continente. Iniciava-se um novo regime energético que a princípio não foi muito bem recebido. O carvão era considerado um recurso energético inferior: difícil de extrair, transportar e armazenar; sujo no manuseio e poluente ao ser queimado. Contudo, por volta de 1700 o carvão começou a substituir a madeira como principal recurso energético na Inglaterra. Em meados do século 19, a maior parte da Europa, passara a adotar o produto².

Como era um produto de difícil extração, o carvão impeliu novas necessidades tecnológicas. Depois de esgotar as reservas mais acessíveis, próximas a superfície, os mineiros tinham que se afundar no chão. Atingindo-se certa profundidade, alcançava-se a água, e a drenagem se tornava um sério empecilho para o transporte do carvão até a superfície².

Mais pesado e volumoso que a madeira, o carvão não se deixava arrastar facilmente em vagonetes, sobretudo durante as estações chuvosas, em estradas sem asfalto tornava o transporte praticamente impossível. A resposta para os problemas veio na forma da locomotiva a vapor. Ela se tornou uma das primeiras máquinas de força da época dos combustíveis fósseis².

Assim como a Inglaterra fora a principal potência no início da Revolução Industrial, devido aos vastos depósitos de carvão que dispunha, os EUA tornaram-se a maior potência industrial do século 20 em grande parte devido as vastas jazidas de petróleo².

As primeiras prospecções em busca de petróleo tiveram início em 1742, na ex-URSS. Os russos cavaram os primeiros poços com as mãos, pás e enxadas, atingindo profundidade de até 30 metros. O pioneirismo dos EUA e da Rússia na exploração do petróleo levou esses países a um processo de evolução e dominação global até final do século 20¹.

Hoje em dia, não faz sentido pensar nos EUA como grande potência do petróleo, mas cabe lembrar que durante os primeiros anos do século 20, os poços de petróleos do Texas compunham, juntamente com as linhas de montagem da Ford, o símbolo do seu poderio econômico².

Em 27 de agosto de 1859, Edwin Laurentine Drake, um ferroviário aposentado que chamava a si mesmo de “Coronel”, usando um mecanismo de perfuração improvisado e movido por cabos, extraiu petróleo de uma profundidade de 21,2 metros, próximo a uma pequena cidade de Titusville, na Pensilvânia. Essa primeira perfuração fez com que jorrasse óleo bruto a um ritmo de 20 barris por dia².

Em 1868, um ex-escriturário e contador de Cleveland, John D. Rockefeller, fundou a *Standard Oil Company* da Pensilvânia. Rockefeller percebeu que a chave para o sucesso no negócio do petróleo não estava única e exclusivamente na extração, e sim nas refinarias e na distribuição. Ele se empenhou em estabelecer acordos favoráveis com as ferrovias e posteriormente comprou oleodutos. Já em 1879, a *Standard Oil Company* controlava 95% da capacidade de refino dos EUA. Em 1906, o poder de Rockefeller sobre o fluxo de petróleo se tornara tão grande que o governo decidiu pela dissolução da *holding* e a retirada dos investimentos já estabelecidos em todas as respectivas ações possuídas em subsidiárias. Mas o grande impulso que a indústria petroleira sofreu veio com o advento da invenção do automóvel. Karl Benz e Gottlieb Daimler, na Alemanha, foram os primeiros homens a montar com sucesso um motor de combustão interna sobre rodas em 1885. O motor era alimentado de gasolina proveniente da destilação do petróleo bruto. Embora fosse uma invenção alemã, somente Henry Ford, através de sua linha de montagem em série, tornou possível a viabilidade econômica do motor de combustão. Fabricado milhões de veículos economicamente acessíveis e movidos a gasolina, Ford estabeleceu as bases da nossa sociedade moderna².

O primeiro posto de gasolina americano foi inaugurado em 1911, Detroit. A velocidade das linhas de produção de Henry Ford forçou as companhias energéticas a expandirem suas explorações, abrindo campos praticamente toda a semana. Em 1916, 3,4 milhões de carros estavam nas estradas americanas. Em 1930, havia mais de 23,1 milhões de carros. O automóvel tornou o petróleo

indispensável à vida social e comercial. No final da década, o óleo bruto havia ultrapassado o carvão como principal fonte de energia dos EUA².

Em 1973, o Egito e a Síria atacaram Israel elevando o preço do petróleo em 70%. Em dezembro do mesmo ano, o preço do barril era negociado a U\$ 11,65 – um aumento quadruplicado do preço, desde o início da guerra, dois meses antes. O impacto psicológico da alta dos preços demonstrou ser tão importante quanto impacto geopolítico. Hoje, mais de 85% da energia do mundo advém de combustíveis fósseis – 40% do petróleo, 22% do carvão e 23% do gás natural². Essa dependência marcante concomitantemente com as alterações climáticas abriu caminho para pesquisas de outras fontes energéticas.

Embora não tenha sido descoberta nenhuma nova fonte abundante de energia em qualquer região do planeta, como ocorreu no passado com o carvão e o petróleo, estão surgindo diversas melhorias tecnológicas na utilização das fontes de energéticas.¹

No decorrer da História Humana, é possível perceber a constante busca por uma fonte de energia eficaz e mais barata que a anteriormente estabelecida. No entanto, não se abandonou o uso da madeira pelo carvão devido a escassez das florestas, mas sim porque descobri-se, no passado, que o carvão era um poderoso combustível possibilitando o surgimento das máquinas a vapor, o que reduziu o tempo médio de transporte tanto de pessoas como agilizou o comércio em geral. O mesmo se aplica ao petróleo. O carvão não precisou ser totalmente consumido para que fosse substituído pelo petróleo, mas isso aconteceu naturalmente devido a invenção do motor de combustão interna, permitindo inclusive a criação de um dispositivo de transporte ainda mais eficaz: o avião. Conforme indica a figura 1, cada fonte de energia foi paulatinamente substituída pela subsequente. Com isso entende-se que não há necessidade que os combustíveis fósseis tornem-se escasso para que sejam substituídos. Pelo contrário. Não se concebe a idéia, pelo menos em curto/médio prazo, de um mundo totalmente livre do petróleo. Ainda não há meios de substituir os produtos petroquímicos e farmacêuticos. A imperativa busca por um vetor energético eficaz é diretamente relacionada com a necessidade de redirecionar o uso do petróleo para aplicações mais nobres ao invés de simplesmente queimá-lo no motor de combustão interna a uma baixa eficiência.

Espera-se que seja proposta uma alternativa mais eficiente e ecologicamente correta, que produza menos impactos ambientais, mas ao mesmo tempo mantenha

Substituição das Fontes Primárias de Energia

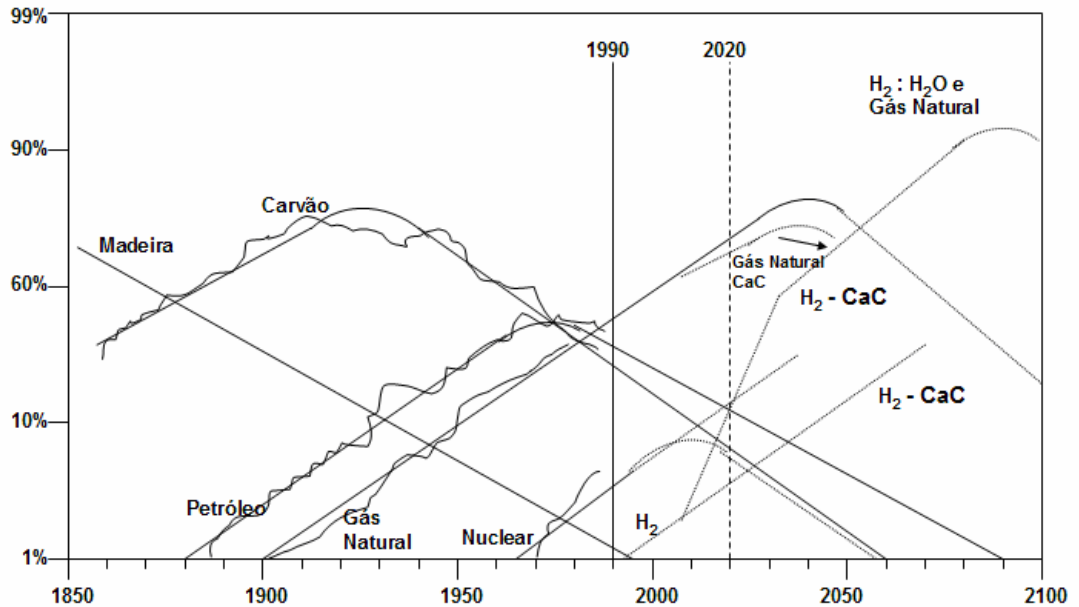


FIG.1 – Substituição das fontes primárias de energia.³

aberta a possibilidade imediata e futura de crescimento sustentado. Que possa suprir a crescente demanda global por energia e, ao mesmo tempo, solucionar os problemas de povoados e populações de difícil acesso onde a rede estabelecida de distribuição de energia ainda não consegue chegar.

A economia do hidrogênio é apontada por especialistas como o centro da economia mundial dentro de 25 a 30 anos. Segundo estimativa, deverá movimentar cerca de 1,7 trilhões de dólares já em 2020.¹

De acordo com o Departamento de Energia dos EUA, se o país tivesse em 10% da sua frota veículos movidos por dispositivos eletroquímicos, a economia em barris de petróleo seria de 800.000 barris por dia. Esta estimativa equivaleria a 13% das suas importações de petróleo em 2003.¹

Em 20 de Maio de 2008, o barril de petróleo cotado e vendido em Nova York, chegou pela primeira vez a impressionante marca de US\$ 130,78. Segundo especialistas, só esse fato já justificaria uma necessária mudança da matriz

energética atual. Mas, o que se observa, é que as forças inerciais são grandes e difíceis de serem transpostas. Não obstante, abre-se um caminho para que as várias opções aos combustíveis fósseis tornem-se economicamente viáveis e competitivas quando comparadas ao petróleo.

3.3 A Economia do Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais comum do universo. Ele compõe 75% da massa 90% de suas moléculas. No nosso planeta, compõe aproximadamente 70% da superfície.¹

No seu estado natural e sob condições ambientes de pressão e temperatura, o hidrogênio é um gás incolor, inodoro, insípido e muito menos denso que o ar. À temperatura de -253°C , ele também pode ser reconhecido em estado líquido, ocupando um volume 700 vezes menor quando comparado com a forma gasosa.¹

Durante os últimos anos vem se acentuando a preocupação com as conseqüências do uso e esgotamento dos combustíveis fósseis. Em parte, associada ao aquecimento global, que vem ocorrendo exponencialmente, principalmente devido à emissão de CO_2 resultante da queima de combustíveis como carvão, gás natural e derivados de petróleo. Atualmente, absorve-se, na forma de radiação solar, 0,85 W por metro quadrado a mais do que é emitido ao espaço⁴. Além disso, a inércia das forças motrizes já aplicadas implica em uma elevação futura da temperatura global de $0,6^{\circ}\text{C}$, a aceleração do degelo das calotas polares e aumento no nível do mar⁵. O consumo energético mundial cresce ao ritmo de 2% ao ano e se mantiver nesse patamar, ele dobrará em 35 anos⁶.

A comunidade científica do mundo inteiro, de diferentes formas, vem se mobilizando para tentar encontrar uma solução tecnologicamente e, principalmente, economicamente viável para equacionar este problema.

Em 1839 um jurista chamado William Robert Grove ganhou reconhecimento ao desenvolver a então chamada Célula de Grove, que viria a ser o protótipo das atuais células a combustível (CaC). Grove empregou os conhecimentos descritos pelos cientistas William Nicholson e Anthony Carlisle em

1800, que utilizaram eletricidade para decompor a água em hidrogênio e oxigênio, executando a eletrólise da água^{7,8,9}.

Na verdade, Grove realizou o experimento inverso: obtenção de energia elétrica a partir de oxigênio e hidrogênio, utilizando um conjunto de eletrodos de platina imerso em ácido nítrico (HNO_3) e um conjunto de eletrodos de zinco imerso em sulfato de zinco (ZnSO_4), gerando cerca de 12 *Ampère* e 1,8 volts^{7,10}, conforme figura 2.

Em 1889 o químico Ludwig Mond e seu assistente Carl Langer descreveram seu experimento com uma célula a combustível usando hidrogênio e oxigênio de 6 ampère por “pés quadrados” e 0,73 volts. Mond e Langer observaram dificuldade em empregar eletrólitos líquidos, passando a adotar um eletrólito de aparência quase sólida, absorvido por um material poroso e não condutor. Além disso, fizeram uso de eletrodos de platina fina e perfurada^{7,10}.

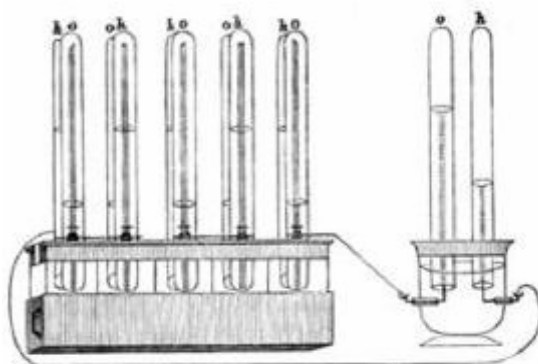


FIG.2 - Célula a combustível de Grove.³

O fundador da Físico-Química, Friedrich Wilhem Ostwald propôs muitas das teorias de funcionamento das células a combustível. Em 1893, Ostwald elencou a função das interconexões de vários componentes da célula a combustível, como os eletrodos, o eletrólito, os agentes oxidantes e redutores, além dos ânions e cátions. Ainda em suas pesquisas, Ostwald destinou-se a traçar as propriedades físicas e as reações químicas advindas na célula^{7,10}.

Emil Baur, na Suíça, conduziu pesquisas nos diferentes tipos de células a combustível durante a primeira metade do século 20⁷.

Mais recentemente, no final da década de 30, Francis Thomas Bacon iniciou sua pesquisa de células a combustível com eletrólito alcalino. Durante a

Segunda Guerra Mundial, Bacon desenvolveu um dispositivo que pôde ser implantada a em um submarino. Mais tarde, esta mesma tecnologia foi empregada na nave espacial Apollo^{7,10}.

3.4 Tipos de células a combustível

Geralmente os diversos tipos de células são classificados a partir do eletrólito utilizado. Com isso, cada um possui distintas características quanto aos materiais empregados, temperatura de funcionamento, especificações de pureza dos reagentes e, conseqüentemente, características singulares quanto a eficiência, durabilidade e custo.

De forma geral, podem ser divididas em duas amplas classes, em função da temperatura de operação.

As células de baixa temperatura trabalham em temperaturas inferiores a 250°C. As mais difundidas são: células a combustível de metanol direto, células a combustível de polímeros sólidos, células a combustível de eletrólito sólido polimérico, célula a combustível alcalina, célula a combustível trocadora de prótons e célula a combustível de ácido fosfórico.

Do mesmo modo, as chamadas células de alta temperatura operam geralmente acima de 500°C. As mais importantes são: as células de carbonato fundido, células de óxido sólido de temperatura intermediária e por fim as células a combustíveis de óxido sólido¹¹.

3.4.1 Célula a Combustível Alcalina - CaCA (*Alkaline Fuel Cell*)

Nas células a combustível alcalinas, o eletrólito utilizado é uma solução concentrada de KOH (85% em peso) para temperaturas elevadas (~250° C) e menos concentradas (30% a 50% em peso) para temperaturas inferiores (<120°C). O programa espacial americano fez uso de uma solução de KOH 85% em peso que operava a uma temperatura de 250°C^{9,12,13}, demonstrando que o sistema é confiável, tem vida longa e boa compatibilidade entre eles^{14,15}.

Células com eletrólito líquido possuem vantagens como melhor vedação dos gases e uso do eletrólito para retirar impurezas dos gases, resfriamento do sistema, e remoção da água formada durante a operação¹⁵.

O problema deste tipo de célula que opera em temperaturas baixas é a cinética da reação desfavorável. Isso pode ser superado com uso de eletrodos porosos com platina impregnada, e com a utilização de pressões elevadas. Nas células alcalinas, a redução do oxigênio no catodo é mais rápida em comparação com as células ácidas, e por devido a isso, existe a possibilidade de utilização de metais não nobres. Devido a natureza do eletrólito, a tolerância a CO₂ é mínima sendo praticamente obrigatório o uso de H₂ e O₂ puros e/ou isentos de CO₂, tornando inviável um sistema para comercialização. No entanto, o eletrólito apresenta custo bastante reduzido⁹.

A pressão e a temperatura de operação são notadamente importantes na operação de CaC alcalina. Pode ser operada em torno de 50 a 80°C e 1 atm, necessitando, nesse caso, um emprego significativo de metais nobres. Por outro lado, operando a 200°C e 50 atm a cinética é favorecida, em detrimento de tempo considerável para iniciar a operação e aumento da complexidade do sistema. Esse regime de operação foi bastante utilizado nas missões espaciais, alcançando eficiências globais de conversões energéticas acima de 60%, por mais de 5000 h de operação¹⁴.

Na figura 3, é mostrado o mecanismo de funcionamento da CaCA.

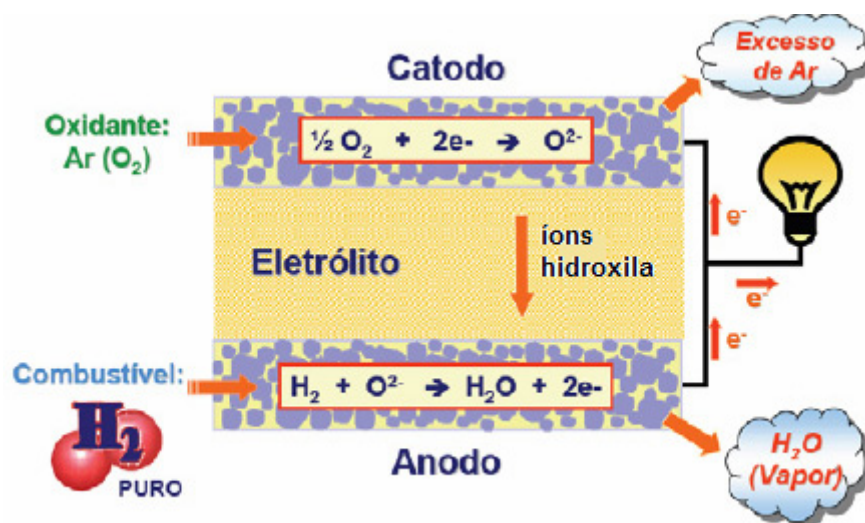
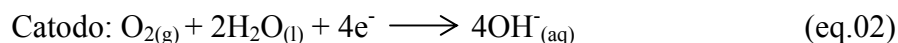
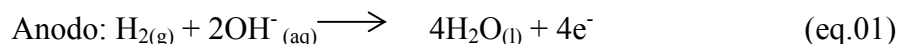


FIG. 3 - Princípio de funcionamento de uma CaCA²⁰.

As reações envolvidas são:



3.4.2 Célula a combustível de membrana trocadora de prótons CaCMTP (*Próton Exchange Membrane Fuel Cell*)

Este sistema é um dos mais promissores para a substituição dos motores a combustão, pilhas e baterias portáteis, pois opera em baixas temperaturas. Com isso, o tempo necessário para atingir uma corrente elevada, desde a partida, é mais rápido que para qualquer outra célula a combustível. Assim, essas células possuem uma significativa vantagem no que diz respeito a modulariedade, ligando e desligando empilhamentos de células conforme a demanda energética exigida. Além disso, são robustas e simples, não necessitam de um sistema complexo conjugado para operar e possuem relativa tolerância a impurezas nos gases reagentes.^{15,16} A CaCMTP é baseada no uso de uma membrana polimérica sólida, geralmente um material conhecido comercialmente como NAFION[®] (patenteado pela empresa DuPont) condutora de prótons como eletrólito e eletrodos de difusão gasosa com Pt (tanto no anodo como no catodo) sobre negro de fumo. Originalmente inventada nos anos 70 pela Siemens para submarinos, custava US\$ 100.000,00/kW. A Ballard foi a primeira empresa a demonstrar que a CaCMTP poderia ser mais barata. A invenção que tornou isso realidade é a impregnação das partículas de negro de fumo com a solução de NAFION[®]. Este fato reduz a carga de Platina para um mesmo desempenho, algo em torno de 0,3-0,5mgPt/cm².

O seu simples funcionamento é um fato marcante neste modelo de célula a combustível. O único líquido na célula é a água e devido a isso, os problemas de corrosão são mínimos. A presença de água líquida na célula é de extrema importância porque a membrana trocadora protônica deve ser mantida hidratada durante todo o funcionamento da célula a combustível. Devidos as limitações apresentadas em relação à temperatura, impostas pela membrana polimérica e pela necessária hidratação da mesma, esta célula usualmente funciona a temperaturas menores que 100°C.¹⁰ Por operar a baixa temperatura, suas reações são cineticamente desfavoráveis em relação aos outros tipos de células, mas esse fato é compensado com o desenho de catalisadores sofisticados.

A figura 4 mostra um modelo simplificado de CaCMTP e as principais reações anódicas e catódicas envolvidas no processo.

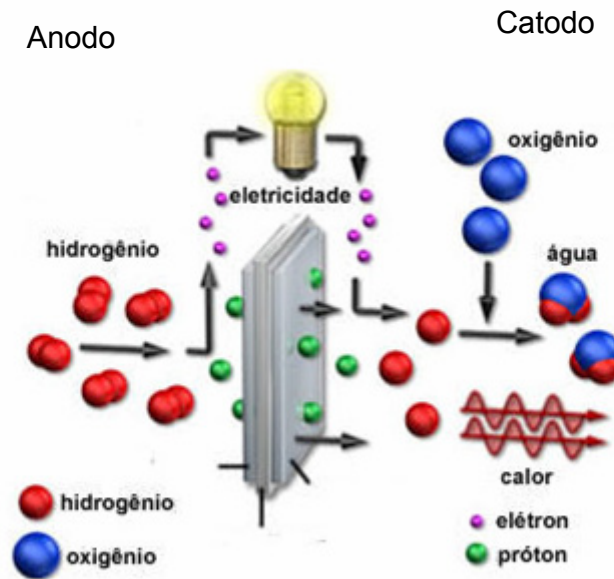
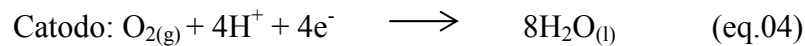
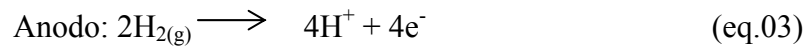


FIG. 4 - Princípio de funcionamento de uma CaCMTP. ¹⁷



3.4.3 Células a combustível de Ácido Fosfórico – CaCAF (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)

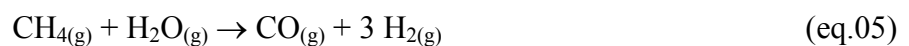
Neste tipo de célula a combustível, o eletrólito utilizado é o ácido fosfórico, funcionando a temperaturas entre 160°C e 220°C suportado em uma fina camada de pó de SiC.^{12,13,19}

Quando observamos a capacidade instalada e já operante, este dispositivo excede qualquer outro tipo de tecnologia de célula a combustível, com mais de 85MW testados e fabricados ao redor do mundo. A maior parte das plantas opera entre os patamares de 50 kW a 200 kW, mas existem casos de unidades produzindo 11 MW. Para temperaturas baixas, o ácido fosfórico é um mal condutor iônico e o envenenamento da platina pelo CO no anodo torna-se mais severo.^{12,13}

A estabilidade relativa deste tipo de eletrólito é elevada em comparação com outros ácidos comuns e, conseqüentemente, a CaCAF pode produzir energia elétrica a temperaturas elevadas (220°). Além disso, a utilização de um ácido concentrado (aproximadamente 100%) minimiza a pressão de vapor da água, controlando a saída de água da célula. A matriz mais comumente empregada para este tipo de eletrólito é o carbetto silício e o eletro-catalisador utilizado no anodo e catodo é a platina.^{9,12,13}

Somente no final da década de 60 teve início o desenvolvimento das células a utilizando ácido fosfórico pela indústria *United Technology Corporation* fato que representou um significativo avanço tecnológico. Este tipo de célula, ao contrário das anteriormente descritas, não é sensível ao dióxido e monóxido de carbono respectivamente. Mesmo com relação ao monóxido de carbono, é possível usar gases de alimentação anódica com teores de 1% a 200°C. O desenvolvimento desta célula tinha, desde o início, o objetivo de conquistar o importante mercado das usinas queimadoras de metano.¹⁸

Nos anos 80, foi realizada, nos Estados Unidos, a primeira tentativa de campo com usinas com um sistema de 40 unidades de células a ácido fosfórico, alimentadas com gás natural, com uma potência elétrica de 40 kW. Uma condição preponderante para que este experimento fosse realizado foi a miniaturização da tecnologia de reforma e conversão do gás natural, segundo as reações abaixo¹⁸:



Enquanto que um processo de reforma industrial consome 30.000 m³/h de gás natural, uma bateria de célula a combustível de 200 kW, com uma eficiência total de 40%, consomem apenas 50 m³/h do mesmo combustível.¹⁸

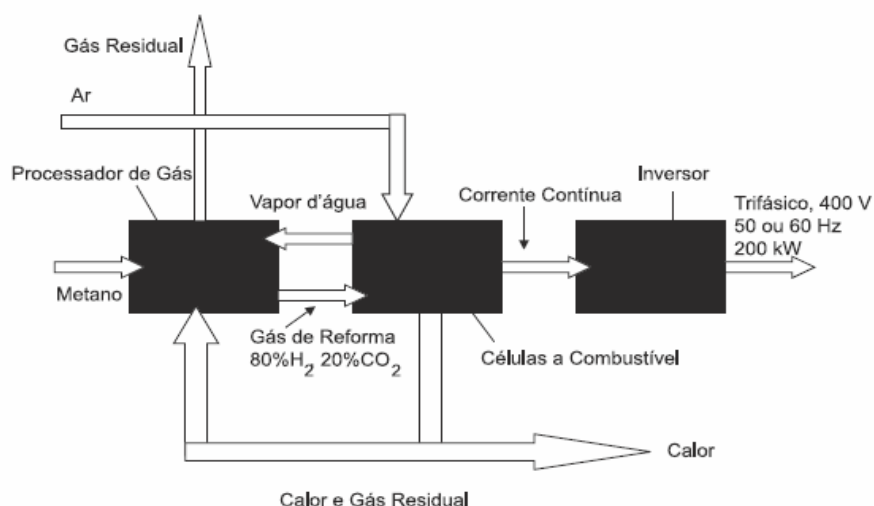


FIG.5 – Diagrama de blocos de um sistema de célula a combustível do tipo CaCAF (PC 25 C) com fluxos de massas e energia.¹⁹

A figura 6 ilustra a planta mais moderna da empresa ONSI, a PC25C, com 200 kW elétrico.

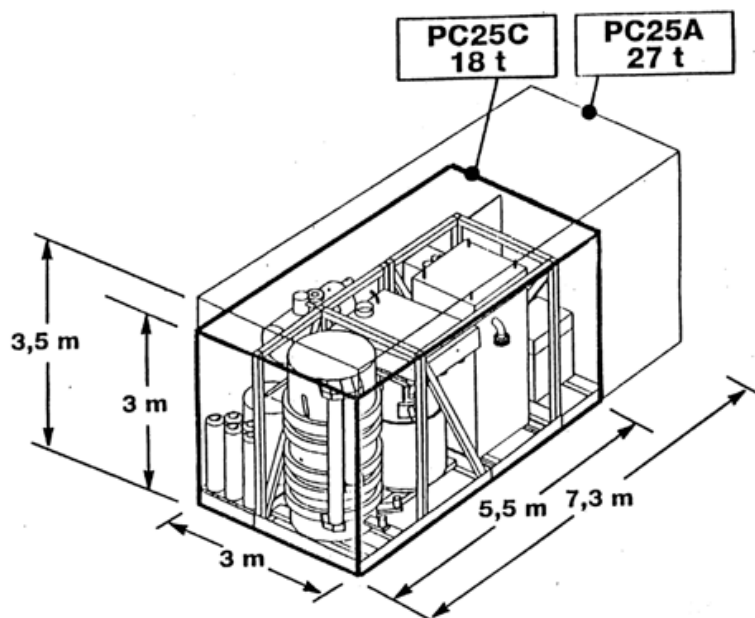
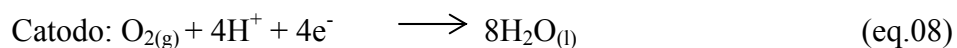


FIG.6 – Planta ilustrativa de uma CaCAF para aplicação estacionária.¹⁹

As reações que acontecem no anodo e no catodo são descritas abaixo:



3.3.4 Célula a Combustível de carbonatos fundidos CaCCF (*Molten Carbonate Fuel Cell*)

Desde a década de 1970 as CaC de carbonatos fundidos possuem expectativas de comercialização em um futuro próximo, muitas vezes até relacionada como sucessoras das CaC de ácido fosfórico. Porém, o que se verifica é que esse tipo de célula não está em um estágio tecnologicamente satisfatório para fins comerciais.¹¹

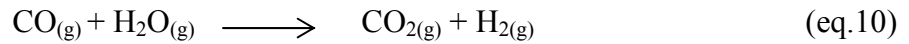
As células de carbonato fundido operam entre 600°C e 700°C para os quais os sais de carbonato alcalino formam um sal altamente condutor.²⁰

As CaCCF possuem eletrólito líquido, composto de uma mistura de carbonatos de lítio (Li₂CO₃) e potássio (K₂CO₃), podendo ainda trabalhar com concentrações menores de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e outros carbonatos, com ponto de fusão aproximadamente 500°C. Por esse motivo, esse tipo de célula apresenta elevada tolerância a gases como CO₂ e CO, o que significa uma vantagem frente as células CaCTP por exemplo. Não há a necessidade de emprego de catalisadores usando metais nobres como Pt, Pd ou Ru. Nesta temperatura de operação, é possível o emprego de níquel como catalisador. Também existe o potencial expressivo de co-geração energética, a partir do aproveitamento do calor gerado na operação. Vale ressaltar também a possibilidade de reforma interna de hidrocarbonetos, o que significa dizer que o sistema apresenta uma menor complexidade, possibilitando uma maior flexibilidade de combustíveis a serem usados. A célula a combustível de carbonatos fundidos foi inicialmente projetada com o objetivo de funcionar com carvão diretamente, entretanto, esse objetivo não se mostrou viável. Atualmente, os combustíveis mais empregados são gases derivados de carvão, ou gás natural.^{11,18}

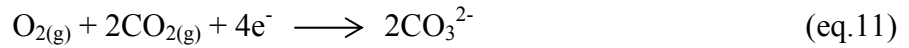
Em contrapartida, as células a carbonato fundido necessitam de elevado tempo de aquecimento para operação e problemas de compatibilidade de materiais, fadiga e diferentes coeficientes de expansão térmica.^{11,18}

A figura 7 ilustra uma célula típica a carbonato fundido. As reações envolvidas são:

a)Na reforma:



b)No catodo:



c)No Anodo:

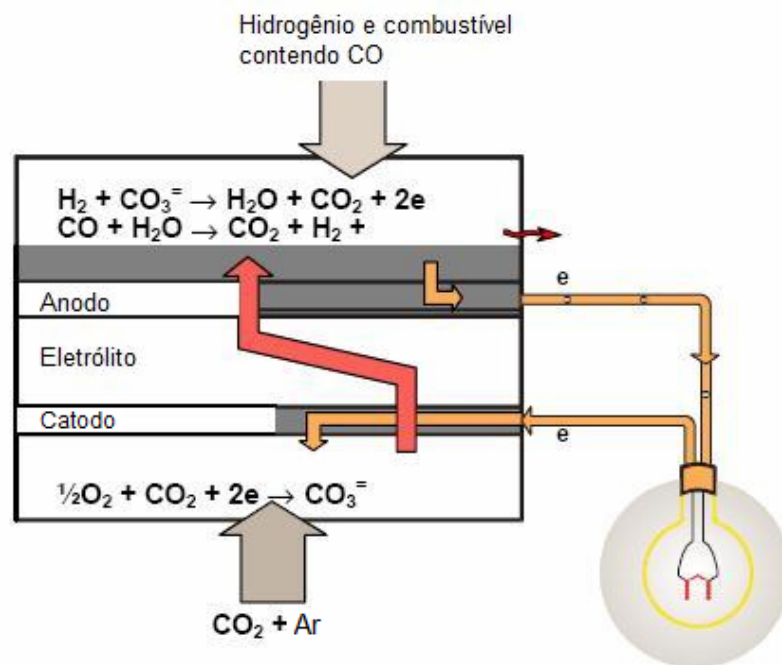


FIG.7 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de carbonato fundido ²¹

3.3.5 Célula a Combustível de Óxidos Sólidos – CaCOS (Solid Oxide Fuel Cell)

Condutores iônicos foram descobertos por Faraday há mais de 200 anos²². Conhece-se o fato de que o primeiro dispositivo de um condutor iônico sólido de oxigênio foi acidentalmente descoberto por Nernst em 1899¹¹. Em 1937, Baur e Preis desenvolveram a primeira CaC de óxido sólido, utilizando zircônia estabilizada como eletrólito, a partir da proposta de Schottky, aluno de Nernst.¹¹

Desenvolvida inicialmente com a intenção de utilizar carvão como combustível primário, recebendo, inclusive, a denominação “célula a carvão gasoso”, um estudo visando aplicações comerciais iniciou-se somente em 1958, pela Westinghouse Electric Corp., em células de concepção tubular. No início da década de 1980, as concepções planar e monolítica foram desenvolvidas, e no final da década, demonstradas como de maior densidade de corrente do que as de concepção tubular, porém, ainda em estágio tecnológico prematuro.¹¹

As células a combustível de óxido sólido foram também referenciadas como terceira geração de células a combustível, porque se criou uma expectativa que estaria difundida no mercado após a comercialização das CaC de ácido fosfórico e das CaC de carbonatos fundidos.¹¹

Os principais mercados de aplicação da CaCOS, para a geração de energia, pode ser dividido em dois nichos, o estacionário e o portátil. Para as aplicações estacionárias, sua principal aplicação é residencial (~1 a 10 kW), comércio (~10 a 1000 kW) e industrial (~1 a 100MW) isso incluso a geração de energia e calor. Já para a aplicação outras aplicações como sistemas remotos (~0,1 a 100kW) e unidades de geração distribuída (~1 a 10000 kW) as necessidades de energéticas não incluem a geração de calor combinada com a de energia.¹⁵

É possível destinar as CaCOS para algumas aplicações portáteis como militar, expedições, lazer e sistemas de segurança (~1 a 500W) e automotivo.¹⁵

No entanto, para que atinja a maturidade tecnológica necessária para a aplicação comercial, a confiabilidade em condições reais de operação e viabilidade econômica ainda precisa ser demonstrada.¹¹

As CaCOS são construídas totalmente por materiais sólidos, e possuem a mais elevada temperatura de operação (até 1000°C), necessária para assegurar adequada condutividade iônica e eletrônica dos componentes da célula. Geralmente é utilizado um eletrólito condutor de íons de oxigênio, embora existam modelos nos quais a espécie transportadora é protônica. Nas CaCOS, o eletrólito é um material cerâmico, sendo muitas vezes designado como célula a combustível cerâmicas.¹¹

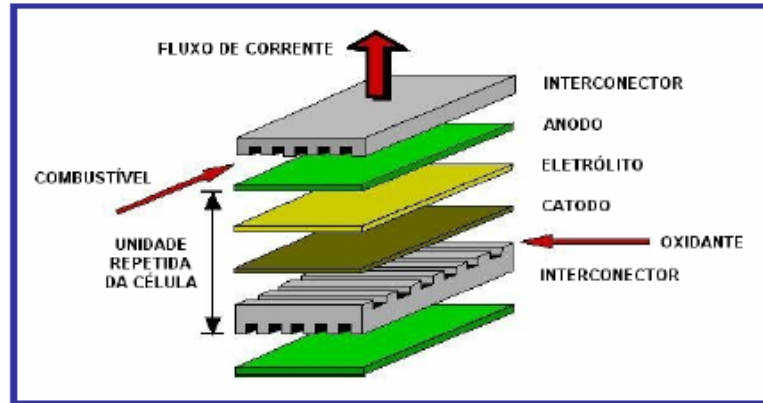
As CaCOS podem ser fabricadas segundo diferentes configurações de empilhamento, como monolítica, planar e tubular, conforme mostra a figura 8. As diferenças observadas são apenas de ordem geométrica, uma vez que o anodo,

catodo, eletrólito e o interconector são comuns para formar uma célula unitária. As configurações da célula unitária são muitas vezes chamadas de auto-suporte, onde anodo, catodo ou eletrólito é o componente principal que confere estrutura e rigidez ao módulo, ou também designadas de suporte externo, onde camadas finas de anodo, catodo e eletrólito são suportadas no interconector ou substrato poroso.^{23,26}

O *EPRI Generation Group* com suporte de mais empresas que atuam no desenvolvimento de CaCOS, vem desenvolvendo e demonstrado células planares de 1 a 25 kW em pequena escala de produção, visando sua disponibilidade comercial. A *Siemens/Westinghouse*, uma das primeiras empresas a investir no setor, tem realizado demonstrações de uma configuração planar de 1kW e de uma célula a combustível tubular com tecnologia própria.¹²

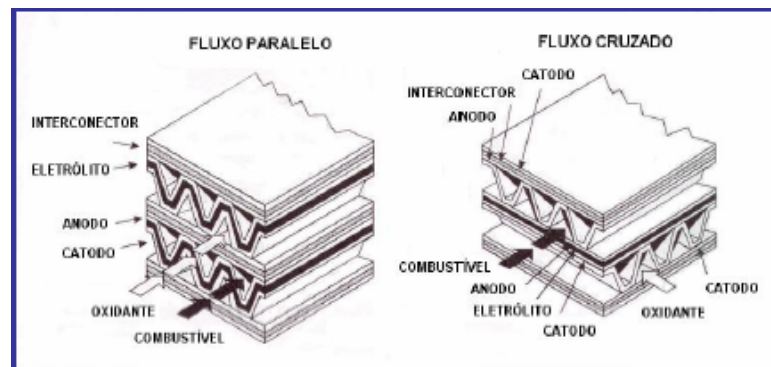
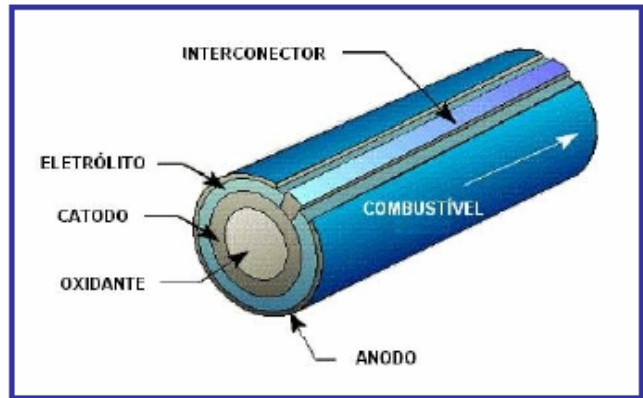
A configuração mais arrojada para a fabricação e comercialização de CaCOS é a tubular, na qual cada célula pode ser definida como um tubo cerâmico e os componentes são configurados em camadas finas. A forma cilíndrica utilizada contribui para que as diferenças de coeficientes sejam minimizadas, evitando assim a formação de defeitos estruturais¹². Esse modelo também descarta o uso de selantes para retenção dos gases. Por outro lado, a eficiência é prejudicada, uma vez que o caminho percorrido pela corrente elétrica é maior, causando perdas¹². Um modelo ilustrativo é demonstrado na figura 8.

Os maiores progressos neste tipo de construção têm sido alcançados pela *Siemens/Westinghouse*, nos EUA, e pela *Mitsubishi* no Japão. De acordo com análises de unidades experimentais, são esperadas eficiências da ordem de 65% a partir do uso de CaCOS para a geração de energia na faixa de 100kW a 100MW, com baixa emissão de poluentes chegando mesmo a não emitir nenhum tipo de poluente, somente água, dependendo da pureza inicial do combustível.²⁴ Uma célula tubular simples com dimensões de 2,2 cm de largura por 150 cm de comprimento, pode gerar mais de 210 W de potência de corrente alternada a 1000°C e uma atmosfera de pressão, com 85% de uso de combustível, e 25% de ar como fonte de oxigênio.²⁵



Planar

Tubular



Monolítica

FIG.8 – Concepções de empilhamento de 3 tipos de CaCOS. Concepção Planar, Tubular e Monolítica.^{20,26}

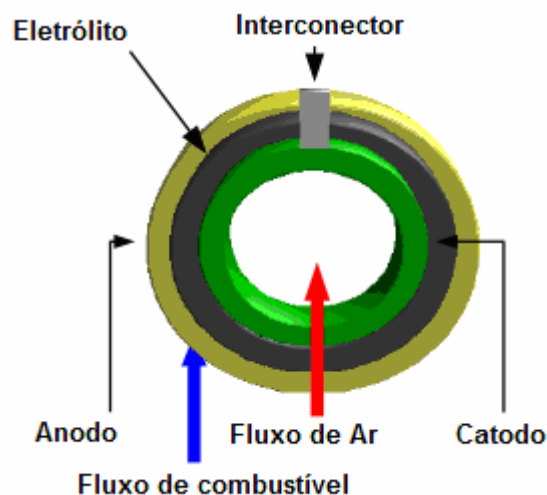


FIG. 9 – Corte transversal de uma célula a combustível de concepção tubular.⁹

No Japão, a empresa MHI é considerada líder em desenvolvimento de CaCOS e tem desenvolvido células que geram quantidades variadas de correntes. Por exemplo, uma célula feita com 414 células tubulares unitárias, na qual cada unidade mede 1,5cm de diâmetro por 70 cm de comprimento, pode gerar até 21 kW. A densidade máxima de corrente pode ser calculada dividindo a potência gerada pela área total das células, sendo o resultado $0.154\text{W}/\text{cm}^2$. As células tubulares têm potencial para serem usadas e fabricadas relativamente em larga escala, mas devem reduzir custos e aumentar a sua durabilidade. O custo de uma CaCOS hoje é US\$5000/kW, muito longe da meta estabelecida pela Aliança de Conversão de Energia no Estado Sólido que é de US\$400/kW.²⁶

As aplicações deste tipo de célula em demonstrações têm atestado a viabilidade em unidades estacionárias na faixa de dezenas de kW até alguns MW de potência em hospitais, condomínios, residenciais, repartições públicas entre outros.

A concepção monolítica consiste em um sistema compacto, com eletrodos e eletrólito de espessura micrométrica, dispostos de forma ondulada, entre duas placas de interconectores. Uma vez que dispensa o uso de suportes, essa célula possui menor peso e por consequência, maior densidade de corrente quando comparado com o modelo tubular e o modelo planar.

A principal desvantagem da montagem monolítica é a dificuldade de fabricação de sua estrutura, conforme mostra o desenho ilustrativo da figura 8.

A concepção planar, presente de forma mais comum nos outros modelos de CaC, consiste em eletrodos e eletrólitos planos, separados por um interconector delgado. Os componentes podem ser fabricados separadamente, conferindo maior simplicidade. Possui maior densidade energética que a tubular¹². Uma desvantagem é o longo tempo para aquecimento e resfriamento, usado para que os materiais não sofram danos estruturais²⁷ e a prevenção da perda de gases (combustível e oxidante) durante a operação, o que reduz a eficiência da célula podendo causar curto-circuito. Uma alternativa para solucionar este problema tem sido proposta pela empresa *EPRI Generation Group*, que indica o uso de selos vítreos de baixo custo como material vedante adequado. A presença nestes novos selos, além da utilização de eletrodos porosos, promete trazer grandes simplificações na construção das CaCOS planares.

Devido à alta temperatura de operação, os materiais usados em células a combustível de óxido sólido devem ser de natureza cerâmica. Com isso, o controle da expansão térmica, compatibilidade química em elevada temperatura e resistência a fadiga são requisitos essenciais para todos os materiais empregados na fabricação de CaCOS^{9,11,27}.

Atualmente, a tendência das pesquisas busca diminuir a temperatura de operação, de 1000°C para temperaturas ao redor de 600°C. A diminuição da temperatura de operação ameniza as rigorosas restrições aos materiais empregados, além de reduzir problemas como gradiente de temperatura no interior da célula, tempo de aquecimento, fadiga e danos mecânicos¹².

Cada unidade de uma CaCOS é constituída de 3 componentes básicos: um eletrólito, e dois eletrodos que possuem diferentes funções. O eletrodo anódico (anodo) é responsável por receber e quebrar as moléculas de gás H₂ de forma oxidativa, fornecendo assim elétrons livres que podem ser empregados para realização de trabalho elétrico. O material selecionado para uso como anodo deve possuir elevada condutividade iônica e eletrônica (condutividade mista), para a condução dos íons oxigênio até os sítios reativos, e facilitar o deslocamento dos elétrons associados a essa reação. Para tanto, é recomendado que o anodo tenha porosidade entre 20 a 40%. No momento, o material mais usado para essa finalidade e que atende os requisitos necessários é um compósito cerâmico-metálico

de níquel metálico (mais ou menos 35% em volume) e zircônia estabilizada com ítria^{11,27}.

Já o eletrodo catódico (catodo), é responsável por receber os elétrons gerados durante a oxidação do combustível e, através destes, promover a redução do gás O₂, fornecendo como produto final H₂O e calor. Assim, é essencial que o catodo boa condutividade mista propiciando disponibilidade de elétrons para a redução do gás oxigênio, e transportando o ânion correspondente até o eletrólito. Além disso, porosidade e elevada atividade catalítica de redução do hidrogênio também são desejáveis²⁷.

Entre os dois eletrodos, fazendo a ponte elétrica está o eletrólito, que é responsável pela condução de prótons ou de ânions dependendo do tipo de eletrólito e desenho de célula empregado^{9,18,28}.

Os eletrólitos cerâmicos são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem. Idealmente, um eletrólito cerâmico é um bom condutor aniônico e um isolante eletrônico. Eletrólitos sólidos são usados em dispositivos eletroquímicos, nas quais os reagentes químicos nos dois eletrodos são gasosos ou líquidos. Eles desempenham algumas funções vitais, tais como separar os reagentes, bloquear toda corrente eletrônica para que não flua internamente, sendo assim forçada a fluir em um circuito externo, e por fim, promover a condução de portadores de carga iônicos, fornecendo uma corrente iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo. A condutividade elétrica de eletrólitos sólidos para uso em células a combustível do tipo SOFC deve ser exclusivamente aniônica, sendo o portador de carga um íon associado com o oxidante (O₂). Deste modo, a escolha se reduz praticamente a eletrólitos sólidos capazes de conduzir ânions O²⁻. As propriedades que esses materiais devem necessariamente apresentar, fixadas por considerações eletroquímicas e pela alta temperatura de operação são a alta condutividade iônica (maior que 0,1 S.cm⁻¹ a 900°C), o baixo número de transferência eletrônico (< 10⁻³ a 900 °C), estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1100 °C, expansão térmica compatível com a dos demais componentes da célula, compatibilidade química com os materiais de eletrodos e de interconexão, com o oxigênio e com material combustível, impermeabilidade aos gases, ser mecanicamente resistente, resistência à fratura

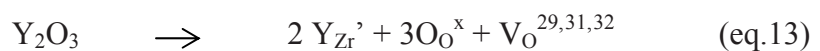
maior que 400 MPa à temperatura ambiente. A estas necessidades tecnológicas deve-se somar o requisito econômico, ou seja, os custos dos materiais de partida e de fabricação devem ser economicamente viáveis²⁹.

As condições acima mostram que para uma cerâmica atuar como eletrólito sólido, deve possuir uma concentração de defeitos iônicos cerca de 1000 vezes superior à de defeitos eletrônicos. Assim, um eletrólito sólido cerâmico é um sólido puro (condutores intrínsecos) com um *gap* de energia superior a 3 eV ou uma solução sólida onde o número de defeitos iônicos foi aumentado por meio da formação de solução sólida (condutores extrínsecos).²⁹

Em termos gerais, podemos classificar os eletrólitos de acordo com sua natureza cristalina. Com base nesse raciocínio, existem os eletrólitos com estruturas cristalinas relacionadas à perovskita, estruturas de fases do tipo Aurivillius, estruturas relacionadas à fluorita e por fim, a estrutura fluorita propriamente dita.²⁹

Nos quatro casos, a condução aniônica se dá por meio da migração de vacâncias de oxigênio. Dentre esses materiais, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI, na qual a substituição de Zr^{+4} por Y^{+3} na faixa de 8-10 mol % permite estabilizar a temperatura ambiente a fase cúbica fluorita, que é preferencialmente estável a altas temperaturas)^{29,30}.

A incorporação da ítria na rede cristalina da zircônia após a sinterização pode ser descrita por uma reação de defeitos (eq13.), utilizando a notação de Kröger e Vink :



A célula a combustível de concepção tubular utiliza como eletrólito sólido a composição contendo 10 mol % de Y_2O_3 , que viabiliza a condutividade iônica em 0,1 S.cm⁻¹ a 1000 °C e coeficiente de expansão térmica $\sim 10 \times 10^{-6} K^{-1}$. Esta temperatura relativamente alta é um dos principais problemas desta configuração tendo o eletrólito na forma de filme fino (30 - 40 μm de espessura) preparado por deposição eletroquímica²⁹, o que encarece o produto

3.5 A reação de síntese

A síntese de pós via co-precipitação revela-se uma alternativa promissora quando se almeja pós com elevada homogeneidade, tamanho de partículas reduzido e baixo custo operacional. Na prática, consiste em uma mistura das soluções de partida para serem adicionadas ao mesmo tempo em ambiente fortemente alcalino. Isso é desejável, para que não ocorra separação de espécies em diferentes ambientes de pH, uma vez que o hidróxido de ítrio precipita primeiro que o hidróxido de zircônio.

Os pós cerâmicos disponíveis e empregados na preparação de suspensões utilizadas para esse fim apresentam alta concentração de sólidos com baixa área superficial. A grande maioria da literatura relata trabalhos com pós com áreas superficiais entre 6-15 m²/g no máximo. Até agora, não há relatos de cerâmicas processadas provenientes de pós com elevada área superficial. Do mesmo modo, não há referências de trabalhos de cerâmicas conformadas por colagem de fitas com pós apresentando elevada área superficial.

3.6 A Suspensão

3.6.1 O desenvolvimento de cargas superficiais e a dupla camada elétrica

Na superfície de partículas sólidas cristalinas, os planos cristalográficos de átomos estão normalmente expostos e há um grande número de ligações atômicas incompletas, também chamadas de ligações insaturadas, tanto nas superfícies, como nas arestas e vértices das partículas cristalinas. Devido à presença de tais insaturações, partículas de óxidos colocadas em contato com a água são submetidas à reações de superfície de hidroxilação ou hidratação superficial.³³

No caso dos óxidos, o desenvolvimento de cargas na superfície das partículas, responsáveis pelo mecanismo eletrostático de dispersão, é o resultado da reação dos grupos hidroxilas (OH⁻) superficiais com os íons hidrônio (H₃O⁺) e hidroxilas do meio. Por isso, esse processo essencialmente depende do pH da suspensão, conforme as reações abaixo.³³



onde M representa o íon metálico em questão.

A superfície dos óxidos hidratados são anfóteras e, portanto, as expressões relacionadas com o potencial de repulsão podem ser modeladas a partir das equações acima. Por esta razão, os íons H^+ e OH^- , quando se trata de meio aquoso, são denominados íons determinantes de potencial.³⁴

Para valores alcalinos de pH, a reação de superfície com os íons hidroxila predomina e, por isso, a carga total da partícula é negativa. A situação inversa ocorre para valores de pH ácidos, no qual a partícula adquire carga total positiva. Com isso pode-se concluir que o aparecimento de cargas elétricas na superfície gera um potencial elétrico superficial, positivo ou negativo, dependendo do pH.³³

Existe um valor de pH no qual a superfície apresenta a mesma afinidade tanto para os íons hidroxilas quanto para os íons hidrônio. Esse valor específico é chamado de ponto de carga zero (PCZ), uma vez que corresponde a condição de neutralidade elétrica da partícula.³³ Isso significa que neste ponto, a espessura da dupla camada elétrica é mínima, produzindo a coagulação, conforme ilustração da figura 10. O PCZ depende das impurezas e dopantes presentes, que determinará o aumento ou diminuição do seu valor. Possíveis defeitos estruturais também alteram o valor de PCZ.

O potencial elétrico originado na superfície atrai uma grande quantidade de íons de carga contrária (contra-íons) presentes no meio aquoso. Devido às suas dimensões finitas, apenas um número limitado dos contra-íons é adsorvido na superfície da partícula. Essa adsorção mantém os contra-íons rigidamente fixos à partícula, formando a denominada camada de Stern ao seu redor.³³

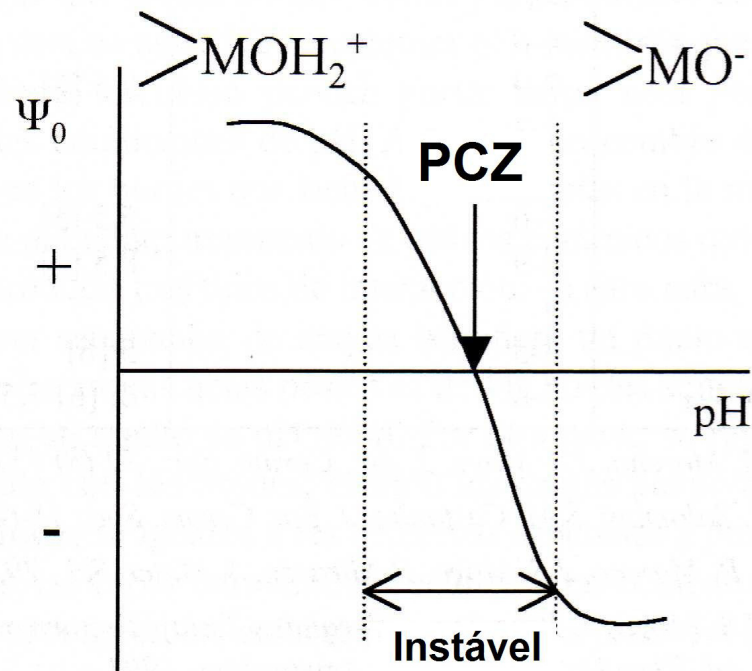


FIG. 10 – Variação do potencial zeta em função do pH, passando pelo ponto de carga zero (PCZ).³⁴

Sendo incapazes de neutralizar totalmente a carga superficial da partícula devido à limitação espacial para adsorção, isto é, não há espaço físico bastante para que os íons sejam adsorvidos em quantidade apropriada para neutralização completa da superfície, o contra-íon apenas reduz linearmente o potencial elétrico de superfície, sendo assim denominado o potencial de Stern (ψ_δ).³³

Assim como o potencial de superfície, o potencial de Stern também atrai contra-íons para regiões próximas à partícula. Nesse caso, no entanto, os contra-íons são apenas fracamente ligados às partículas devido ao efeito repulsivo dos íons de mesma carga já adsorvidos na camada de Stern e ao movimento browniano das moléculas do meio aquoso que tendem a amenizar a atração provocada pelo potencial de Stern. Desse modo, a concentração de contra-íons que circundam a camada de Stern se reduz suavemente em função da distância, originando a chamada camada difusa. A queda gradual da concentração de contra-íons na camada difusa promove um suave decaimento do potencial elétrico nesta região até que a condição de neutralidade do meio líquido é alcançada.³³

A região de desequilíbrio de cargas na interface partícula/líquido que engloba a camada superficial de cargas da partícula (1º camada) e os contra-íons presentes na camada de Stern e difusa (2º camada) é conhecida como a dupla camada elétrica da partícula e é ilustrada na figura 11 .³³

Após a formação da dupla camada elétrica, os contra-íons da camada de Stern e parte dos íons da camada difusa passam a formar uma nuvem iônica em torno da partícula que atraída pelo potencial elétrico, se desloca juntamente com ela durante o fluxo da suspensão. Em virtude disso, as partículas passam a se comportar como unidades de fluxo de dimensões superiores, cujo raio é definido como o raio hidrodinâmico da partícula.³³

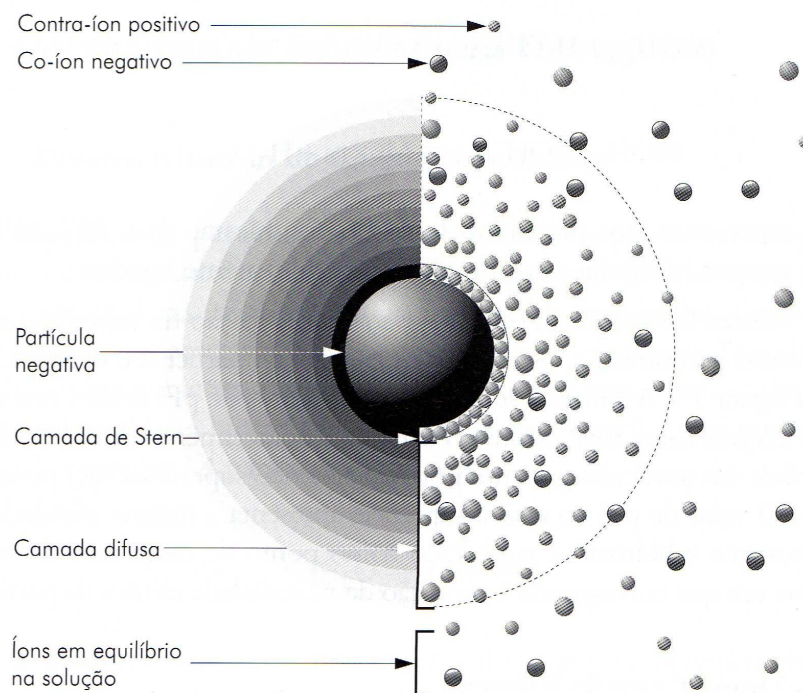


FIG.11 - Ilustração da formação do plano de Stern e da dupla cama elétrica.³³

Uma vez estabelecido o potencial de superfície através das reações da partícula com o meio, a queda de potencial verificada no interior da camada de Stern é influenciada pelo tipo de íon rigidamente adsorvido. Íons grandes de baixa valência são preferidos por reduzirem o potencial de superfície com menor intensidade uma vez que suas dimensões superiores diminuem a área disponível

para a adsorção e a baixa valência causa branda neutralização das cargas superficiais da partícula.³³

Em virtude disso, o potencial de Stern é usualmente estimado através de técnicas experimentais, como, por exemplo, a técnica eletrocinética. Nessa técnica, é medida a velocidade de migração das partículas suspensas em um meio submetido a um campo elétrico (mobilidade eletroforética). Os valores de potencial elétrico obtido através deste tipo de análise correspondem ao potencial zeta (ψ_z) o qual representa o potencial elétrico no plano de cisalhamento. Esse plano de cisalhamento representa o limite de separação entre os contra-íons da dupla camada que conseguem ou não se manter ao redor da partícula durante a aplicação de um campo elétrico que a faz adquirir velocidade. Em virtude da proximidade entre o plano de Stern e o de cisalhamento, o potencial zeta é normalmente considerado um indicativo do potencial de Stern da partícula.³³

Os principais valores que influenciam no potencial de Stern são a valência e a concentração volumétrica dos contra-íons presentes no meio. Essas variáveis, juntas, são também conhecidas como a força iônica do meio líquido, cujo aumento acentua a queda do potencial elétrico na camada difusa.

A força iônica do meio tem duas funções:

1º) Tampona o meio contra mudanças na composição iônica. Isso permite variar o pH durante uma medida de mobilidade eletroforética sem mudar a composição iônica da suspensão. Normalmente, são usados sais inorgânicos como NaCl, KCl, KClO₄, NaClO₄ porque estes eletrólitos não interagem diretamente com a superfície e por isso são chamados de eletrólitos inertes.³⁴

2º) A força iônica determina a extensão da dupla camada elétrica. Os eletrólitos inertes não modificam o PCZ, mas mudam o potencial zeta para valores que não coincidem com o PCZ. A figura mostra o efeito da concentração do eletrólito inerte sobre o potencial zeta. O potencial apresenta valores absolutos menores a medida que a concentração de eletrólito aumenta. Na figura 11 é mostrado como diminui o potencial ao aumentar a concentração do eletrólito, o que significa redução da dupla camada elétrica.³⁴

Observa-se que, em altas concentrações de contra-íons ou em soluções contendo íons de elevada valência, a camada difusa sofre compressão, causando um

encurtamento do alcance das forças repulsivas e, com isso, uma redução da magnitude dessas forças para uma distância fixa a partir da superfície da partícula.³³

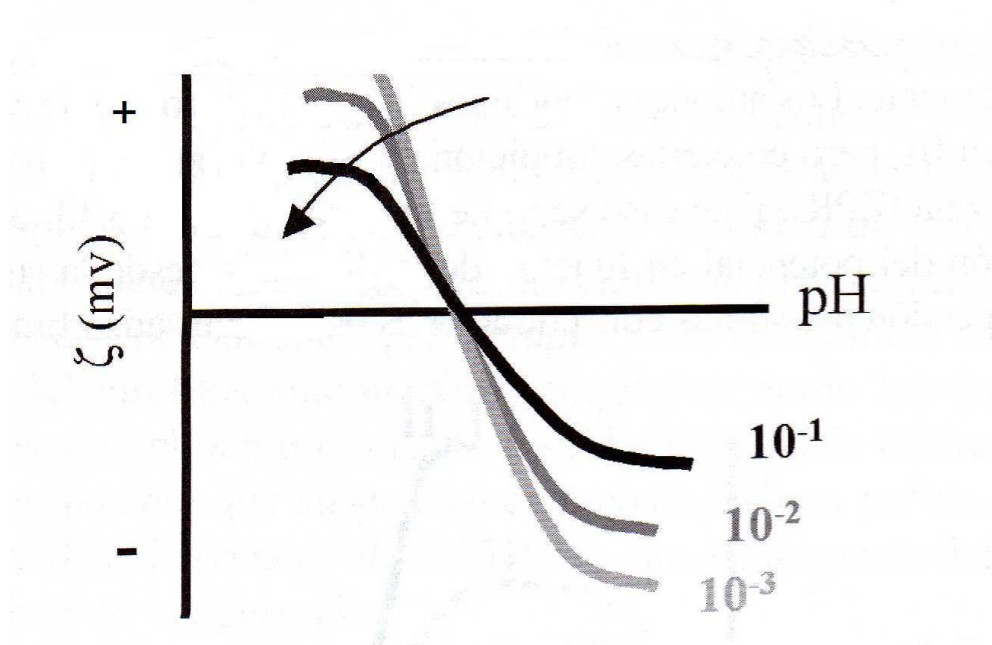


FIG.12 – Variação do potencial zeta em função da variação da concentração do eletrólito.³³

3.6.2 A influência da forma da partícula na estabilização da suspensão.

O comportamento reológico de uma suspensão é determinado pela natureza e pelo alcance das interações moleculares de curta distância³⁴. No geral, considera-se que as partículas que constituem uma suspensão são esféricas, rígidas e de mesmo tamanho. Essas partículas podem interagir com as moléculas do meio, gerando uma estrutura que pode variar desde uma estrutura de tipo cristalino, ordenada, até uma estrutura fractal, desordenada.³⁴

Quando se introduz uma esfera em um fluido, altera-se o fluxo do mesmo, refletindo em sua viscosidade. Em uma esfera pequena, menor que $1 \mu\text{m}$, as forças de interação entre as partículas são muito grandes, ocasionando não só aumento de viscosidade, como também mudanças no comportamento newtoniano combinando-se aspectos mais fluidos e outros mais viscosos para uma mesma suspensão em regiões distintas. De fato, como mostra o comportamento tixotrópico,

a viscosidade pode mudar com o tempo e isso pode ser relacionado com a estrutura da suspensão.³⁴

Em repouso, a estrutura da suspensão coloidal pode ser dada pelo balanço dos potenciais de interação entre as partículas e o movimento browniano. Quando a fração (em volume) de sólido dissolvido é baixa, se forma uma estrutura desordenada, muito semelhante a de um líquido, mas ao aumentar a fração em volume (0,5 para suspensões de esferas rígidas monodispersas, coeficiente variando entre 0 e 1), a estrutura desordenada começa a coexistir com uma estrutura ordenada, como a de um cristal. Para frações em volume ainda mais alto, por exemplo, 0,64, onde as partículas estão próximas a um empacotamento compacto, pode-se formar uma estrutura amorfa similar a de um vidro. Se a suspensão está estabilizada por meio de forças moleculares de longo alcance, a fração em volume que se destina essa transição ordem-desordem depende da concentração do eletrólito. Se for muito baixa, na faixa de 10^{-4} a 10^{-5} M, a transição se produz a frações volumétricas ao redor de 0,10, dado que quando a força iônica do meio é baixa, a espessura da dupla camada elétrica é da mesma ordem do tamanho das partículas, ocasionando um aumento significativo no raio efetivo. Quando a suspensão está dominada por uma força de atração fraca a estrutura desordenada é perturbada e se desfaz em duas fases. Uma suspensão debilmente floculada pode manter-se na região monofásica, evidenciando uma estrutura metaestável, sendo a cinética de transformação lenta. Se as forças de interação atrativas são fortes, as partículas tendem a agregar-se formando flóculos, que mostra uma estrutura aberta e desorganizada podendo ser interpretada como fractais.³⁴

Assumindo que a maioria das suspensões cerâmicas são concentradas e polidispersas, o modelo de esferas rígidas é muito útil para prever o efeito das interações no comportamento reológico das suspensões.³⁴

A viscosidade das suspensões depende da concentração das partículas dispersas no meio, modificando a tensão de cisalhamento. O primeiro modelo para descrever a variação de viscosidade com a fração de volumes de partículas foi desenvolvido por Einstein em 1906, segundo a equação abaixo:

$$\eta = \eta_s (1 + 2,5\phi) \quad (\text{eq. 16})$$

η = é a viscosidade da suspensão

η_s = é a viscosidade do meio líquido

ϕ = fração volumétrica do sólido

Esta equação é válida para suspensões muito diluídas, com $\phi = 0,05$ e se assume as seguintes premissas: a) o meio no qual estão dispersas as partículas não é compressível e pode ser considerado contínuo; b) são desprezadas as forças de interação intermoleculares; c) a densidade deve ser constante, ou seja, não pode ocorrer sedimentação; d) os efeitos de deslizamento entre as partículas e o meio líquido são desprezados; e) as partículas são esféricas; f) a suspensão é diluída, de modo que as partículas não interagem umas com as outras e por fim a velocidade média no fluido não deve ser alterada quando há introdução das partículas. Essas restrições implicam que as moléculas do líquido têm que ser muito inferiores ao diâmetro das partículas em suspensão e estas, por sua vez, devem ser muito menores que a ranhuras do viscosímetro.³⁴

Em suspensões mais concentradas não se pode menosprezar o efeito da interação entre as partículas. Neste caso, a tensão de cisalhamento é dada por duas contribuições, uma devida às interações hidrodinâmicas e outra devida às partículas que sofrem o efeito do movimento browniano.³⁴

Outro aspecto que influencia na viscosidade da suspensão é a forma da partícula. Estudos demonstram que qualquer variação no aspecto de esfericidade tende a produzir um aumento de viscosidade para a mesma concentração em volume. Este aspecto é mais pronunciado quanto maior é a o desvio da esfericidade. Assim, suspensões produzidas por partículas em forma de fibras, discos, bastão são mais viscosas que as produzidas com partículas esféricas.³⁴

3.6.3 A tendência das partículas à formação de aglomerados

A aglomeração ou a formação de estruturas tridimensionais de partículas é ocasionada pela atuação de uma força de atração existente entre as partículas em suspensão. Tal força de atração é denominada força de van der Waals, e é originada

pela interação entre dipolos elétricos permanentes ou induzidos, presentes no interior da partícula.

Apesar da interação entre dipolos individuais ser bastante fraca, a somatória das componentes atrativas de todos os dipolos elétricos das partículas resulta em uma força de atração relativamente alta. Para facilitar a visualização do estado de equilíbrio do sistema, costuma-se associar à força de van der Waals um valor de energia potencial de atração (U_A) cuja dependência com a distância entre partículas obedece, para o caso das partículas esféricas, a seguinte equação:

$$U_A = - Ar/12D \quad (\text{eq.17})$$

A = constante de Hamaker.

r = raio da partícula.

D = distância de separação entre as superfícies das partículas.

A variação da energia potencial de atração é função da separação das partículas. Quando elas se aproximam, ocorre uma diminuição abrupta da energia do sistema, o que constitui a força motriz para a aglomeração. O nível de energia alcançado quando as partículas se unem é tão baixo que os aglomerados formados nesse caso são normalmente bastante estáveis e não podem ser destruídos através apenas de agitação térmica do meio ou da mistura convencional da suspensão, necessitando de técnicas mais enérgicas para o seu rompimento (moagem ou aplicação de ultra-som, por exemplo).

3.7 A colagem de fitas (*Tape Casting*)

Para conformação de cerâmicas finas, existem inúmeras maneiras encontradas e relatadas em literatura. Um dos meios mais econômicos para produção de filmes finos cerâmicos é por colagem de fitas (*tape casting*).³⁵ Desde a sua invenção, em meados de 1945, logo após o término da II Guerra, por Glenn Howatt, tornou-se um dos principais métodos de conformação de filmes finos cerâmicos tanto em âmbito acadêmico quanto no industrial.³⁶

A razão principal para a sua rápida difusão como método de conformação cerâmica é, além do já citado baixo custo, está relacionada a sua possibilidade de cobrir tanto áreas pequenas como grandes e formar filmes finos e homogêneos.³⁶

Nos anos 50 do século passado, John L. Park Jr, descobriu o uso da plataforma móvel construída com material polimérico. Isso representou um avanço marcante, já que foi a primeira vez que se demonstrou a possibilidade do processo ser operado de modo contínuo.³⁶

A técnica foi prontamente absorvida pela indústria de tintas para averiguar a eficiência do recobrimento e também usada em testes de formulação.³⁶

As máquinas que utilizam os princípios descoberto por Howatt e Park são denominadas *tape caster* e a figura 10 ilustra o modelo mais difundido no mercado americano.³⁶

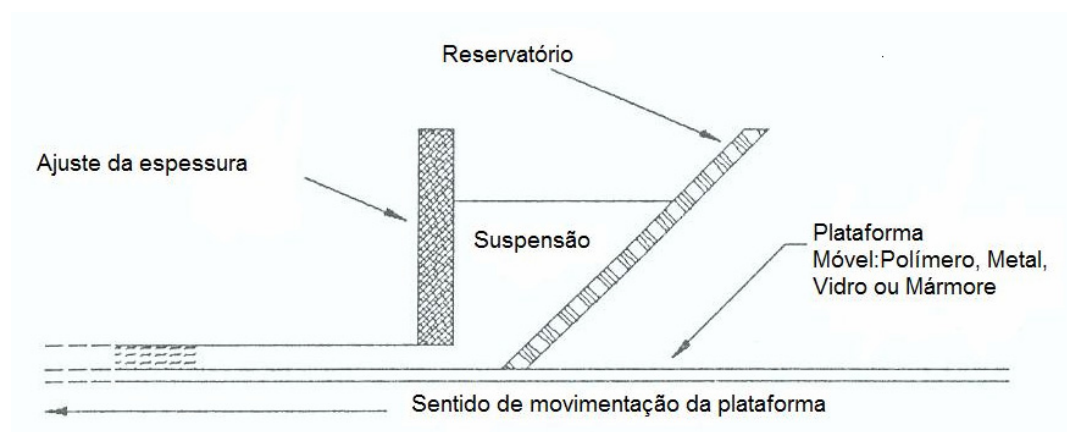


FIG. 13 - Princípio de funcionamento de um *tape caster*.³⁶

Um *tape caster* é constituído um reservatório contendo a suspensão que deve ser conformada, uma plataforma móvel que é responsável pela retirada da suspensão do reservatório, um ajustador, necessário para definição da espessura da amostra e por fim uma cabine de secagem. O cerne do processo é relativamente simples, mas os vários arranjos possíveis que um equipamento pode apresentar e a suspensão usada são os pontos críticos do processo. Além disso, a composição do material da plataforma e a velocidade com que ela se desloca, a temperatura da câmara de secagem e impurezas provenientes da manipulação em si que podem ser originárias tanto do ar como do próprio operador, tem sido relatada como pontos determinantes para obtenção de uma cerâmica adequadamente conformada.³⁶ A

secagem natural a temperatura e humidade relativa ambiente podem ser empregadas.³⁷ Originalmente concebido para trabalhar com solventes orgânicos, a técnica de colagem de fitas vem sendo paulatinamente redirecionada para aplicação em meio aquoso visto que os solventes orgânicos usados são descritos em literatura como sendo agressivos e tóxicos ao meio ambiente. Como se não bastasse o apelo ambiental, há ainda a dificuldade de mensurar as propriedades reológicas em meio orgânico. Os equipamentos e teoria empregados para tal geralmente são difíceis de serem encontrados e os métodos necessitam de alguma adaptação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes Utilizados

- Oxidocloreto de Zircônio (137g/L)
- Cloreto de Ítrio (63,75g/L)
- Hidróxido de Amônio. p.a.
- Água destilada
- Solução de nitrato de prata (AgNO_3)
- Poliacrilato de amônia (PAA) Duramax T=35%
- Álcool polivinílico (PVA)
- 1,2,3- propano-triol anidro e 99% de pureza(glicerina).

4.2 Equipamentos

- Bomba de Vácuo
- Manta de aquecimento.
- Destilador.
- Balão de fundo redondo.
- Estufa.
- Forno mufla.
- Forno Lindberg
- Peneiras com aberturas 0,025 mm, 0,045 mm, 0,053 mm, 0,106 mm, 0,250 mm, correspondentes
- Moinho de alta energia.
- Silicone em spray.
- Ajustador de espessura.

- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

4.3 Fluxogramas de Processo

Na reação de síntese, foi utilizado soluções de oxiclreto de zircônio (137g/L) e cloreto de ítrio (63,75g/L) e amônia p.a. Após a mistura dos cloretos sob agitação, e em meio fortemente amoniacal (50%), o precipitado resultante foi lavado até não mais indicar a presença de íons cloretos, em seguida adicionado 1-butanol p.a e, após repouso de 24 hs, transferido para destilação azeotrópica em banho de glicerina. Posteriormente, o pó resultante foi calcinado a 800°C/1h, moído em moinho de alta energia, separado granulometricamente em peneiras com aberturas de 0,250 mm, 0,106 mm, 0,53 mm, 0,45 mm, 0,25 mm que corresponde a peneiras de malha 60, 150, 270, 325, 500 respectivamente, obtendo assim as frações para os laminados cerâmicos.

Os reagentes usados para confecção das fitas foram água destilada, empregada como solvente, hidróxido de amônio p.a. para elevar o valor de pH até 10,4. Foi adicionado o polieletrólito DURAMAX D3005 com 35%,de teor de sólidos na forma de solução previamente preparada de modo que a alíquota retirada para uso correspondesse a 2,5% em massa do polieletrólito em relação ao volume da suspensão. Como agente ligante, foi usado o álcool polivinílico (PVA) previamente solubilizado a uma concentração de 12,5% em massa e como agente plastificante o 1,2,3- propano-triol (glicerina) anidro e 99% de pureza conforme indicam as figuras abaixo. A figura 14 especifica o processo de obtenção do pó e a figura 15 dos laminados cerâmicos.

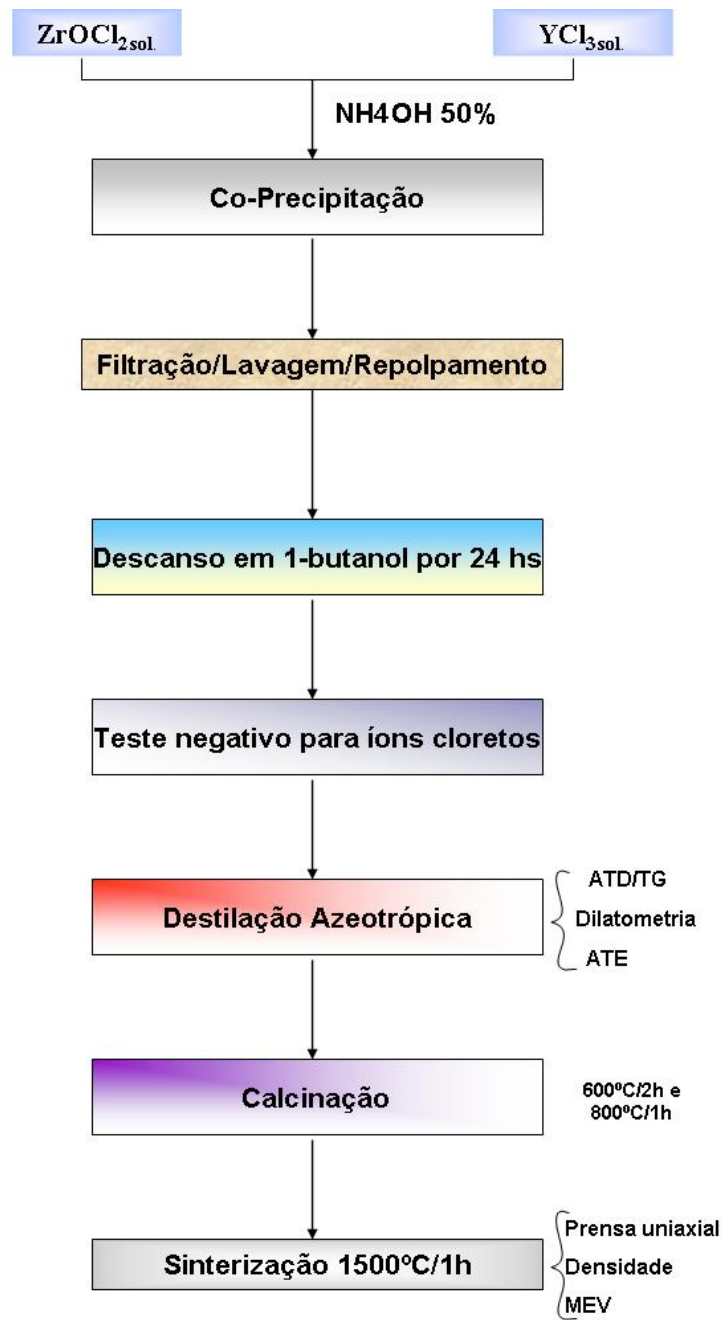


FIG.14 – Fluxograma de processo para produção do pó e das pastilhas cerâmicas

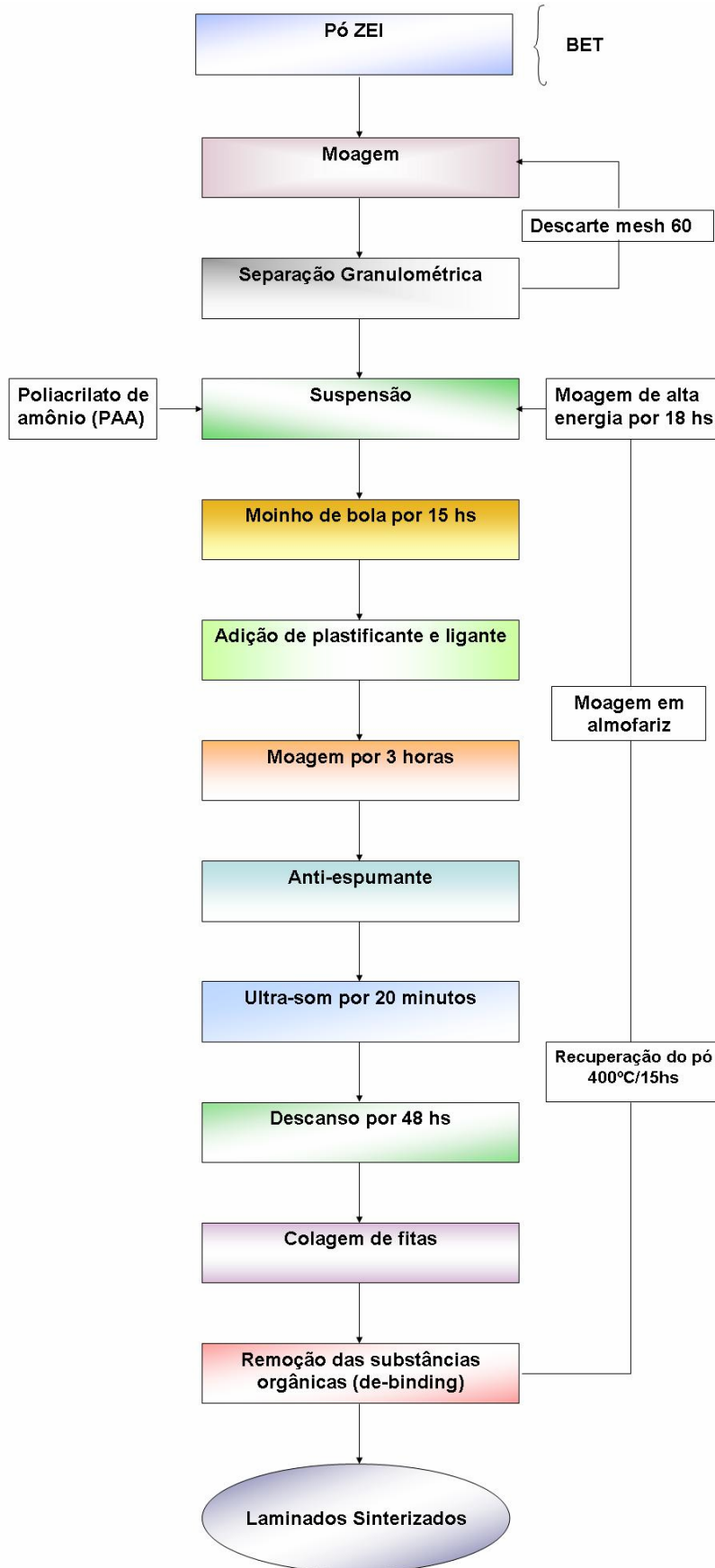


FIG.15 – Fluxograma de obtenção da suspensão e dos laminados cerâmicos

4.4 Caracterização

4.4.1 A moagem

Após a calcinação, é necessário que o material tenha o tamanho médio dos aglomerados reduzidos. Para tanto, foi utilizado um moinho de alta energia equipado com variador de velocidade marca *VARIRED*, modelo *M30BF*, sendo moído por 18hs em meios de moagem de zircônia tetragonal usando copo de teflon e álcool etílico para dissolver o pó.

Para efeito de comparação, também foi usada moagem em almofariz com pistilo de ágata.

4.4.2 O potencial zeta (ψ)

O potencial zeta é utilizado para acompanhar o comportamento da suspensão em função da variação do pH. O pó foi suspenso em uma faixa de pH de 2 a 12. Esse parâmetro é usado para avaliar se a suspensão está dispersa de modo satisfatório. A literatura relata que 20 mV (valor em módulo) é considerado um valor apropriado para uma suspensão estável. Para análise do potencial zeta, foi utilizado aparelho marca *Brookhaven Instruments Corporation*, modelo *ZetaPals*, gerenciado pelo software *zetapals analyser*.

4.4.3 A Calcinação

A calcinação é usada para que o material forme a fase cúbica. Para tanto, foi utilizado um forno elétrico tipo caixa de marca *LINDEBERG*, modelo *BLUE M.*

4.4.4 A área de superfície específica

A determinação da área de superfície específica, expressa em m^2/g , foi realizada a partir do método baseado na teoria de uma teoria proposta por BRUNAUNER, EMMETT e TELLER que descreve a adsorção física dos gases em superfícies sólidas.³⁸ Essa teoria conhecida como *BET*, foi usada para desenvolvimento desta técnica analítica. O aumento da adsorção física dos gases nos sólidos ocorre com a diminuição da temperatura e com o aumento da pressão. As

amostras são aquecidas para eliminação da umidade e posteriormente resfriadas em nitrogênio líquido. Em seguida, as amostras são alimentadas pelo gás a ser adsorvido a uma temperatura fixa. Os dados da curva de adsorção são calculados para a determinação da área específica.

As áreas de superfície específica foram obtidas através de um analisador marca *MICROMERITICS*, modelo *ASAP2010*. As amostras foram aquecidas a 300°C para eliminação da umidade ou quaisquer outras substâncias que possam estar presentes na amostra e resfriada em nitrogênio líquido, que participa na análise como gás de adsorção.

4.4.5 A viscosidade

A viscosidade é usada para mensurar a fluidez de determinada suspensão. Foram usadas curvas de fluxo para obtenção dos dados pertinentes às amostras. Uma curva de fluxo é construída levando-se em conta a tensão de cisalhamento (ou de esforço), expressa em $N.m^2$ versus a taxa de cisalhamento (ou deformação) expressa em $seg.^{-1}$ ³⁴. Em uma suspensão, quanto mais dispersas encontram-se as partículas, menor a viscosidade. Todas as medidas de viscosidade foram obtidas a 25°C e 1 atmosfera de pressão. Os dados foram obtidos em viscosímetro de cilindro concêntrico modelo *DV-III Brookfield*.

4.4.6 A Dilatometria

A dilatometria mensura a variação do comprimento da amostra (expansão e contração), durante uma operação de aquecimento e resfriamento, programados em um tratamento térmico, como sinterização, por exemplo. É utilizada para determinação do coeficiente da expansão térmica em diferentes materiais, quando utilizados simultaneamente, devem ter seus coeficientes de expansão térmica similares facilitando sua compatibilidade. As mudanças dimensionais são ocasionadas devido ao aumento da amplitude vibracional entre os átomos da amostra³⁹ e pela retração causada pelos processos envolvidos na sinterização. Esta técnica analítica também indica o início da temperatura de sinterização e a velocidade com o qual se desenvolve, podendo ser usada para dimensionar tempo e temperaturas apropriadas para serem adotados no processo de sinterização.

As amostras foram preparadas usando prensagem uniaxial, formando cilindros com aproximadamente 6 mm de diâmetro por 8 mm de comprimento. O Equipamento usado para este fim foi um forno de marca *SETARAM INSTRUMENTATION*, modelo LABSYS S60/51935 com velocidade de aquecimento de 5°C/min. até 1400°C, depois 10°C/min. para resfriamento.

4.4.7 A sinterização

A sinterização, no presente trabalho, foi realizada tanto para as pastilhas, como para as fitas. A sinterização das pastilhas foi conduzida em forno tipo caixa *LINDBERG*, modelo *BLUE M*, com velocidade de aquecimento de 10°C/min. até 1000°C, depois 5°C por minuto até 1500°C. No caso das fitas, para realização da etapa prévia de retirada dos compostos orgânicos (*de-binding*), as fitas verdes foram colocadas no mesmo equipamento e submetidas a 1°C/min. até 350°C, depois 5°C/min. até 1500°C.

4.4.8 A análise térmica diferencial, análise termogravimétrica e a calorimetria exploratória diferencial.

A análise térmica diferencial (ATD) é utilizada para acompanhar as transformações que ocorrem em uma determinada substância ou amostra com o aumento de temperatura (°C). Por esta técnica, é possível verificar a temperatura em que ocorrem fenômenos como transformações de estrutura, reações que liberam ou absorvem energia, transformações de fase, mudanças de estado físico, desprendimento de gases e formação de fases líquidas.³⁹

A análise térmica gravimétrica (ATG) é utilizada para acompanhar a variação de perda ou ganho de massa, geralmente expressa em porcentagem (%) ou miligrama (mg) de um determinado material em função da temperatura (°C). Essas variações podem ser positivas, como em processos de oxidação, ou negativas, como na redução e nas perdas por umidade.³⁹

A análise termogravimétrica (ATE) mede temperaturas de transição, capacidades caloríficas, entalpias de transição e reação e as respectivas cinéticas detalhadas em função do tempo e da temperatura, em amostras sólidas ou líquidas.

No presente trabalho, essa técnica foi utilizada para confirmar os dados obtidos com a ATD e com a ATG.

As análises foram obtidas em um analisador térmico de marca *SETARAM INSTRUMENTATION*, modelo LABSYS S60/51935. O material de referência utilizado foi alumina, com taxa de aquecimento de 10°C/min. e temperatura de ambiente até 1300°C com fluxo de ar sintético.

4.4.9 O peneiramento

O peneiramento foi utilizado para separar os aglomerados formados durante o processamento e que não puderam ser destruídos durante a etapa de moagem. Para esta finalidade, foram usadas peneiras com aberturas de 0,250 mm, 0,106 mm, 0,053 mm, 0,045 mm, 0,025 mm que corresponde a peneiras de 60, 150, 270, 325, 500 mesh respectivamente. Essa etapa é de fundamental importância para obtenção de curvas de fluxo adequadas.

4.4.10 A microscopia eletrônica de varredura

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV) é baseado na emissão de um feixe de elétrons por um filamento ao ser submetido a uma diferença de potencial que também acelera os elétrons. A correção do percurso dos feixes de elétrons é realizada pelas lentes condensadoras eletromagnéticas que direcionam o feixe para percorrer a superfície de uma amostra mantida em uma câmara de vácuo. A interação dos feixes de elétrons com a superfície do material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, raios X característicos e fótons. Os elétrons secundários são os sinais mais utilizados para a formação da imagem.⁴⁰

O MEV é um equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução, da ordem de até 300 mil vezes, permitindo obter resultados tanto quimicamente quanto estruturalmente. As imagens obtidas para esse trabalho foram obtidas pelo MEV marca *PHILIPS*, modelo *XL30*.

4.4.11 A determinação da densidade geométrica a verde e das pastilhas sinterizadas.

Antes da sinterização, o material obtido foi conformado em forma de pastilhas cilíndricas e submetidas a medidas de massa, diâmetro e espessura para o cálculo da densidade geométrica usando a equação 18:

$$\rho_g = m/V_c = m\pi \cdot r^2 \cdot h \quad (\text{eq.18})$$

Onde:

ρ_g = densidade geométrica (g/cm^3);

m = massa (g);

V_c = volume da pastilha cilíndrica (g/cm^3);

r = raio do cilindro (cm);

h = altura do cilindro (cm);

4.4.12 A determinação da densidade usando o Princípio de Arquimedes

A densidade aparente (hidrostática) é obtida pelo princípio de Arquimedes e mostra que um corpo imerso em um fluido sofre a ação de duas forças, peso e empuxo, cuja intensidade do empuxo é igual e contrária ao peso do fluido deslocado pelo corpo, como mostra equação 19:

$$\rho_A = (M_s \cdot \rho_L) / (M_u - M_i) \quad (\text{eq.19})$$

Onde:

ρ_A = densidade aparente (g/cm^3);

M_s = Massa seca (g);

ρ_L = Densidade do líquido na temperatura da medida (g/cm^3);

M_u = Massa úmida (g);

M_i = Massa imersa (g);

Por esse método, o material sinterizado é imerso em um líquido fervente, usualmente água, durante tempo suficiente para que o mesmo penetre nas irregularidades da superfície e regiões com presença de porosidade aberta.

Antes das medidas, as amostras foram colocadas na presença de água destilada em ebulição durante 2 horas e resfriadas a temperatura ambiente. Em seguida, foram medidas as massas úmidas e imersas; e a temperatura da água destilada. A medida da massa seca é realizada após secagem em estufa marca *LINDBERG/BLUE M*, modelo *M 01490C-1* a 100°C e após serem resfriadas em um dessecador.

As densidades aparentes foram obtidas em uma balança modelo *METTLER TOLEDO*, modelo *AG204* com precisão de 10^{-4} g.

5. RESULTADO E DISCUSSÃO

O procedimento experimental foi conduzido levando-se em conta principalmente as particularidades do pó. Por consequência, foi necessário estabelecer as principais características que conduzem a uma suspensão adequada para aplicações em colagem de fitas. A literatura pouco contribuiu para fornecer parâmetros de comparação com os resultados obtidos, embora seja praticamente consenso que é desejável um pó com baixa área superficial para processamento cerâmico adequado em detrimento de sua reatividade na etapa de sinterização.

TABELA 01 – Valores de área específica – 5 sínteses

Amostra	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)
Síntese 1	40,73
Síntese 2	50,89
Síntese 3	79,03
Síntese 4	82,32
Síntese 5	81,77

Na Tabela 01 encontram-se valores de áreas superficial expressos em metros quadrados por grama (m². g⁻¹). Cada amostra representa uma reação de síntese, uma batelada. Os valores encontrados indicam que, invariavelmente, ocorre uma flutuação significativa dos dados. Esse fato foi observado durante todo o processo de trabalho e estudo do material.

Quanto às suas aplicações, percebe-se que uma das propriedades necessárias para os eletrólitos empregados em células a combustível é a sua capacidade de ser estanque à passagem dos gases e para que isso seja possível, é necessário que a cerâmica utilizada seja densa o bastante. E a densificação de um corpo cerâmico é favorecida quanto maior for sua área superficial. Os problemas que se colocavam eram essencialmente de como realizar as etapas necessárias do processamento cerâmico com o pó apresentando elevada área de superfície. Essa particularidade do pó é desenvolvida durante as etapas de repouso e destilação azeotrópica, sendo inclusive relatada a possibilidade de estabilizar a fase tetragonal

somente com adequada temperatura de digestão.⁴¹ Inicialmente a estratégia adotada foi caracterizar a superfície do pó. Na figura 16 apresentam-se os gráficos de mobilidade eletroforética representados em termos de potencial zeta em função do pH e da quantidade de poliacrilato de amônio (PAA). Observa-se que para concentrações a partir de 2,0% de PAA o valor do potencial Zeta não varia de forma significativa, sendo adotado este valor para a preparação de suspensões. A figura 16(b) mostra de forma mais evidente o pó puro e o pó com 2% de PAA. A figura 17 mostra a dilatometria do pó conformado em pastilhas.

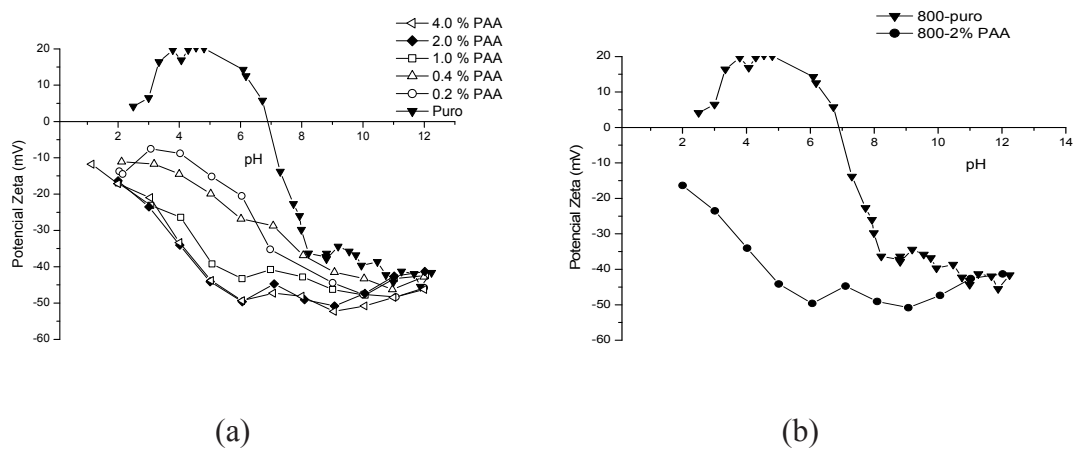


FIG.16 – Gráficos de potencial zeta em função do pH e da variação da quantidade de PAA (a) e comparação entre ZEI puro e ZEI com 2% de PAA(b).

Os resultados mostrados na figura 16 indicam que houve claramente um deslocamento do ponto de carga zero da zircônia pura (pH 4-6)^{34,42} em função da adição do óxido de ítrio.

Considerando que o ponto de carga zero (PCZ) do óxido de ítrio puro é entre 8-10⁴³, conclui-se que parte do dopante esteja contribuindo para a mudança.

Na figura 17 apresenta-se a curva de retração linear que mostra o comportamento da pastilha quando submetida a taxa de aquecimento de 5°C/min. até patamar de 1400°C/1h. Nota-se que quando atinge 800°C inicia-se a retração do material, indicando o início do processo de sinterização que se finaliza em 1400°C. A taxa de retração linear é obtida fazendo a derivada primeira da curva de sinterização e indica quanto tempo ele leva para chegar ao ponto de retração máxima e em que

temperatura isso ocorre. Com um material com alta área superficial, espera-se que sua sinterização seja rápida. De fato, como indicado no gráfico, o ponto máximo é conseguido apenas 10 minutos após o início do processo de sinterização.

A literatura cita que o PCZ depende das impurezas e dos dopantes presentes (cuja carga determinará o aumento ou a diminuição do valor) e de possíveis defeitos tanto estequiométricos quanto estruturais.³⁴

As quantidades de polieletrólito usadas foram adotadas partindo-se de concentrações empregadas na literatura para pós com baixa área superficial e de substâncias já estabelecidas e relatadas em literatura, optando-se pelo poliácido de amônio (PAA), que é resultante da reação entre o ácido poliacrílico neutralizados com NH_4OH .³³

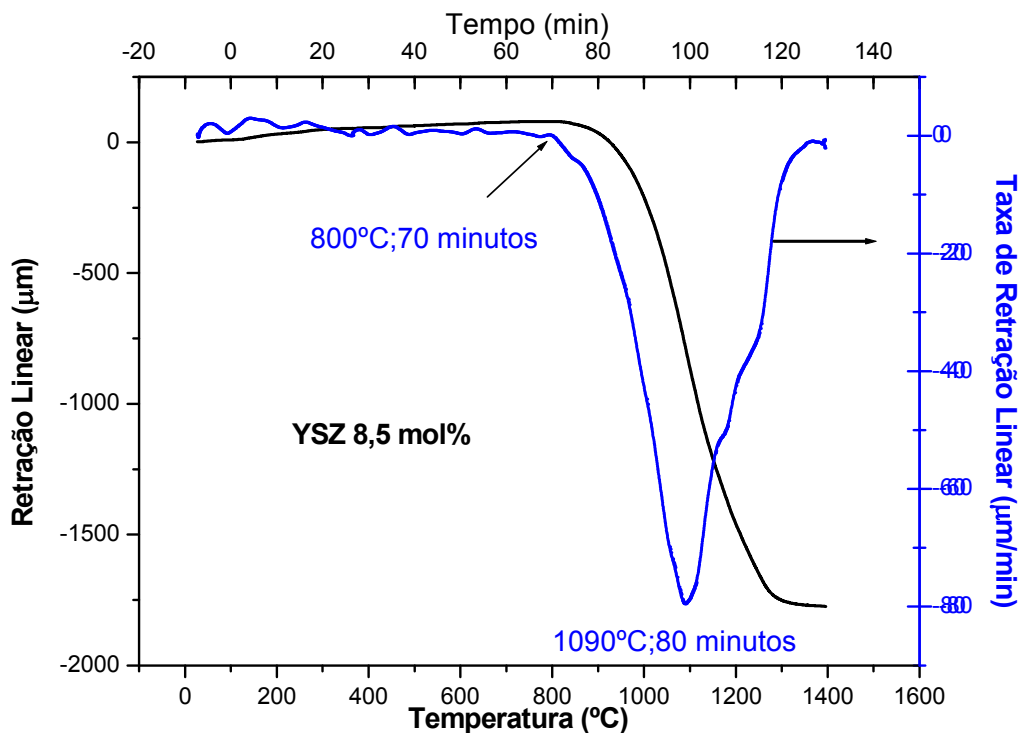


FIG.17 – Gráfico da retração linear da ZEI quando submetida uma taxa de aquecimento de 5°C até patamar de 1400°C .

A superfície de partículas sólidas caracteriza-se pela existência de cargas positivas e negativas. Dependendo do pH, a densidade superficial de uma ou de outra será maior, resultando em uma carga superficial líquida. Nos óxidos, a densidade de cargas superficiais depende essencialmente do pH da solução, e é determinada por um balanço entre sítios positivos, negativos e neutros existentes na superfície. Assim, em pHs ácidos, há predomínio de sítios positivos, enquanto que em pHs alcalinos, predominam os sítios negativos.

Quando o pH da suspensão é menor do que aquele correspondente ao ponto de carga zero, a densidade de carga superficial das partículas é positiva. Deste modo, se o polieletrólito em suspensão for uma espécie aniônica, e estiver dissociado nessa faixa de pH, ocorrerá o que se denomina adsorção de alta afinidade, ou seja, uma adsorção de moléculas negativas em uma superfície carregada positivamente. Neste caso, a alta afinidade entre as moléculas do dispersante e as partículas do pó, fará com que todas as moléculas adicionadas à solução sejam predominantemente adsorvidas, até que a superfície seja totalmente recoberta. Quando este ponto for atingido, todo polímero adicionado em excesso permanecerá em solução, já que não existirão mais sítios disponíveis para que adsorção continue.³³

Para pHs acima do PCZ, a superfície das partículas estará com uma densidade de carga superficial negativa, de modo que a similaridade de cargas entre o polieletrólito e a superfície do material resultará em uma barreira à adsorção. Com isso, nem todo polímero adicionado será adsorvido, mas parte dele ficará em solução, de modo que para aumentar a área recoberta, será necessário aumentar a concentração do dispersante na suspensão. Deve-se ressaltar que embora as cadeias poliméricas e a carga da superfície do material possuam mesmo sinal, a adsorção continua ocorrendo, pois continuam a existir sítios superficiais positivos, ainda que em menor quantidade que os negativos.³³

Através da análise das curvas de potencial zeta, percebe-se que a adição do dispersante aumenta a repulsão entre as partículas, fazendo com que a suspensão possa manter-se pelo período de tempo necessário para a sua manipulação.

Embora a literatura recomende o uso do potencial zeta para determinação da quantidade de dispersante que será utilizada em determinada suspensão, alguns trabalhos apontam para a possibilidade da compressão da dupla

camada elétrica⁴⁴, o que ocasiona quantidades subestimadas de dispersantes. Com isso, é necessário determinar a curva de viscosidade versus quantidade de dispersante.

Na figura 18 apresenta-se o gráfico da variação da viscosidade com a concentração do PAA a 25°C, que mostra que 2,5% de dispersante é a quantidade mais adequada para utilização na suspensão. De fato, quando usada somente 2%, que é a quantidade indicada pela análise do potencial zeta (FIG.16), a suspensão apresentava baixo tempo de estabilidade e comportamento reopéxico. Isso ocorre quando suspensões contendo aglomerados fracos são primeiramente mantidas em intenso cisalhamento por um longo período de tempo e, em seguida, submetidas a baixas taxas em um período relativamente curto. Esse comportamento sugeriu que, o pó apresentava aglomerados mesmo após o processo de moagem.

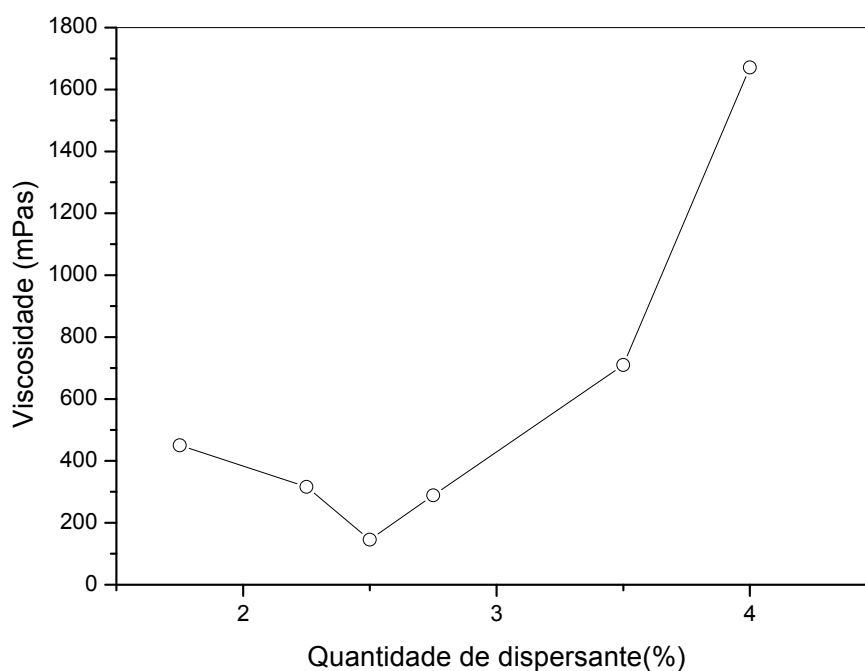


FIG.18 – Gráfico da variação da viscosidade com a concentração do PAA a 25°C.

Observa-se que o comportamento da suspensão não é satisfatório para fins de estudo de suas propriedades reológicas, conforme demonstra a figura 19 (a).

É necessária uma curva mais homogênea. Tentativas de obtenção para uma curva de fluxo mais regular foram realizadas, desde o aumento gradativo de PAA até remoção de parte do material.

A alternativa que se mostrou mais promissora foi a remoção da fração retida em peneira de malha 60. A eficiência de alguns métodos de moagem será discutida mais adiante.

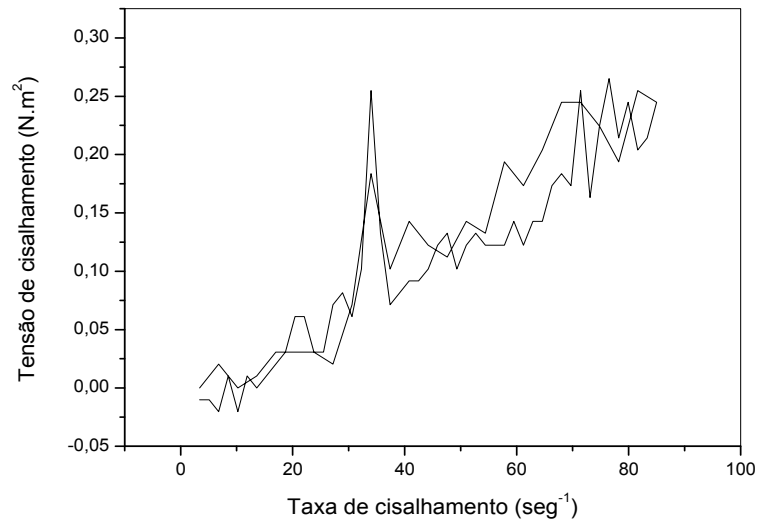
Conforme demonstra a figura 19(b), as curvas de fluxo obtidas sem a fração retida em malha 60 mostram um comportamento mais regular quando comparadas em relação ao pó íntegro (fração grossa + fração fina). As suspensões foram preparadas com 60% de pó 2% de PAA em pH 10.

Para efeito de comparação, o material do presente trabalho foi comparado com o pó comercial Tosoh, determinando-se curvas de fluxo com diferentes concentrações de pó (20% e 40%). A figura 20 mostra as curvas de fluxo das respectivas suspensões contendo 20% de sólidos, pH=10 e 25°C. A figura 21 foi realizada com 40% de sólidos, pH=10 e 25°C.

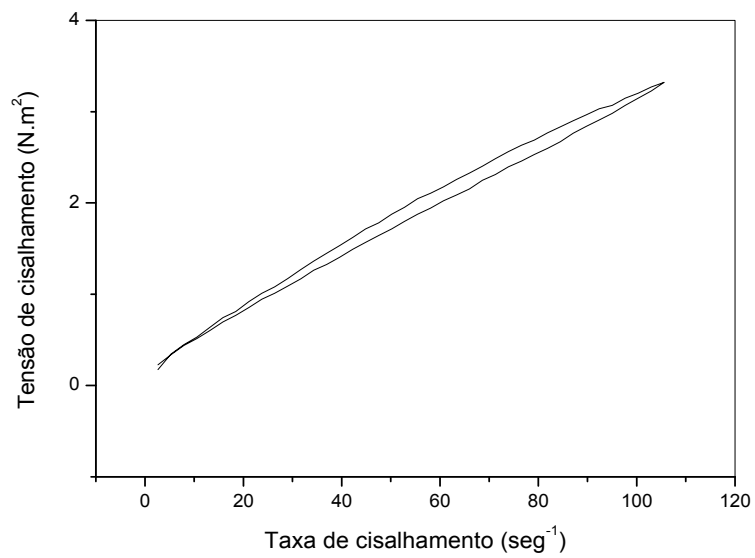
De fato, as irregularidades observadas nas curvas de fluxo mostraram ser uma característica intrínseca do material, tanto dos pós sintetizado no Ipen como no comercial Tosoh, sendo independentes das variáveis de processo, método de síntese, utilização de precursores diferentes ou ainda influência do operador.

Os resultados revelaram que não poderia ser possível a utilização do material sintetizado tal e qual fora fabricado. Há a necessidade de um procedimento de classificação em peneiras, destinado a remover a fração retida em peneira de malha 60 para que seja possível a preparação de uma suspensão que permaneça estável por um período suficientemente longo, considerando-se não só as necessidades analíticas de caracterizá-la, bem como a estabilidade da suspensão durante o processo de conformação dos laminados cerâmicos.

As características físicas dos pós cerâmicos são desenvolvidas durante a etapa de síntese e nas etapas de beneficiamento posteriores e são determinantes no processamento cerâmico somente potencializam as características pré-existentes no material. Por isso, é necessário uma síntese conduzida em boas condições para que durante as etapas de beneficiamento o material possa potencializar tais características.



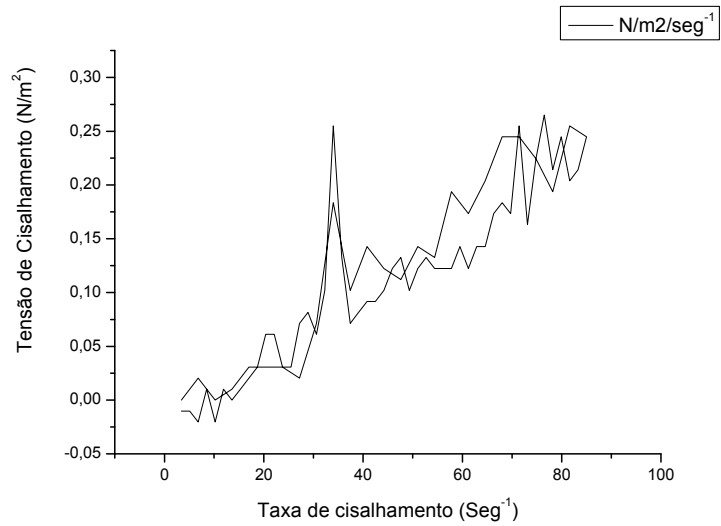
(a)



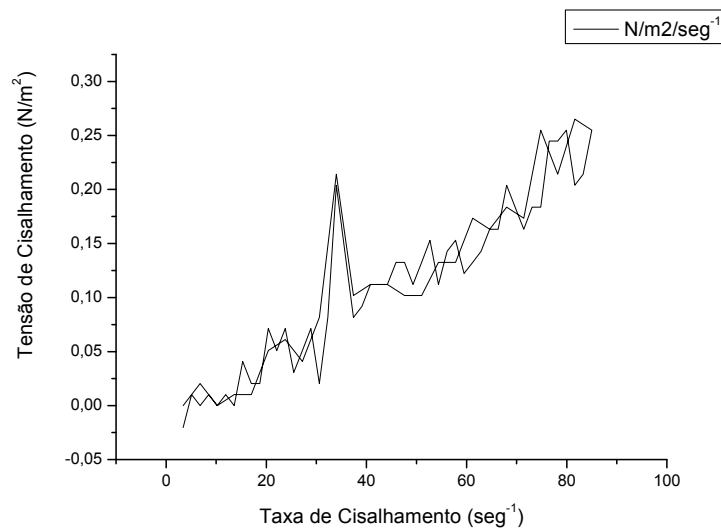
(b)

FIG. 19 – Curvas de fluxo comparativas entre o pó com íntegro (a) (fração grossa + fração fina) e depois de retirada da fração grossa(b) e ambas com 2% de

PAA, pH=10 e 20% de sólidos em relação à quantidade de pó em suspensão a 25°C.

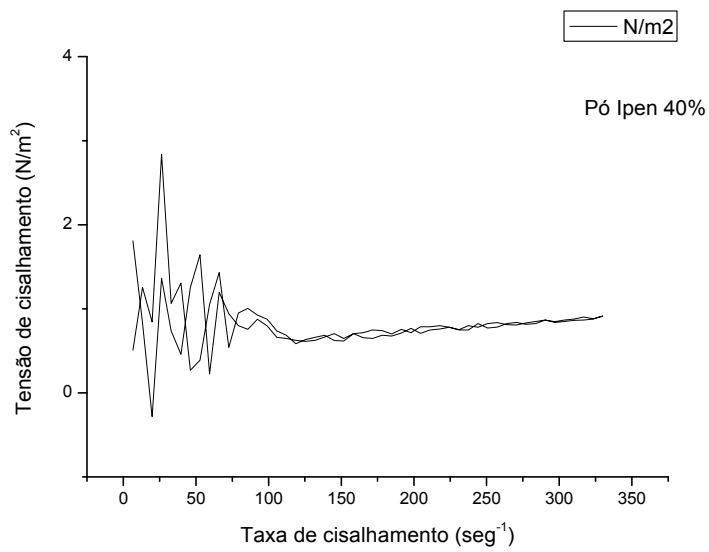


(a)

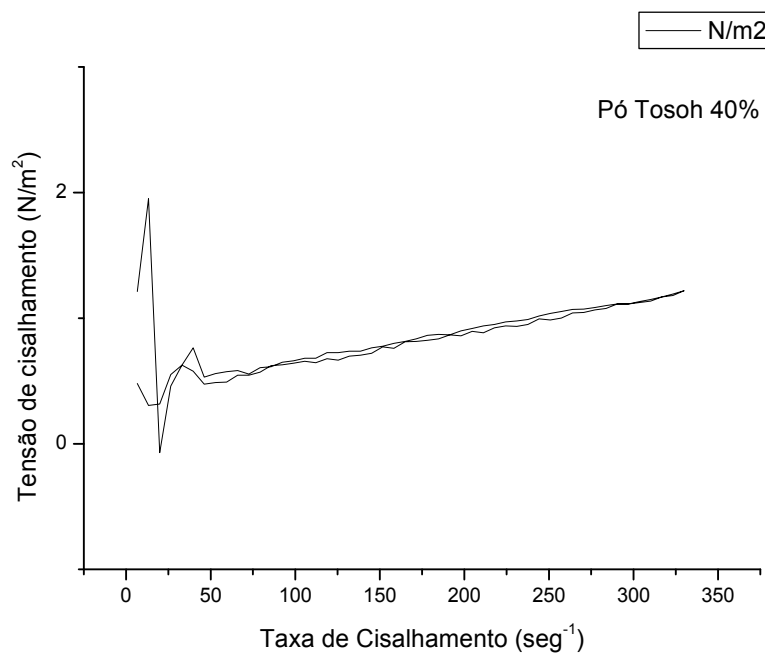


(b)

FIG.20 – Curvas de fluxo das suspensões comparativamente entre o material sintetizado (a) e o comercial Tosoh (b) ambas com 2% de PAA a pH=10 e 20% de concentração de sólidos.



(a)



(b)

FIG.21 - Curvas de fluxo das suspensões comparativamente entre o material sintetizado (a) e o comercial Tosoh (b) ambas com 2% de PAA a $\text{pH}=10$ e 40% de concentração de sólidos.

Na etapa de calcinação ocorre a formação da fase cristalina desejada. Duas temperaturas de calcinação foram estudadas, sendo que a literatura relata que é possível a formação de fase cúbica quando pó é calcinado a 600°C, e que os pós produzidos apresentam características físicas diferenciadas^{45,46,47}. Para investigar o efeito da variação da temperatura de calcinação, foram preparadas duas amostras: uma calcinada a 600°C/2h e a outra a 800°C/1h e suas características foram comparadas. As caracterizações de tamanho médio dos aglomerados foram realizadas em mesa gravimétrica com 5 peneiras com os seguintes tamanhos de abertura : 60, 150, 270, 325, 500 mesh e fundo. O material foi deixado sob agitação máxima por 5 minutos em cada análise. A Tabela 02 mostra os resultados obtidos da distribuição dos tamanhos médios de aglomerados de 5 sínteses.

TABELA 02 – Distribuição granulométrica do pó calcinado a 800°C/1h antes da moagem em almofariz – 5 sínteses

Peneiras	Porcentagem retida
Malha 60	14,8%
Malha 150	39,0%
Malha 270	38,8%
Malha 325	6,5%
Malha 500	1,0%
<i>Prato (fundo)</i>	0,0%

A maior parte do material (quase 80%) encontra-se entre-se entre as peneiras de malha 150 e 270. Na Tabela 03 é mostrado o mesmo material da Tabela 02 após moagem em almofariz. Observando os resultados, é possível perceber que houve uma diminuição da fração retida em peneira de malha 60 para um aumento da fração retida em peneira de malha 150, 270 e 325. Isso indica que a moagem em almofariz propicia pós com distribuição granulométrica mais uniforme. Mesmo em moinho de alta energia, conforme mostra a Tabela 05 percebe-se que o desempenho não é satisfatório quando equiparado a moagem em almofariz.

TABELA 03 – Distribuição granulométrica do pó calcinado a 800°C/1h depois da moagem em almofariz – 5 sínteses

Peneiras	Porcentagem retida
Malha 60	1,0%
Malha 150	30,0%
Malha 270	39,0%
Malha 325	21,0%
Malha 500	9,0%
<i>Prato (fundo)</i>	0,0%

TABELA 04 – Distribuição granulométrica do pó calcinado a 800°C/1h depois da moagem em almofariz e submetido a moinho de bola por 18hs – 5 sínteses.

Peneiras	Porcentagem retida
Malha 60	24,4%
Malha 150	42,8%
Malha 270	23,5%
Malha 325	8,3%
Malha 500	1,0%
<i>Prato (fundo)</i>	0,0%

TABELA 05 – Distribuição granulométrica do pó calcinado a 800°C/1h depois da moagem em almofariz e submetido em moinho de alta energia por 24hs – 5 sínteses

Peneiras	Porcentagem retida
Malha 60	26,5%
Malha 150	56,5%
Malha 270	14,7%
Malha 325	2,1%
Malha 500	0,3%
<i>Prato (fundo)</i>	0,0%

TABELA 06 – Distribuição granulométrica do pó calcinado a 600°C/2h depois da moagem em almofariz.

Peneiras	Porcentagem retida
Malha 60	4,0%
Malha 150	32,0%
Malha 270	38,0%
Malha 325	18,5%
Malha 500	7,5%
<i>Prato (fundo)</i>	0,0%

TABELA 07 – Distribuição granulométrica do pó calcinado a 600°C/2h depois da moagem em almofariz e submetido em moinho de bola por 18hs.

Peneiras	Porcentagem retida
Malha 60	15,0%
Malha 150	74,0%
Malha 270	10,0%
Malha 325	1,0%
Malha 500	0,0%
<i>Prato (fundo)</i>	0,0%

TABELA 08 – Distribuição granulométrica do pó calcinado a 600°C/2h depois da moagem em almofariz e submetido em moinho de alta energia por 24hs – 5 sínteses

Peneiras	Porcentagem retida
Malha 60	13,0%
Malha 150	80,0%
Malha 270	6,0%
Malha 325	1,0%
Malha 500	1,0%
<i>Prato (fundo)</i>	0%

Tanto o pó calcinado a 600°C quanto a 800°C apresentaram resultados semelhantes referentes à moagem em almofariz. Não se pode atribuir diferença significativa entre as amostras. Entretanto, para aplicação como eletrólito em células a combustíveis de óxido sólido é imprescindível que o material após sinterização possa ser denso acima de valores de 90%. Quando prensada e sinterizadas as pastilhas provenientes das duas amostras, pode-se observar uma

diferença significativa entre as duas amostras. Embora a literatura mencione com relativa frequência que a zircônia estabilizada com óxido de ítrio forme e estabilize a fase cúbica quando calcinada a 600°C, os trabalhos não relatam e não desenvolvem estudos sobre retração e densificação do material. A microestrutura do material foi analisada utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as diferenças apontadas tanto na obtenção do pó quanto na sua densificação são ilustradas nas figuras 22 e 23 respectivamente. A figura 24 refere-se a superfície de fratura provenientes dos pós calcinados a 600°C/2hs e a 800°C/1hs e moídos em moinho de alta energia.

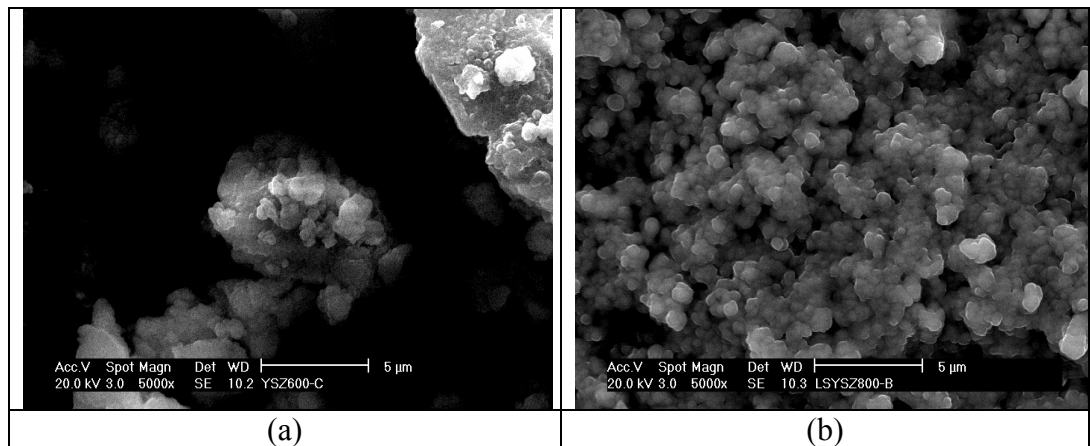


FIG.22 – Micrografia do pó moído em moinho de bola por 18 hs e calcinado a 600°C/2h (a) e a 800°C/1h (b).

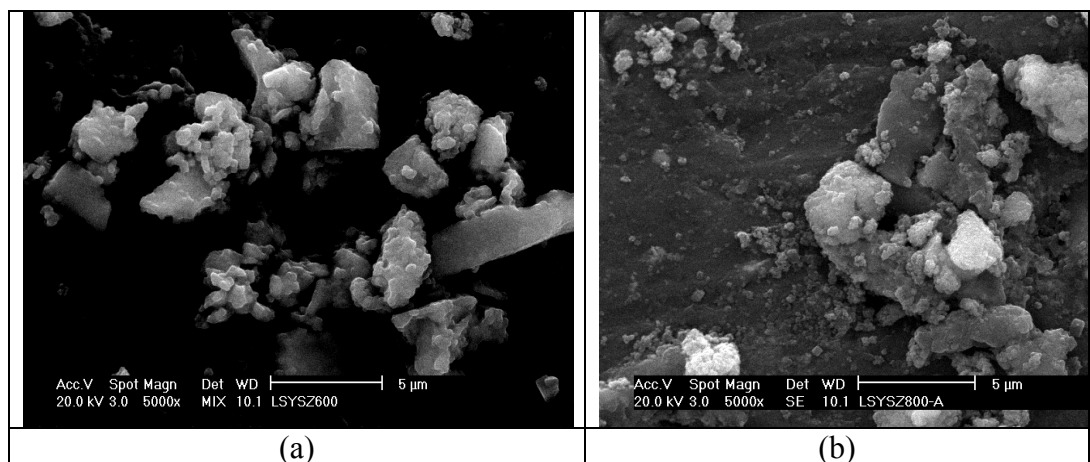


FIG.23 – Micrografia do pó moído em moinho de alta energia por 24 hs e calcinado a 600°C/2h (a) e a 800°C/1h (b).

Nota-se que as diferenças apontadas nas micrografias são decorrentes das temperaturas de calcinação. Para a cerâmica proveniente do pó calcinado a 600°C/2h, observa-se a presença de poros devido a incompleta densificação na etapa de sinterização. Há um aumento da formação de poros quando o material é calcinado a 600°C/2h. De fato, como mostra os dados das Tabelas 09 e 10, há diferença significativa entre os resultados de densidade provenientes das pastilhas dos dois materiais.

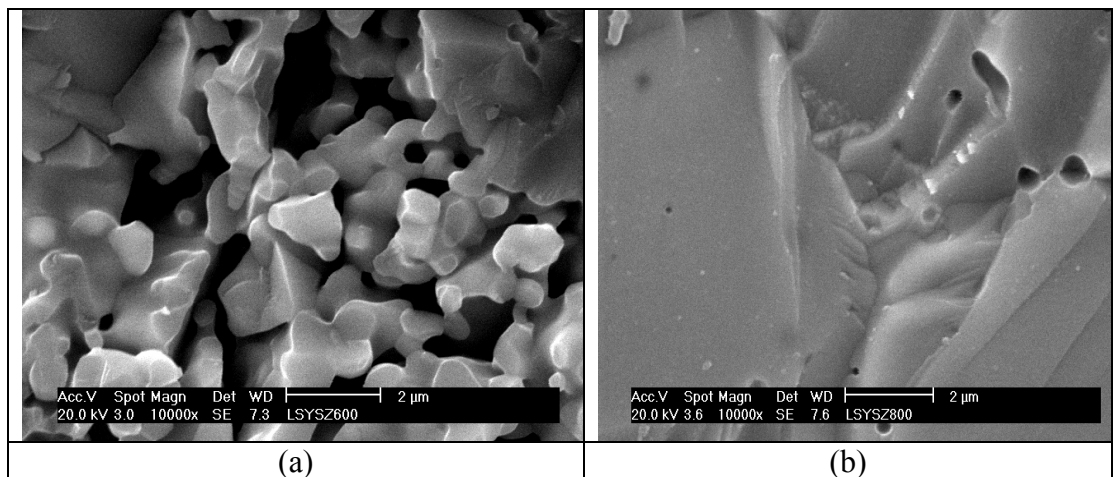


FIG.24-Micrografia das pastilhas sinterizadas a 1500°C/1hs dos pós cerâmicos moído em moinho de alta energia por 24hs e calcinados a 600°C/2h (a) e a 800°C/1h (b).

TABELA 09 – Densidades das pastilhas obtidas a partir do pó calcinado a 800°C/1h, moído em moinho de alta energia por 24 hs e sinterizado a 1500°C/1h.

	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa
Pastilha 01	5,78	95%
Pastilha 02	5,81	95%

Ressalta-se que a moagem manual é realizada ao ar, enquanto que a moagem tanto em moinho de bola quanto no moinho da alta energia, é feita em meio alcoólico, ou seja, o material necessariamente precisa entrar em suspensão para que possa sofrer cisalhamento. Nessas condições, dependendo da concentração que o pó foi submetido ao impacto dos meios de moagem, pode-se dizer que, em concentrações elevadas as forças moleculares de curta distância podem agir atuando

TABELA 10 – Densidades das pastilhas obtidas do pó calcinado a 600°C/2h moído em moinho de alta energia por 24 hs e sinterizado a 1500°C/1h.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa
Pastilha 01	4,58	75%
Pastilha 02	4,61	76%

como agente aglomerante entre partículas grandes juntando-se a partículas pequenas⁴⁸. Já quando o material é moído em almofariz, a repulsão eletrostática que se origina na fricção do pó, pode atuar como um agente dispersante, dificultando a formação de aglomerados. A formação de aglomerados também pode ser favorecida pela rota de síntese.

A adição de sais de zircônio e óxido de ítrio em uma solução que irá ocasionar a sua precipitação, na verdade é descrita em literatura como precipitação simultânea.⁵⁰

A co-precipitação é um processo que faz uso de um agente precipitante (geralmente um ânion formando um sal duplo com os cátions presentes em solução segundo a equação 20)⁴⁸:



Por definição, somente a constante de solubilidade (Kps) do composto AB_nX_m deve ser considerada, ou seja, há somente um composto final resultante da ação do agente precipitante que incorpora os dois cátions em sua constituição. Em outras palavras, o ânion precipitante deve formar um sal duplo de baixa solubilidade com os cátions presentes na solução. Isso promove uma mistura em nível atômico das espécies envolvidas. Exemplos de compostos produzidos dessa forma seriam Co₃(AsO₄)₂·8H₂O, CdSeO₄·2H₂O e LiMnO₄·3H₂O.⁴⁸

Já na precipitação simultânea, não há uma, mas duas substâncias químicas resultantes do processo de precipitação que necessariamente apresentam

Kps distintos e de diferentes valores, ou seja, um mesmo agente precipitante, geralmente o íon hidroxila, precipita e origina duas substâncias químicas diferentes⁴⁸. Visto que o Kps do Zr (OH)₄ é $3,5 \times 10^{-63}$ mol/L^{49,50} e do Y(OH)₃ é $1,00 \times 10^{-22}$ mol/L⁵¹, ou seja a diferença entre os dois valores é significativa. Embora não haja um consenso dos valores exatos para o hidróxido de zircônio (há autores que relatam que o valor mais apropriado seria $7,9 \times 10^{-54}$ mol/L)⁵². Com isso, é mais apropriado identificar a reação de síntese e obtenção do pó como sendo uma precipitação simultânea de hidróxidos.

Devido a essa particularidade, o material obtido apresenta alguns aspectos a serem considerados. Por exemplo, a mistura das espécies catiônicas não acontecerá em nível atômico. Durante a reação, o produto pode seguir por 3 rotas: pode segregar, nuclear ou ainda agregar formando tanto agregados homogêneos quanto heterogêneos. A extensão da formação de agregados heterogêneos é o fator mais importante que irá determinar se as partículas individuais são sólidos simples de Zr(OH)₂ ou Y(OH)₃ ou uma mistura das duas substâncias. A extensão da nucleação, do crescimento das partículas e agregados homogêneos de cada sólido vai determinar os tamanhos médios das partículas. Ocorrendo agregados homogêneos, acontece segregação química na escala dos agregados. Com a agregação heterogênea, a segregação acontece em escala individual das partículas. Para diminuir o efeito da segregação química, as partículas devem ser tanto menores quanto possíveis e isso pode ser conseguido quando usadas soluções precursoras supersaturadas, acima do valor crítico para nucleação homogênea das partículas de Zr(OH)₂ e Y(OH)₃. Para favorecer a formação de agregados heterogêneos em detrimento dos homogêneos, o sistema dever ser completamente instável, ou seja, assim que o colóide se formar deve flocular. Isso é possível usando uma solução de sal inerte deixado em contato com o precipitado após a reação, ocasionando a compressão da dupla camada elétrica o que leva a uma rápida coagulação eletrostática de todas as partículas em suspensão. Se isso não for possível, recomenda-se o uso de um polímero floculante para esse propósito.⁴⁸

A segregação observada nesses casos é freqüentemente perdida durante a calcinação, com a interdifusão dos sólidos. Se a segregação ocorreu em larga escala, um tempo maior de calcinação é recomendado. Por essa razão, o

entendimento detalhado do processo de segregação durante a síntese é fundamental.⁴⁸

Estudos de reciclagem do material utilizado foram realizados. Essencialmente, o processo de recuperação consiste em eliminar todas as substâncias que foram adicionadas para produção da suspensão obtendo o pó. Como em sua grande maioria foram adicionadas substâncias orgânicas, é conveniente garantir que as mesmas sejam eliminadas. A literatura não relata trabalhos recentes que tenham utilizado esse procedimento. Assim, para que o processo pudesse ser válido, foram realizadas análises térmicas de caracterização. Três métodos de análises foram utilizados: Análise térmica diferencial (ATD), Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (CED). A alíquota para análise foi retirada após a destilação azeotrópica, ainda na etapa de síntese. Com a caracterização do pó, observa-se o comportamento do material frente ao aquecimento constante. Tanto a ATD quanto a TG são análises complementares. A figura 25 ilustra os dois processos de análises e seus resultados.

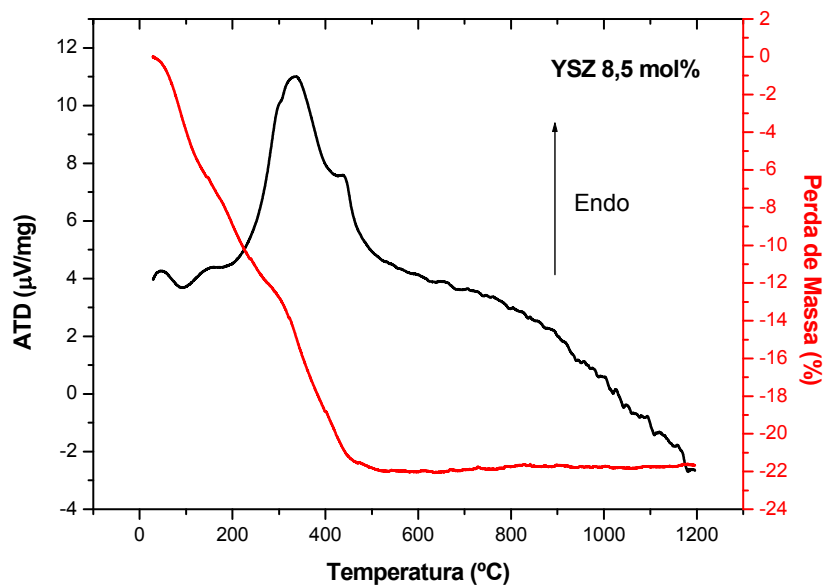


FIG.25 – Gráfico ATD (em preto) e TG (em vermelho) obtidos a partir do material retirado após a síntese e sem calcinar.

O gráfico mostra que o material sofre forte perda de material até a temperatura ao redor de 500°C. Conhecendo o processo de síntese, sabe-se que o

material quando sai da destilação azeotrópica é composto primordialmente por água e n-butanol. A perda de massa registrada no gráfico da TG deve-se a remoção de n-butanol e água. Essa perda ocorre essencialmente em um primeiro momento por evaporação (no caso da água e maior parte do n-butanol), seguida de combustão (restante do butanol).

De fato, observando o gráfico da figura 18, constata-se forte reação endotérmica ao redor de 330°C, depois processos exotérmicos tornam-se significativos, o que indica que o n-butanol passa a ser eliminado por combustão. A formação da fase cúbica também é registrada na ATD por volta de 460°C, concordando com a literatura.^{45,46,47}

A calorimetria exploratória diferencial, representada na figura 26, confirma os dados obtidos com a ATD.

O principal motivo das análises térmicas é demonstrar que durante o processo de recuperação do material, o pó sofre alterações significativas na sua superfície, mas não passa por uma mudança de fase ao mesmo tempo em que os outros reagentes são eliminados, principalmente os orgânicos. O gráfico da figura 25 revela que o pó somente irá diminuir a sua área superficial em temperaturas superiores a 800°C quando tem início a sinterização. Mas a constituição química da superfície é alterada, passando a ser mais polar.

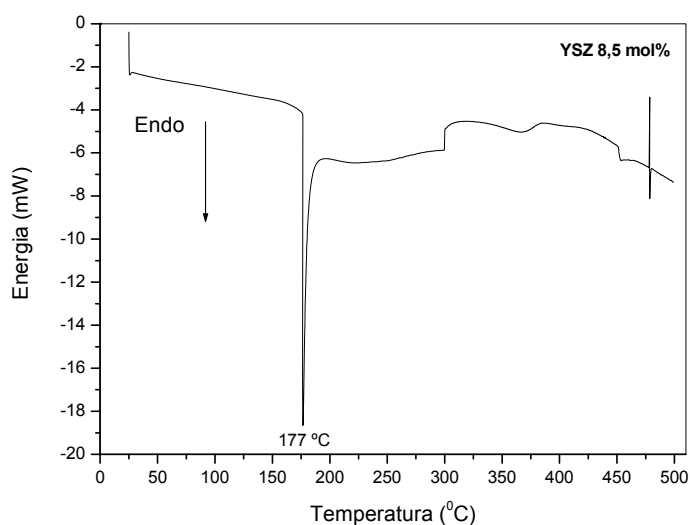


FIG.26 – Curva de aquecimento obtido do material obtido a partir da reação de síntese e sem calcinar.

Em vista dos resultados obtidos na página 56, adotou-se a composição da suspensão contendo 60% de pó com 2,5% de dispersante em pH 10 com adição de agentes plastificantes e ligantes.

A necessidade da adição do agente ligante é notória. Ele facilita o manuseio e a estocagem do material conformado, dificulta a sedimentação das partículas e aumenta a viscosidade da suspensão além de aumentar significativamente a resistência à tração do material. Sob o ponto de vista reológico, seu mecanismo de ação é atribuído a facilidade em formar pontes intermoleculares, resultando em forte adesão após a evaporação do solvente. Alguns requisitos devem ser observados para a sua escolha: compatibilidade com o sistema químico no qual será inserido, habilidade em funcionar não só como agente estabilizador da suspensão, mas também como eficiente lubrificante entre as partículas, não interferir no processo de evaporação do solvente, efetivo em baixas concentrações, possuir alto peso molecular e por fim apresentar baixa temperatura de transição vítrea (Tg).⁵³

Para ser usado em colagem de fitas, um ligante deve produzir uma suspensão de viscosidade intermediária e os mais comuns com essa característica são os compostos pertencentes às classes dos polivinilbutiratos (PVB) e o álcool polivinílico (PVA). O PVB é mais comumente utilizado quando se precisa trabalhar com colagem onde o solvente é orgânico. Já o PVA é mais adequado para ser usado em sistemas aquosos.⁵³

O efeito mais importante do plastificante é reduzir a temperatura de transição vítrea do ligante para valores próximos a temperatura ambiente ou menos conforme mostra a figura 27. A Tg é definida como sendo a temperatura na qual um polímero torna móveis suas cadeias anteriormente estáticas (condição vítrea). Abaixo dessa temperatura, não é possível as cadeias amorfas movimentarem-se uma em relação a outra e por esse motivo um ligante é mais eficiente quando utilizado acima de sua Tg. Na maioria dos casos, a própria quantidade de água do sistema pode agir como plastificante.⁵³

Outra característica importante do plastificante é diminuir a resistência a tração com conseqüente favorecimento da deformação plástica, o que facilita o manuseio e a estocagem do material. Com isso, o material torna-se mais flexível e menos suscetível ao rompimento.⁵³

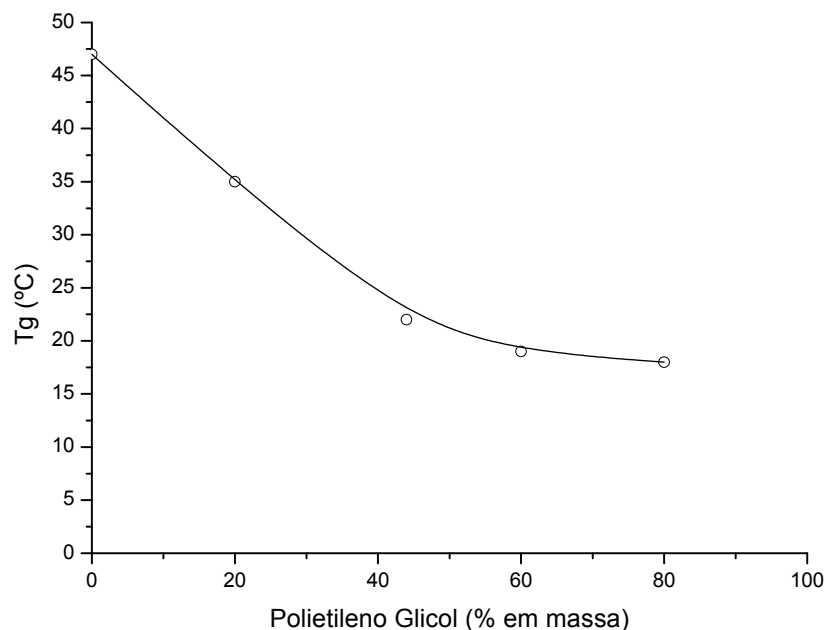


FIG.27 – Efeito da adição do polietileno glicol na temperatura de transição vítrea do PVA.

É de fundamental importância que tanto o plastificante como o ligante não sejam fortemente aderidos a superfície onde a suspensão será conformada e que, ao se decomporem, por efeito da sinterização, não deixem resíduos.⁵³ Entre os vários plastificantes disponíveis, o que melhor se adapta e que melhor funciona em sinergismo com PVA é o 1,2,3 propano-triol (glicerina).

O aparelho que desempenha a função de preparar a suspensão e simultaneamente as fitas é designado como colador de fitas (*tape caster*). Segundo seu princípio de funcionamento, conforme ilustrado na figura 28, a suspensão ficaria estática enquanto a plataforma produz o movimento necessário para que a suspensão possa deixar o reservatório e formar os filmes. O processo usado neste trabalho é uma adaptação deste mecanismo: a plataforma permanece fixa enquanto a suspensão é movimentada pelo ajustador de espessura. Tanto a força que coloca a suspensão no reservatório quanto a força que impele o ajustador de espessura, são manuais. A figura 28 ilustra o dispositivo empregado no presente trabalho para a conformação dos laminados cerâmicos.

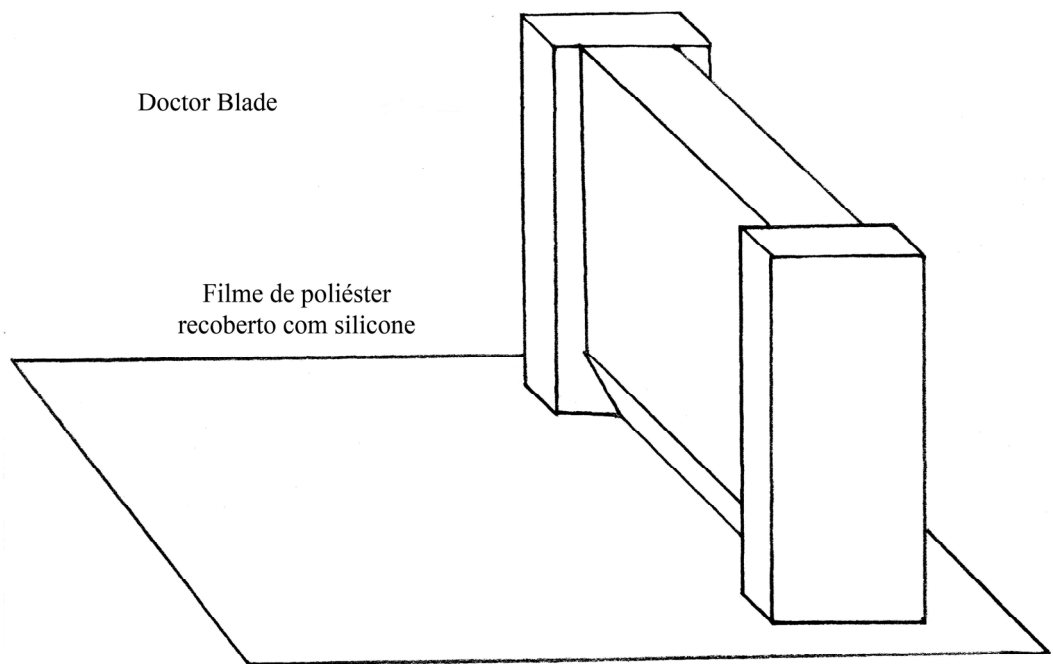


FIG.28 – Ilustração do dispositivo para colagem dos laminados cerâmicos.

As composições entre as quantidades de PVA e glicerina foram testadas e mais de 30 fitas foram feitas. A literatura indica que tão importante quanto conhecer as quantidades de plastificante e ligante, é saber a relação existente entre eles.⁵⁴

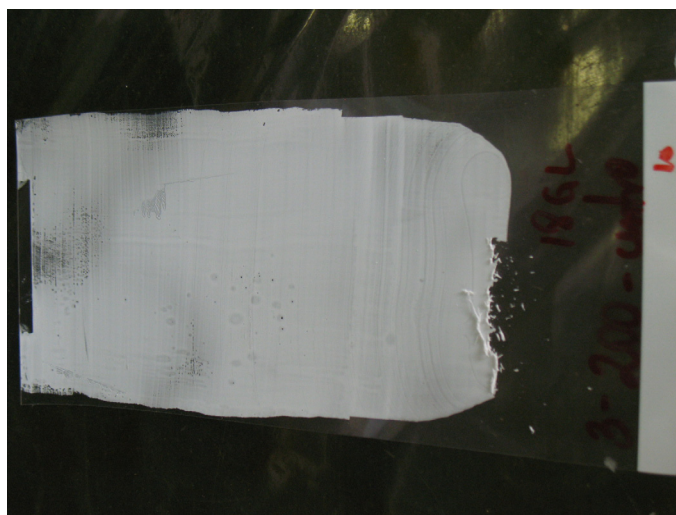
A literatura menciona autores que relatam quantidades variadas de PVA e glicerina que podem ser empregadas. No presente trabalho, iniciaram-se os procedimentos experimentais com uma quantidade de PVA a 6,0% em massa e em relação a quantidade de pó e variando a quantidade de glicerina de 12% até 22,5%. Os laminados cerâmicos foram conformados sobre filmes de poliéster recobertos com silicone e são ilustrados na figura 30 sob diferentes espessuras. A mais adequada para as condições do trabalho foi a 500 μ m.

Devido às imperfeições da superfície onde o material foi conformado, ocasionando defeitos nos laminados cerâmicos com espessuras menores que 300 μ m, não foi possível conformar cerâmicas com espessuras menores que a mencionada. Além disso, observa-se que os filmes produzidos estavam sem resistência mecânica. Estes resultados foram atribuídos à espessura excessivamente fina e a uma composição não adequada. A literatura pesquisada relata que 6% é a

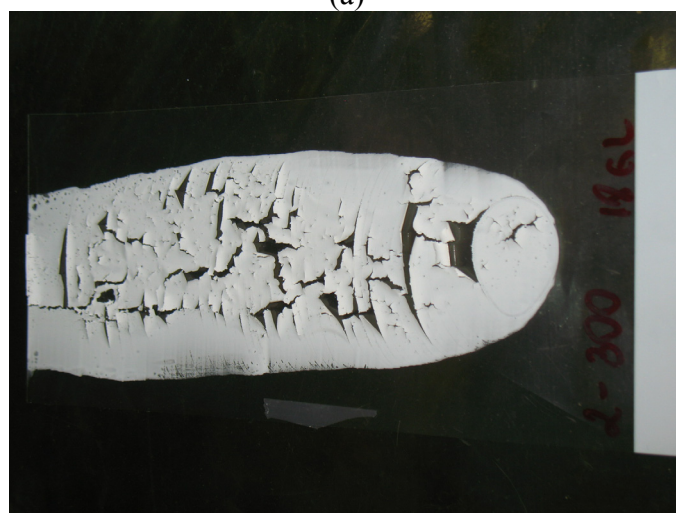
quantidade adequada de plastificante, mas para materiais com área superficial de $8,26\text{m}^2/\text{g}$.⁵⁴

Como a área superficial da ZEI deste trabalho é significativamente maior, aumentou-se a quantidade de PVA para 10% e variando-se a quantidade de glicerina. Os resultados alcançados podem ser observados na figura 29.

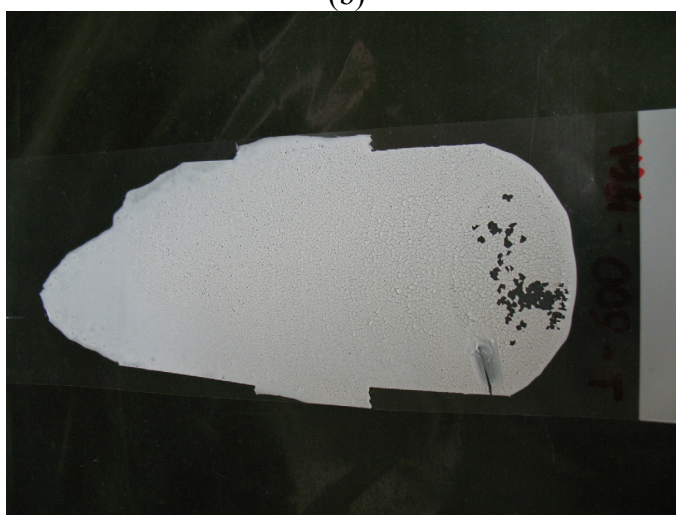
A proporção de 2,25:1 de glicerina para PVA conformado com uma espessura de $500\mu\text{m}$ foi a que apresentou os resultados mais satisfatórios. Após a adição tanto do plastificante quanto do ligante, a suspensão precisou ser homogeneizada. Como pode ser observado na figura 30(a) o filme homogeneizado em moinho de bola apresentou grande quantidade de bolhas. Isso ocorre porque há incorporação de ar durante o batimento. Para solucionar esse problema, optou-se por introduzir o plastificante e o ligante sob agitação magnética, fato mostrado na figura 30(b). Embora tenha eliminado a formação de bolhas, pode-se notar que o PVA não foi totalmente homogeneizado na suspensão.



(a)

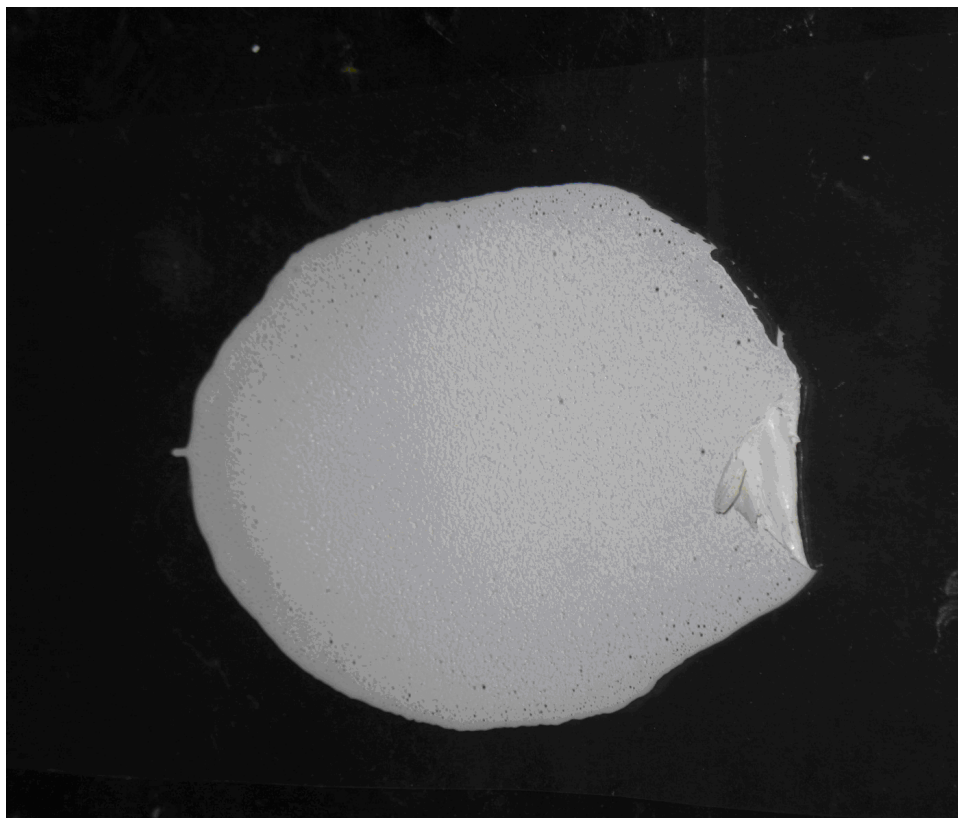


(b)

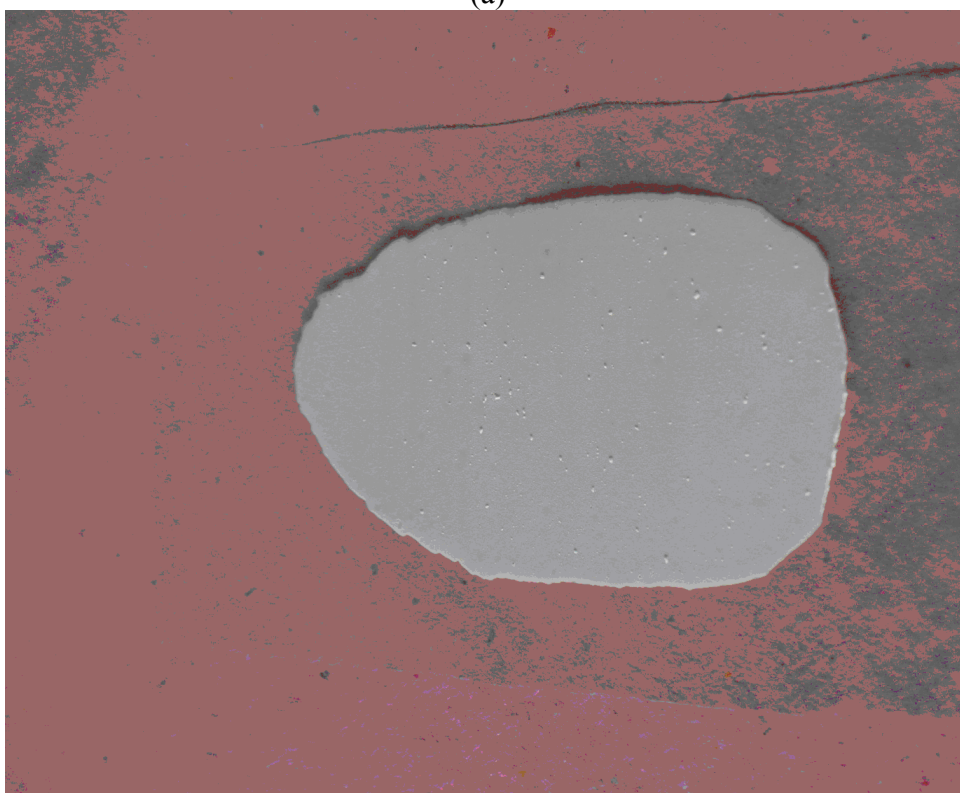


(c)

FIG.29 – Colagem das fitas em superfície de poliéster com diferentes espessuras: (a)200 μ m; (b)300 μ m e (c)500 μ m guardando uma relação de glicerina/PVA de 3:1 o que corresponde a 18% de glicerina e 6% de PVA em relação à base seca.



(a)



(b)

FIG.30 – Colagem das fitas em superfície de poliéster com 500 μ m de espessura e guardando uma relação de glicerina/PVA de 2,25:1 o que corresponde a 22,5% de glicerina para 10% de PVA em relação à base seca.

A utilização do moinho de bola somente seria possível com a adição de um agente que diminuísse a tensão superficial e a ocorrência de bolhas. Para tal propósito, usou-se o n-octanol. A figura 31 mostra os filmes produzidos e sinterizados após a adição do n-octanol.

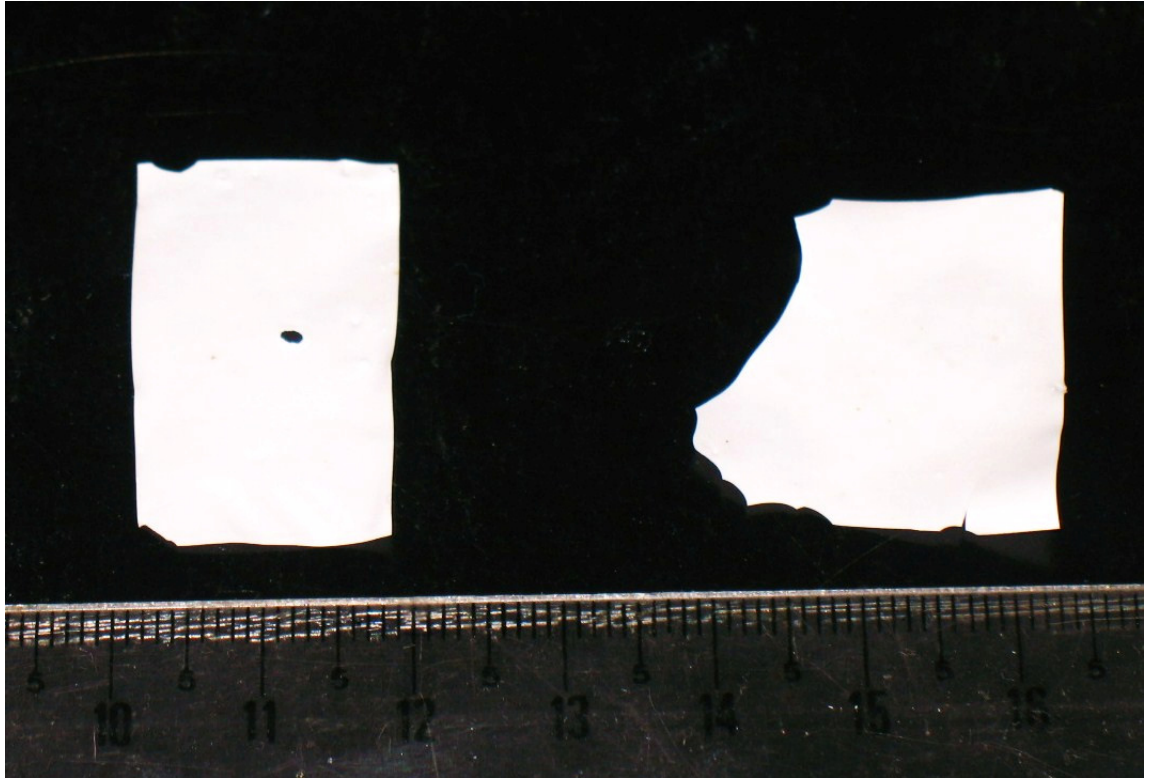


FIG.31 – Colagem das fitas em superfície de poliéster com 500 μ m de espessura e guardando uma relação de glicerina/PVA de 2,25:1 com 0,05ml de n-octanol após sinterização a 1500°C/1h.

Observa-se que as bolhas foram removidas após descanso de 48hs. Para que não sofra alterações estruturais durante a sinterização, o laminado cerâmico dever perder todos os seus compostos orgânicos. E isso pode ser realizado submetendo as fitas à secagem natural por 24hs a temperatura e umidade ambientes, seguido por secagem por 12hs a 60°C e retirada dos compostos orgânicos com aquecimento lento (1°C/min.) até 350°C por 1h. É primordial que durante a secagem em estufa, tanto a superfície superior quando a superfície inferior do laminado apresente velocidades de secagem semelhantes. Caso contrário, o material sofre deformações.

A relação glicerina/PVA interfere na microestrutura do material. Uma proporção não adequada introduz imperfeições estruturais. Na FIG. 32 é mostrado o comportamento microestrutural de laminados cerâmicos produzido com proporção 3:1 de glicerina em relação ao PVA.

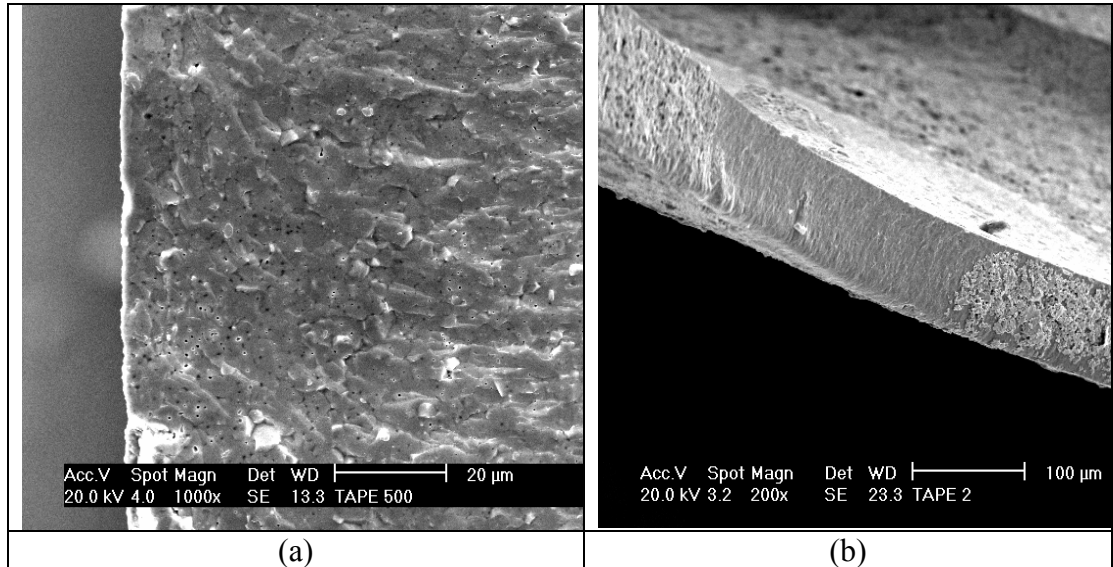


FIG. 32 – Micrografia MEV típica de laminados cerâmicos produzidos na proporção de 3:1 de glicerina em relação à quantidade de PVA, com 500µm de espessura e sinterizado a 1500°C/1h.

Na FIG.32 (a), observa-se uma rachadura e a ocorrência de poros distribuídos de maneira relativamente uniforme ao longo da microestrutura. Na FIG.32 (b) é mostrada uma micrografia da visão lateral da fratura. Também é possível observar poros. Não é possível afirmar se os poros nas duas micrografias são de natureza intergranular ou intragranular. Para tanto, é necessário que o desenvolvimento de metodologia apropriada para que seja possível manipular cerâmicas com espessuras da ordem entre 80 a 100µm após sinterização. Nessa condição, o corpo cerâmico torna-se excessivamente fraco, fazendo com que sofra rompimento ao menor esforço aplicado.

A FIG.33 apresenta uma micrografia ilustrativa de um laminado cerâmico produzido na proporção adequada. Mesmo ocorrendo a formação de poros, não é possível determinar o desenvolvimento de trincas na estrutura do material. Isso indica que tanto em termos reológicos quanto micro estruturais, a proporção de 2,25:1 de glicerina em relação ao PVA revela-se a mais adequada.

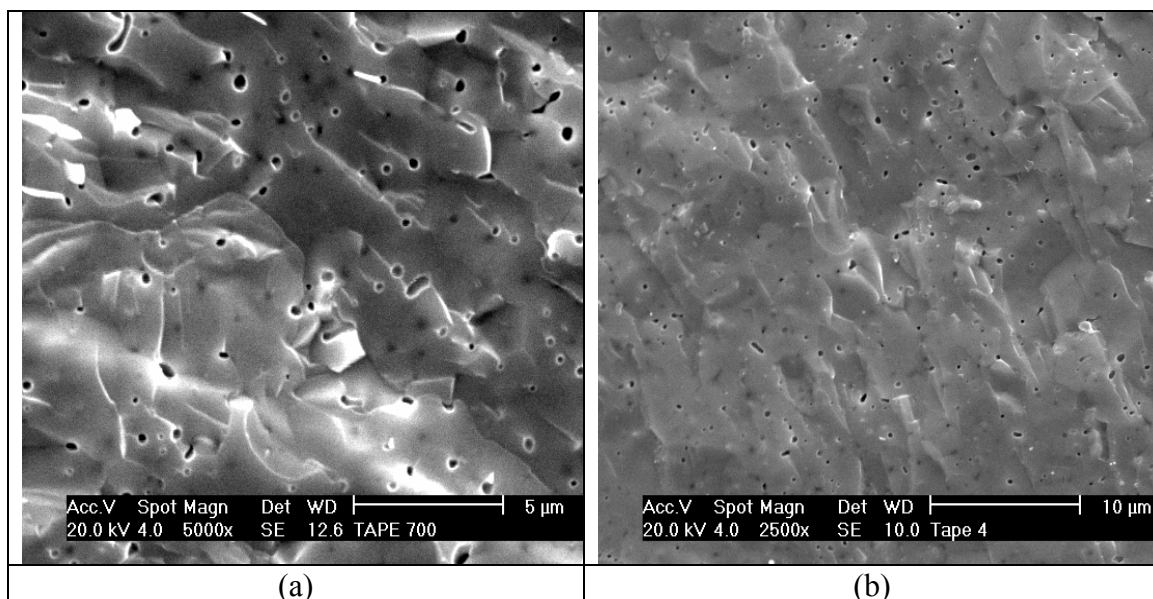


FIG. 33 – Micrografia MEV típica de laminados cerâmicos produzidos na proporção de 2,25:1 de glicerina em relação à quantidade de PVA, com 700µm de espessura e sinterizado a 1500°C/1h.

O conhecimento da retração do material é importante, porque determina a compatibilidade com outros materiais que compõem a célula a combustível. Sendo uma célula suportada tanto no anodo quanto no eletrólito, é interessante que seus valores sejam compatíveis. As dimensões do filmes e seus valores de retração são demonstrados na Tabela 11.

TABELA 11 – Variação dimensional, em porcentagem, das amostras de fitas.

	A verde	Retirada dos componentes orgânicos	Sinterizado
Área (cm ²)	12,3	9,88	5,68%
Retração	---	23%	56%

6. CONCLUSÕES

Considerando os dados coletados, pode-se concluir que embora a literatura não mencione, é possível conformar cerâmicas utilizando a técnica de colagem de fitas a partir de pós com elevada área superficial. A adição de óxido de ítrio como dopante influencia nas características elétricas superficiais. O pH e o ponto de carga zero das suspensões cerâmicas preparadas influem de forma decisiva no mecanismo de estabilização do poliacrilato de amônio. A avaliação da quantidade de PAA deve ser determinada não somente pela curva de potencial zeta, mas também pela sua curva de fluxo característica, definida em ensaios reológicos. A quantidade de PAA interfere intimamente na reologia da suspensão, resultando em suspensões com comportamento reopéxico quando a concentração de PAA não é suficiente. O comportamento reológico apresentado pelas suspensões feitas com o pó sintetizado não é oriunda do processo de síntese, manuseio ou operações laboratoriais, mas da presença de aglomerados, como aponta a similaridade comportamental com o pó comercial da Tosoh.

Embora exista literatura que relate a obtenção da fase cristalina a 600°C, a cerâmica assim calcinada não pode ser usada como eletrólito para células a combustível de óxido sólido, uma vez que não obtém resultados de densificação satisfatórios.

O processo de moagem alterou o comportamento reológico. Embora o pó apresente dimensões nanométricas, as partículas em suspensão não se comportam como tal. Devido à sua alta área de superfície, elas tendem a aglomerar e não podem ser interpretadas como pontos isolados dentro da suspensão. Assim sendo, o uso do poliacrilato de amônio ajuda a estabilizar a suspensão para que não sofra ação da gravidade e sedimento.

A remoção da fração retida em peneira de malha 60 é essencial para exclusão de aglomerados fortes e com isso produzir suspensões que apresente comportamento reológico adequado aos objetivos desse trabalho.

O processo de formação dos aglomerados está intimamente relacionado à rota de síntese. O termo mais correto para o material obtido pelo presente trabalho é precipitação simultânea e não co-precipitação.

As análises térmicas, juntamente com a curva de dilatométrica, mostraram que o material sintetizado no Ipen não sofre alteração em suas características estruturais podendo assim ser reciclado. No entanto, em decorrência do tratamento térmico empregado para recuperação, o pó sofre alterações na composição química de sua superfície tornando-a mais polar. Sabe-se que o fabricante do pó comercial Tosoh recomenda tratamento prévio de 350°C antes de qualquer utilização do seu produto para remoção de substâncias que passivem a superfície do material como CO, CO₂, ou qualquer outra substância orgânica que porventura possa ser encontrada. A literatura relata que é comum o uso de ZEI como catalisador ou até mesmo como agente funcionalizante em superfícies catalíticas para reação de compostos orgânicos e esse procedimento é adotado em tais circunstâncias.

Para a confecção da pasta cerâmica responsável pela produção dos laminados cerâmicos, é imprescindível a utilização de agentes ligantes e plastificantes. A adição desses elementos confere as propriedades mecânicas necessárias para o posterior manuseio e estocagem.

Uma alternativa para eliminar a formação das bolhas nos laminados cerâmicos é adição dos agentes plastificantes e ligantes sob agitação magnética. No entanto, para que a suspensão adquira homogeneidade satisfatória, é desejável o uso de aparelho mais potente.

Uma vez obtida a suspensão, a colagem das fitas a verde e a sinterização dos mesmos mostram-se satisfatória. A taxa de retração mostrou-se elevada, compatível com a elevada área superficial do pó.

A conformação dos laminados foi realizada utilizando-se o princípio da técnica, em um equipamento adaptado às condições do presente trabalho. Os resultados mostraram que mesmo sem o equipamento convencional e estabelecido, pode-se conformar fitas cerâmicas com bons resultados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da conformação de pós cerâmicos obtidos por spray-drier.
- Estudo da influência da temperatura de calcinação na conformação de laminados cerâmicos.
- Estudo da influência do tempo e temperaturas de secagem induzida na conformação de laminados cerâmicos.
- Estudo da secagem natural na conformação de laminados cerâmicos.
- Estudo de aplicação de diferentes ligantes e plastificantes para a colagem de fitas cerâmicas.
- Estudo do tempo e da temperatura de calcinação nas propriedades de laminados cerâmicos
- Estudo de densificação de laminados cerâmicos

8. TRABALHOS PUBLICADOS

Trabalhos publicados na forma de anais de congresso

- SANTANA, L.P; SILVA, C.M.B. LAZAR, D.R. R; Ussui, V. Preparação de laminados cerâmicos de zircônia estabilizada com ítria (8YSZ) em meio aquoso. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica 52º, 08 a 11 de Junho, 2008, Florianópolis, Anais, SC.
- SANTANA, L.P; LAZAR, D.R.R; YOSHITO W.K.; PASCHOAL, J.O.A; Spray Dried YSZ ceramic powders: Influence of slurry stability on physical characteristics of agglomerates. In: Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, Sixth, 07 a 10 de Novembro, 2007, Búzios, Anais, RJ.

Trabalhos apresentado na forma de pôster e publicado na forma de resumo

- USSUI, V.; SANTANA, L.; YOSHITO, W. K.; LAZAR, D. R. R.; HOTZA, D.; PASCHOAL, J.O.A. Efeito do tratamento térmico nas características de pós cerâmicos de zircônia estabilizada com ítria. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica 51º, 03 a 15 de Junho, 2007, Salvador, Anais, Ba.

Trabalhos publicados em periódico internacional.

- SANTANA, L.P.; LAZAR, D.R.R.; YOSHITO, W.K.; USSUI, V; PASCHOAL, J.O.A. Spray-Dried YSZ ceramic powder: Influence of slurry stability on physical characteristics of agglomerates. Mater. Sci. For. Vols. 591-593, p. 465-470. 2008.

9. REREFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 NETO, E.H.G. *Hidrogênio, Evoluir Sem Poluir*. A era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustíveis. Curitiba, Paraná. Brasil H2 Fuel Cell Energy, 2005.
- 2 RIFIKIN, J. *A Economia do Hidrogênio* São Paulo, SP. M.Books do Brasil Ltda. p.38-42;68-77
- 3 LINARDI, M. “Introdução a Célula a Combustível” curso 2005. Notas de aula
- 4 HANSEN, J. NAZARENKO, L. RUEDY, R. SATO, M.; WILLIS, J.; GENIO, A.; KOCH, D., LACIS, A.; LO, K.; MENON, S.; NOVAKOV, T., PERLWITZ, J.; RUSSEL, G.; SCHMIDT, G.A.; TAUSNEV, N. Earth’s Energy Imbalance: Confirmation and Implications. *Science*, v.308, p.1431-1435, 2005.
- 5 FRIEDLINGSTEIN, P.; SOLOMON, S. Contributions of past and present human generations to committed warming caused by carbon dioxide. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 102, n.31, p. 10832-10836, 2005.
- 6 MANSON, J. E. “World Energy analyses: H2 now or latter? *Ener. Policy*, v.35, p.1315-1329, 2007.
- 7 SERPA, L. A. *Estudo e implementação de um sistema gerador de energia empregando células a combustível do tipo PEM*. 2004 Teses (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 8 JORGENSEN, M. J. Lanthanum manganate basead cathodes for solid oxide fuel cell. Materials Research Department. *Riso National Laboratory*. July 2001.
- 9 KORDESH, K. ; SIMADER, G. *Fuel cells and their applications*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1996.
- 10 SMITHSONIAN INSTITUTION – COLLECTING THE HISTORIES OF FUEL CELLS. Disponível em <http://fuelcells.si.edu/basics.htm>. Acesso em 11 Fev. 2008.
- 11 LI, X. *Principles of fuel cells*. New York, N.Y.:Taylor & Francis, 2006
- 12 MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cell. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, n.3, p.563-588,1993.
- 13 ALDABÓ, R. *Célula a Combustível: Fonte de energia da Nova Era*. São Paulo: Editora Artliber, 2004.
- 14 Van der BROECK, H. Research, *Development, and Demosntration of Alkaline Fuel Cell System*. In: BLOMEN, L. J. M.J., Mugerwa, MN. (Eds) Fuel Cell Systems. New York, N. Y. Plenum, 1993. p.245-270.
- 15 FRANCO, E. G. *Células a Combustível*. Lavras, S.P.: UFLA/FAEPE, 2005.

-
- 16 WATKINS, D.S. Research, Development, and Demonstration of Solid Polymer Fuel Cell Systems. In: BLOMEN, L.J.M.J., MUGERWA, M.N. (Eds.) **Fuel Cell System**. New York, N.Y.:Plenum, 1993. p.493-530.
- 17 LINARDI, M. “Introdução a Célula a Combustível” curso 2005. Notas de aula
- 18 LINARDI, M.;W.Hartmut; M. Gotz Tecnologia de Célula a Combustível **Quím. Nova**, v.23, n. 4 p. 538-546, 2000.
- 19 LINARDI, M.;Arικό, E.;Wendt, H. Células a Combustíveis de baixa potência para aplicações estacionárias **Quím. Nova**, v.25, n.3 p. 470-476, 2002
- 20 CHIBA,R. **Obtenção e Caracterização de Manganito de Lantânio Dopado com Estrôncio para Aplicação de Células a Combustível de Óxido Sólido**. Dissertação M.Sc. em Tecnologia Nuclear – Materiais, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, Maio 2005.
- 21 EG&G Technical Services; Parson Inc. **Fuel Cell Handbook Seventh Edition**. Morgantown, W. Va. U.S: Department of Energy, 2004.
- 22 SKINNER, S. J.; KILNER, J. A. Oxygen ion conductors. **Mater. Today**, v. March, p. 30-37, 2003.
- 23 BADWAL, S.P.S.;FORGER, K. Materials for solid oxide cells. **Mater. Forum**, v.21, p.187-224, 1997.
- 24 SINGHAL, S.C. **Advances in tubular solid oxide fuel cell technology**. Fuel Cell Seminar, Orlando, p.28 1996.
- 25 Sammers, M.N., YANHAI, D. Fabrication and Characterization of the Tubular Solid Oxide Fuel Cells, **Int. J. Appl. Ceram, Techol.**, vol. 4, ano 2, pág. 89-102. 2007.
- 26 MINH, N.Q. Solid oxide fuel cell technology – features and applications. **Sol. St. Ionic.**, v.174, p. 271-277, 2004.
- 27 KENDALL, K. ; SINGHAL, S.C. Cell and Stacks Designs. In: SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. (Eds). **High temperature solid oxide fuel cell: fundamentals, design and applications**. New York, NY: Elsevier, 2003. p.150-350.
- 28 BLOMEN, J.M.J.; MUGERWA; M.N. **Fuel Cell Systems**, 1ed. New York-Plenum Press, 1993.
- 29 FLORIO, D. Z.; Fonseca, F. C.; Muccillo, E. N. S.; Muccillo, R. Materiais Cerâmicos para célula a combustível. **Cerâm**, n. 50, p. 275-290.
- 30 SINGHAL, S.C. Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology **Sol. St. Ionics**, n.135, p. 305-313, 2000.

-
- 31 YAMAMOTO, O. Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental aspects and prospects *Electroch. Acta* n. 45, p.2423-2435, 2000.
- 32 HAILE, S.M. Fuel Cell Materials and components *Acta Materialia* n. 51, p.5981-6000, 2003
- 33 PANDOLFELLI, V.C. PILEGGI; R.G. STUDART; A.R.; OLIVEIRA, I.R. *Dispersão e empacotamento de partículas - Aplicações em processos cerâmicos* Ed.Fazendo Arte,p.20. 2000
- 34 BOTELLA, R. M. *Reologia de Suspensões Cerâmicas* Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.
- 35 BITTERLICH, B.; LUTZ, C.; ROOSEN, A. Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process *Ceram. Internat.* n.28 p. 675-683, 2002
- 36 MISTLER, R. E.;TWINAME, E. R.; *Tape Casting, Theory and Practice*“Westerville, Ohio. The American Ceramic Society. 2000
- 37 OZEL, E.; KURAMA, S.; Production of cordierite ceramic by aqueous tape casting process *J. Mater. Proc.* n.13 p.543-545, 2005.
- 38 BRUNAUNER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309-319. 1938.
- 39 POTTER, M. C.; SCOTT, E. P. *Ciências Térmicas*. 1ed. Thomson Learning Edições Ltda, 2006
- 40 GOLDSTEIN, J.I. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Plenum Press, e. 2, 1992
- 41 CHUAH, G.K.; JAENICKE, S.; CHEONG, S.A.; CHAN, K.S.;”The influence of preparation conditions on the surface area zirconia“ *App. Cat. A:General* n.º145, p.267-284. 1996.
- 42 LEWIS, J.A.; “Colloidal Processing of Ceramics” *J. Am. Ceram. Soc.* nº83, v.10, p.2341-2359. Ano 2000
- 43 GOUVEIA, D. “Dispersões Cerâmicas” curso 2007. Notas de aulas.
- 44 TAN, Q.;ZHANG, Z.;TANG, Z.;LUO, S.;FANG, K. “Rheological properties of nanometer tetragonal polycrystal zirconia slurries for aqueous gel tape casting process” *Mater. Letters*. nº 57 p. 2375-2381. 2003
- 45 BUKAEMSKIY, A.A.; BARRIER, D.; MODOLO, G. “Physical properties of 8% mol Ceria doped yttria stabilized zirconia powder and ceramic and their

behaviour during annealing and sintering.”*J. Eur. Ceram. Soc.* n°26, p. 1507-1515. Ano 2006.

46 HUNG, M.; HUNG, T.; FUNG, K.Z.; HON, M.H “Effect of calcination temperature on morphology of mesoporous YSZ” *J. Eur Ceram. Soc.* n°26, p.2627-2632. Ano 2006.

47 ZYUZIN, D.A.; CHEREPANOVA, S.V.; MOROZ, E.M.; BURGINA, E.B.; SADYKOV, V.A. KOSTROVSKII; V.G. MATYSHAK; V.A. “X-ray, Raman, FTIRS studies of the microestructural evolution of zirconia particles caused by thermal treatment” *J. Solid St. Chem.* n.176, p. 2965-2971. Ano 2006.

48 RING, T.A. *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*” Academic Press, San Diego, Califórnia. p. 241-254. Ano 1996.

49 KOBAYASHI, T.; SASAKI, T.; TAKAGI, I.; MORIYAMA, H. “Solubility of Zirconium (IV) Hydrous Oxides” *J. Nucl. Sci. and Tech.*, vol. 4, n°1 p. 90-97. 2007.

50 SASAKI, T.; KOBAYASHI, T.; TAKAGI, T.; MORIYAMA, H. Solubility measurement of Zirconium (IV) Hydrous Oxides *Radiochim. Acta* n°94 p.489-494.2006.

51 LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 87 th Ed. CRC Press Taylor & Francis Group. p.8-120. Ano 2007.

52 CHO, H.R.; WALTHER, C.; ROTHE, J.; NECK, V.; DENECKE, M. A.; DARDENNE, K.; FANGHANEL, T.; Combined LIBD and XAFS investigation of the formation and structure of Zr(IV) colloids *Anal Bioanal. Chem.* n°383 p.28-40. 2005.

53 MORENO, R. The role of slip additives in tape casting technology: Part 2: Binders and Plasticizers *Am. Ceram. Soc. Bul.*, v.71, n°11, p.1647-1657. 1992.

54 ALBANO, M.; GARRIDO, L.B.; Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia. *Mater. Sci Eng. A.* n° 420, p.171-178. 2006