Drielly Cristina de Oliveira

Desenvolvimento de catalisadores de Rh/Ni/YSZ e Ru/Ni/YSZ para a reforma interna de etanol em ânodos de células a combustível de óxido sólido

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em química.

Área de Concentração: Físico Química

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

Exemplar Revisado

São Carlos

2012

DEDICATÓRIA

Dedico esta conquista aos pais André e Cristina e aos meus avós Maria e João (*in memoriam*) que através do amor, da educação e da perseverança, me ensinaram a lutar por todos os meus objetivos. Vocês são a motivação de todos os meus sonhos!

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar saúde e força para enfrentar todas as dificuldades.

A minha mãe pelo carinho, amizade, incentivo e paciência em todos os momentos e ao meu pai por todo amor e incentivos. Eu amo vocês!

A minha família pelo apoio e confiança. A minha avó Maria Aparecida que com todo o seu amor e carinho sempre se fez presente em minha vida. Ao meu tio Marcos, por ser um grande amigo e por sempre estar disposto a me ajudar.

Ao Nyccolas pelo amor e carinho ao longo destes meses. Muito obrigada por sua paciência em me ensinar, pela colaboração no meu trabalho e principalmente pela companhia no laboratório, em inúmeras noites de trabalho! Você traz muita alegria e paz à minha vida. Eu te amo!

Ao Prof. Dr. Fabio H. B. de Lima pelo respeito, profissionalismo e ensinamentos. Muito obrigada por todas as oportunidades e pela confiança!

À Profa. Dra. Elisabete M. Assaf por ter me recebido em São Carlos e pelo apoio ao longo do trabalho.

À Profa. Dra. Margarida J. Saeki por todo o carinho e colaboração ao trabalho, possibilitando a realização dos testes eletroquímicos. Especialmente por ter me recebido em sua casa e por toda a atenção dada durante a minha estadia em Botucatu.

Ao Prof. Dr. Walter Kenji Yoshito (CCTM-IPEN) e à Profa. Dra. Rita Ximena Valenzuela Balderrama (CIEMAT, Departamento de Combustibles Fósiles, ES) pela colaboração no desenvolvimento dos componentes da célula eletroquímica.

A todos do grupo de Eletroquímica. Ao Thairo, Elenice e Orlando que se tornaram meus grandes amigos! Ao Emerson por todos os cafés e risadas! À Adriana, Amanda, Aniéli, Pino, Vanessa, Lili, Scooby, Bruno, José, Pietro, Patrícia, Luiz e

Jana pela colaboração. Em especial aos técnicos Mauro, Jonas e Valdecir pelo grande apoio durante o trabalho.

A todos do grupo de Catálise Heterogênea pelos ensinamentos na área de catálise heterogênea. À Thaísa, Alessandra, Eurico e Yvan pela colaboração com os testes catalíticos. Especialmente à Fran, pela amizade!

Ao Márcio e Bento do CAQI pelas análises de MEV, EDX e análise elementar.

A Adriane do grupo de Materiais Cerâmicos do IFSC pela amizade e pelo auxílio com análises de DRX.

À Silvinha, minha amiga de infância, que sempre se fez presente na minha vida, me dando força para realizar todos os meus sonhos. Adoro você!

Ao Instituto de Química de São Carlos pela oportunidade de desenvolver meu projeto de mestrado, fornecendo os subsídios necessários para a conclusão do trabalho.

Ao Instituto de Biociências de Botucatu da Universidade Estadual Paulista por disponibilizar sua estrutura para a realização dos testes eletroquímicos. Ao Rafael e Murillo por toda a atenção dada durante a minha permanência em Botucatu.

À Capes pela auxílio financeiro a este trabalho de mestrado e à FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro fornecido ao grupo de Eletroquímica.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

EPÍGRAFE

Daria tudo que sei pela metade do que ignoro.

René Descartes

RESUMO

Neste trabalho, investigou-se a atividade catalítica de materiais a base de Ni/YSZ modificados com Rh ou Ru a 0,5%, 1% e 3%, para a reforma a vapor de etanol (RVE) e seus desempenhos como eletrocatalisadores em células a combustível de óxido sólido (SOFCs – *Solid Oxide Fuel Cell*). Os catalisadores foram preparados pelo método *Pechini* e de impregnação. A caracterização estrutural foi realizada utilizando-se as técnicas de Energia Dispersiva de Raios X, Difratometria de Raios X, Redução à Temperatura Programada, Fisissorção de Nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Elementar. Os testes catalíticos foram realizados a 700 e 900 °C, em uma linha de reação acoplada a um cromatógrafo a gás para o monitoramento dos produtos reacionais gasosos. Os produtos líquidos resultantes da RVE foram analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O objetivo principal foi correlacionar a estrutura e a composição destes materiais com a produção de H₂, distribuição de outros produtos reacionais e formação de depósitos de carbono. Os resultados obtidos mostraram que a incorporação de Rh ou Ru no catalisador de Ni/YSZ não resultou em mudanças significativas na estrutura e atividade catalítica, porém promoveu uma diminuição na quantidade de carbono formado, sendo mais expressiva para o caso da adição de Rh. O aumento da temperatura de reação de 700 °C para 900 °C resultou em um aumento da seletividade dos catalisadores para os produtos gasosos e diminuição da formação de coque. O estudo em uma célula unitária de SOFC foi conduzido utilizando-se platina no cátodo e 3%Rh/40%Ni/YSZ(P) no ânodo, em uma célula operando com H₂ e ar a 900 °C. Embora as curvas de polarização tenham apresentado baixas densidades de potência, os resultados mostraram que o material de 3%Rh/40%Ni/YSZ(P) foi ativo para a produção e eletro-oxidação de H₂ em condições reais de operação das SOFCs. Além disso, mostrou-se que é possível investigar a atividade de eletrocatalisadores de ânodos de SOFC para a reforma de etanol em linhas de reação comumente utilizadas em estudos de catálise heterogênea.

Palavras-chave: Reforma a vapor de etanol, Ni/YSZ, SOFC, célula a combustível.

ABSTRACT

In this work, it was investigated the electrocatalytic activity of Ni/YSZ promoted with Rh or Ru (0.5 wt%, 1.0 wt% and 3.0 wt% content) for the Ethanol Steam Reforming (ESR) reaction, and their performance as electrocatalysts in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs). The catalysts were prepared by the *Pechini* and Impregnation methods. The material characterization was carried out by Energy Dispersive X-ray (EDX), X-ray Diffraction (DRX), Temperature Programmed Reduction (TPR-H₂), N₂ physisorption, Scanning Electron Microscopy (SEM), and Elemental Analysis. The catalytic tests were performed at 700 and 900 °C in a reaction system coupled to a gas chromatograph in order to monitor the gaseous products. The liquid products were analyzed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The structure and composition of these catalysts were correlated to the H₂ formation, with the distribution of other parallel reaction products, including the carbon deposition. The obtained results showed that the incorporation of Rh or Ru does not change significantly the structure and catalytic activity, but it decreases the carbon deposits, being more significant for the addition of Rh. The increase of the reaction temperature from 700 °C to 900 °C increased the gaseous products selectivities and decreased the carbon deposition. The study in SOFC unit cells were conducted using platinum and 3%Rh/40%Ni/YSZ(P) in the cathode and anode, respectively. The SOFC operated with H₂ and air, and 900 °C. Although the polarization curves have presented low power densities, the obtained results showed that the 3%Rh/40%Ni/YSZ(P) electrocatalyst was active for the H₂ production and eletro-oxidation in the SOFC real operation conditions. Furthermore, the results have demonstrated that it is possible to investigate SOFC electrocatalysts activity for the ethanol steam reforming in reaction lines commonly utilized in heterogeneous catalysis studies.

Keywords: *Ethanol Steam Reforming, Ni/YSZ, SOFC, fuel cell.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma do método <i>Pechini</i>	35
Figura 2 – Fluxograma do método de impregnação.	36
Figura 3 – Esquema representativo da linha de reação utilizada para a realização dos testes catalíticos.....	39
Figura 4 – Difrátogramas de Raios X do suporte e dos catalisadores promovidos com Rh pelo método <i>Pechini</i>	44
Figura 5 – Difrátogramas de Raios X do suporte e dos catalisadores promovidos com Rh pelo método de impregnação.	44
Figura 6 - Difrátogramas de Raios X do suporte e dos catalisadores promovidos com Ru pelo método <i>Pechini</i>	45
Figura 7 – Difrátogramas das espécies YSZ, NiO e Rh ₂ O ₃ e da amostra 3% Rh / 40%Ni/YSZ (P) (região cinza).	46
Figura 8 - Difrátogramas das espécies YSZ, NiO e RuO ₂ . A região escura compreende o difratograma da amostra 3% Ru / 40%Ni/YSZ (P).	46
Figura 9 – Difrátogramas de Raios X do suporte e dos catalisadores promovidos com Rh pelo método <i>Pechini</i> , após os testes catalíticos a 700 °C por 6 horas.....	47
Figura 10 – Difrátogramas de Raios X do suporte e dos catalisadores promovidos com Rh pelo método de impregnação, após os testes catalíticos a 700 °C por 6 horas.....	48
Figura 11 – Difrátogramas de Raios X do suporte e dos catalisadores promovidos com Ru pelo método de <i>Pechini</i> , após os testes catalíticos a 700 °C por 6 horas. ...	48
Figura 12 – Perfis de RTP-H ₂ do suporte dos catalisadores promovidos com Rh pelo método <i>Pechini</i>	51

Figura 13 – Perfis de RTP-H ₂ do suporte dos catalisadores promovidos com Rh pelo método de impregnação.	51
Figura 14 – Perfis de RTP-H ₂ do suporte dos catalisadores promovidos com Ru pelo método <i>Pechini</i>	52
Figura 15 – Ensaio catalítico de Reforma a Vapor de Etanol a 700 °C: (a) suporte YSZ; (b) 40% Ni/YSZ; (c) 0,5% Rh / 40%Ni/YSZ (P); (d) 1,0% Rh / 40%Ni/YSZ (P) e (e) 3,0% Rh / 40%Ni/YSZ (P).	55
Figura 16 – Ensaio catalítico de Reforma a Vapor de Etanol a 700 °C: (a) suporte YSZ; (b) 40% Ni/YSZ; (c) 0,5% Rh / 40%Ni/YSZ (I); (d) 1,0% Rh / 40%Ni/YSZ (I) e (e) 3,0% Rh / 40%Ni/YSZ (I).	56
Figura 17 - Ensaio catalítico de Reforma a Vapor de Etanol a 700 °C: (a) suporte YSZ; (b) 40%Ni/YSZ; (c) 0,5% Ru / 40%Ni/YSZ (P); (d) 1,0% Ru / 40%Ni/YSZ (P) e (e) 3,0% Ru / 40%Ni/YSZ (P).	58
Figura 18 - Ensaio catalítico de Reforma a Vapor de Etanol a 900 °C: (a) suporte YSZ; (b) 40%Ni/YSZ; (c) 3,0% Rh / 40%Ni/YSZ (P); (d) 3,0% Ru / 40%Ni/YSZ (P).	60
Figura 19 – Produtos líquidos obtidos após as reações catalíticas a 700 °C.	62
Figura 20 – Produtos líquidos obtidos após as reações catalíticas a 900 °C.	62
Figura 21 – Mecanismos de reação propostos para a RVE. ⁴¹	63
Figura 22 – Micrografias das superfícies dos catalisadores 40%Ni-YSZ e 3% Rh/40% Ni/YSZ (P) após a RVE a 700 °C: (a) magnificação: 50000 X; (b) magnificação: 50000 X; (c) magnificação: 50000 X.	65
Figura 23 – Diagrama esquemático do princípio de funcionamento de uma célula a combustível.	72
Figura 24 – Potencial da célula <i>versus</i> densidade de corrente.	74
Figura 25 – Diagrama esquemático da região de fase tripla em uma SOFC, utilizando um eletrólito condutor de íons oxigênio.	75

Figura 26 – Configuração tubular para uma SOFC.	77
Figura 27 – Configuração planar para uma SOFC.	77
Figura 28 – Configuração planar para uma célula unitária suportada no eletrólito (a), no cátodo (b) e no ânodo (c).	78
Figura 29 – Região da fase tripla do ânodo Ni/YSZ	80
Figura 30 – Fluxograma de preparação da intercamada de YSZ.	83
Figura 31 - Tratamento térmico utilizado para a densificação da intercamada de YSZ.	83
Figura 32 – Primeira etapa do tratamento térmico do filme anódico depositado sobre o eletrólito YSZ.	84
Figura 33 – Segunda etapa do tratamento térmico do filme anódico depositado sobre o eletrólito YSZ.	84
Figura 34 – Esquema ilustrativo da célula unitária após a deposição da intercamada de YSZ, do ânodo de Ni/YSZ ou 3%Rh/Ni/YSZ e do cátodo de Pt.....	85
Figura 35 – Representação esquemática do sistema eletroquímico utilizado neste trabalho.....	88
Figura 36 – Micrografia da intercamada de YSZ após o tratamento térmico a 1350 °C : (a) região de intersecção da intercamada com ânodo (magnificação: 30X); (b) seção transversal da intercamada localizada entre o ânodo e o eletrólito (magnificação: 5000X); (c) superfície da intercamada (magnificação: 10000X).	90
Figura 37 – Micrografia da filme de Pt sobre a intercamada de YSZ, após tratamento térmico a 930 °C: (a) superfície do filme de Pt (magnificação: 5000X); (b) seção transversal do filme de Pt depositado sobre a intercamada de YSZ (magnificação: 1000X).	91
Figura 38 – Micrografia do filme anódico (40%Ni/YSZ), após tratamento térmico a 1200 °C: (a) superfície do filme anódico (magnificação: 10000X); (b) seção transversal do filme anódico (magnificação: 1000X).	92

Figura 39 – Curvas de polarização ($V \times I$) e densidade de potência ($P \times I$) para uma SOFC com o ânodo 3%Rh/40%Ni/YSZ, operando com H_2 a 900°C93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporções molares e mássicas dos componentes do suporte e dos catalisadores e os métodos utilizados em sua preparação.	33
Tabela 2 – Composição elementar (% mássica) dos catalisadores Ni/YSZ promovidos com Rh e Ru preparados pelos métodos <i>Pechini</i> (P) e Impregnação (I).	42
Tabela 3 – Tamanho de cristalitos calculados para os pós do suporte e dos catalisadores após o processo de calcinação a 800 °C por 2 horas.	49
Tabela 4 – Tamanho de cristalitos calculados para o suporte e catalisadores, após os testes catalíticos a 700 °C por 6 horas.	50
Tabela 5 – Valores de área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), volume total de poros ($10^{-3} \text{ m}^3.\text{g}^{-1}$) e porosidade (%) para os catalisadores 40%Ni-YSZ e 3,0% Rh/40%Ni-YSZ (P) calcinados a 800 °C por 2 horas (amostras oxidadas).	53
Tabela 6 – Conversão do etanol (%), seletividades médias (razão entre o número de mols de produto formado por mol de etanol convertido) e razão entre as seletividades de H_2 e CO para o suporte, catalisador não promovido e catalisadores promovidos com Rh pelos métodos <i>Pechini</i> (P) e de impregnação (I), respectivamente, para a RVE a 700 °C.	54
Tabela 7 – Conversão do etanol (%), seletividades médias (razão entre o número de mols de produto formado por mol de etanol convertido) e razão entre as seletividades de H_2 e CO para o suporte, catalisador não promovido e catalisadores promovidos com Ru pelo método <i>Pechini</i> (P), para a RVE a 700 °C.	57
Tabela 8 – Conversão do etanol (%), seletividades médias (razão entre o número de mols de produto formado por mol de etanol convertido) e razão entre as seletividades de H_2 e CO para o suporte, catalisador não promovido e catalisadores promovidos com 3% Rh e 3% Ru pelo método <i>Pechini</i> (P), para a RVE a 900 °C. ..	59

Tabela 9 – Quantidade relativa de coque formado nos testes catalíticos de RVE a 700 °C, após 6 horas de reação.	66
Tabela 10 - Quantidade relativa de coque formado nos testes catalíticos de RVE a 900 °C, após 6 horas de reação.	67
Tabela 11 – Características dos principais tipos de células a combustível.....	71
Tabela 12 – Porcentagens mássicas de Rh e Ru nos catalisadores 3%Rh/40%Ni/YSZ (P) e 3%Ru/40%Ni/YSZ (P), respectivamente, antes e após o tratamento térmico a 1150 °C por 2 horas,.....	89

LISTA DE REAÇÕES

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$	25
(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$	25
(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}_2 + 2\text{CO}$	26
(4) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	26
(5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$	26
(6) $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	27
(7) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	27
(8) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	27
(9) $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	27
(10) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	28
(11) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}$	28
(12) $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}$	28
(13) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO} + 3\text{H}_2$	28
(14) $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	29
(15) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	29
(16) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	29
(17) $n\text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2 \rightleftharpoons n\text{C}_{(s)} + 2n\text{H}_2$	29
(18) $\text{CH}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{C}_{(s)}$	29
(19) $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}_{(s)}$	30
(20) $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}_{(s)}$	30
(21) $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	70
(22) $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	70
(23) $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	70
(24) $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	73
(25) $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	73
(26) $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	73
(27) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + (3n+1)\text{O}^{2-} \rightarrow n\text{CO}_2 + (n+1)\text{H}_2\text{O} + (6n+2) \text{e}^-$	73

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - $X_{\text{EtOH}} = \frac{n_{\text{EtOH}}^{(\text{entrada})} - n_{\text{EtOH}}^{(\text{saída})}}{n_{\text{EtOH}}^{(\text{entrada})}}$ 40

Equação 2 - $S_X = \frac{n_X^{(\text{saída})}}{n_{\text{EtOH}}^{(\text{entrada})} - n_{\text{EtOH}}^{(\text{saída})}}$ 40

Equação 3 - $\% P = \left[\frac{V_{\text{tp}}}{V_{\text{tp}} + 1/\rho_t} \right] \cdot 100\%$ 53

Equação 4 - $V = E^0 - IR - \eta_c - \eta_a$ 73

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES INICIAIS	19
1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	20
1.1 Produção de Hidrogênio	20
1.2 Uso do Hidrogênio em Células a Combustível	21

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO E CATÁLISE	24
1 INTRODUÇÃO.....	25
1.1 Reforma a Vapor de Etanol	25
1.2 Catalisadores de reforma aplicados a SOFCs.....	30
2 OBJETIVOS	32
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
3.1 Preparação do suporte de YSZ e dos catalisadores à base de NiO/YSZ ..	33
3.2 Síntese dos materiais	34
3.3 Técnicas de Caracterização	36
3.3.1 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	36
3.3.2 Difratomia de Raios X (DRX)	37
3.3.3 Redução a Temperatura Programada (RTP-H ₂).....	37
3.3.4 Fisissorção de Nitrogênio	38
3.4 Ensaio catalítico	38
3.4.1 Análise dos produtos gasosos.....	38
3.4.2 Análise dos produtos líquidos.....	40
3.5 Estudo da formação de coque.....	41
3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.5.2 Análise Elementar	41

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Caracterização	42
4.1.1 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	42
4.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)	43
4.1.3 Redução a Temperatura Programada (RTP-H ₂).....	50
4.1.4 Fisissorção de Nitrogênio	52
4.2 Ensaios Catalíticos	53
4.2.1 Análise dos produtos gasosos.....	53
4.2.2. Análise dos produtos líquidos.....	61
4.3. Estudo da formação de coque.....	64
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
4.3.2. Análise Elementar	66
5. CONCLUSÕES.....	68

CAPÍTULO III

ESTUDO ELETROQUÍMICO	69
1 INTRODUÇÃO	70
1.1 Células a combustível	70
1.2 Princípios básicos do funcionamento da SOFCs.....	72
1.3 Configurações das SOFCs.....	75
1.4 Ânodo	78
2 OBJETIVOS	81
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	82
3.1 Preparação da célula unitária	82
3.1.1 Preparação do eletrólito	82
3.1.3 Preparação do ânodo.....	83
3.1.4 Preparação do cátodo	85
3.2 Técnicas de caracterização	86
3.2.1 Energia dispersiva de raios X (EDX)	86

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	86
3.2.3 Desempenho eletroquímico	87
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
4.1 Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	89
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	89
4.2.1 Intercamada de YSZ	89
4.2.2 Cátodo de Pt	90
4.2.2 Filme anódico.....	91
4.2 Desempenho eletroquímico	92
5 CONCLUSÕES.....	94
REFERÊNCIAS	95

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1 Produção de Hidrogênio

Combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo, são a principal fonte energética utilizada atualmente. O uso destas fontes energéticas poderá se tornar inviável nos próximos anos, devido à elevação dos custos para extração e à iminente diminuição da quantidade total destes recursos na crosta terrestre. Além disso, tem-se o agravamento do aquecimento global, associado às altas emissões de gases do efeito estufa, como o CO₂, e a emissão de CO e NO_x na atmosfera, pela queima destes combustíveis, agravando as condições de saúde da população.¹ Desta forma, os problemas socioambientais associados ao uso dos combustíveis fósseis e a possível escassez destes recursos nas próximas décadas têm atraído a atenção da comunidade científica, governamental e industrial para a busca por fontes alternativas de energia.² De acordo com Silva et al.¹, La Piscina e Homs³ e Bi et al.⁴, o hidrogênio destaca-se como uma alternativa promissora, quando utilizado como combustível em células a combustível. O reconhecimento do hidrogênio como vetor energético do futuro reflete-se nos maciços investimentos de países europeus, asiáticos e da América do Norte (EUA e Canadá) em tecnologias associadas à produção de hidrogênio e às células a combustível.⁵

Atualmente, o hidrogênio é produzido a partir de processos de reforma de combustíveis fósseis, como gás natural e derivados do petróleo, porém, a sua obtenção a partir de outros processos tem sido estudada, devido aos problemas ambientais associados ao uso de matérias primas não renováveis. Assim, o etanol tem sido considerado a melhor fonte para a produção de hidrogênio, uma vez que pode ser obtido a partir da biomassa. Este combustível ainda possui outras vantagens, tais como, baixa toxidez, armazenamento e manuseio seguros.^{3,6} Além disso, em países como o Brasil e Estados Unidos, a produção de etanol e a infraestrutura de distribuição já estão bem estabelecidas.¹ A obtenção de hidrogênio a partir do etanol pode ocorrer através de diferentes processos, como a Reforma a Vapor de Etanol (RVE), Oxidação Parcial de Etanol (OPE) ou a Reforma Oxidativa de Etanol (ROE).

1.2 Uso do Hidrogênio em Células a Combustível

Como mencionado anteriormente, o hidrogênio molecular pode ser utilizado em células a combustível para a produção de energia elétrica. Células a combustível são dispositivos que convertem a energia química contida em combustíveis, tais como o H_2 , CH_4 , metanol, etanol, etc. diretamente em energia elétrica, com baixa emissão de poluentes, alta eficiência (não é limitada pelo Ciclo de Carnot) e de maneira silenciosa (não possui partes móveis).⁷ Elas operam como uma célula galvânica convencional, porém, outros reagentes são supridos de forma externa à célula, ao invés de fazerem parte de sua constituição, como no caso das baterias.⁸ Nesses dispositivos ocorre a oxidação do combustível, com a geração de elétrons e a redução de oxigênio molecular, geralmente proveniente do ar. As células a combustível podem ser utilizadas para a geração estacionária de energia elétrica, para uso residencial, comercial e industrial. Também podem ser utilizadas em dispositivos portáteis, para a geração de energia em veículos, substituindo motores de combustão interna, assim como em equipamentos eletroeletrônicos, em substituição ou em associação com as baterias.

O combustível mais comumente utilizado é o H_2 , uma vez que a cinética de sua eletro-oxidação é imensamente superior à dos outros combustíveis mencionados.¹ No entanto, o hidrogênio possui desvantagens relacionadas ao seu difícil manuseio e estocagem. Assim, a reforma de etanol em um reformador externo à célula pode ser uma solução interessante para a produção de hidrogênio, utilizado no abastecimento de células a combustível. Em células que operam em temperaturas elevadas (acima de 200 °C), a velocidade de eletro-oxidação direta da maioria dos combustíveis utilizados se torna mais rápida, diminuindo drasticamente a limitação cinética. Mesmo assim, a eletro-oxidação do hidrogênio molecular ainda é mais rápida. Para células que operam em temperaturas intermediárias ou elevadas (entre 230 e 1000 °C), há a possibilidade de se conduzir a Reforma a Vapor de Etanol diretamente no ânodo das células a combustível, e isso oferece um caminho promissor para alimentar as células com hidrogênio.^{2,6,9}

Dentre as células a combustível, as de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFCs) se destacam entre as demais, devido à sua elevada temperatura de operação. As SOFCs são células a combustível que operam em alta temperatura (700-1000 °C) com eletrólito cerâmico.^{8,10} Neste tipo de dispositivo, o eletrólito é

geralmente formado por óxido de zircônio (ZrO_2) estabilizado por óxido de ítrio (Y_2O_3). Os catalisadores do ânodo e cátodos são, geralmente, a base de níquel (Ni) e óxidos mistos de cobalto¹¹, ferro¹², titânio¹³, cério¹⁴, lantânio¹⁴ e metais nobres^{15,16}. Nas SOFCs, combustíveis como metano, metanol e etanol, ao invés de sofrerem eletro-oxidação direta, podem ser reformados diretamente no ânodo da célula, produzindo H_2 e CO_2 , e a célula passa a eletro-oxidar o H_2 . Em muitos casos, mesmo tendo perdas energéticas relacionadas com a diminuição de potencial eletroquímico, há um ganho significativo na cinética de eletro-oxidação no ânodo.^{10,17,18} Esta característica garante às células a combustível de óxido sólido, uma maior flexibilidade em termos da escolha do combustível.^{19,20}

As condições de operação para a reforma interna direta de combustíveis em SOFCs exigem um material anódico com elevada atividade catalítica para as reações de reforma e, simultaneamente, adequada condutividade iônica, elevada condutividade eletrônica e alta atividade para as reações eletroquímicas.^{20,21} O material que tem sido mais amplamente utilizado como ânodo de SOFCs é o *cermet* Ni/YSZ, devido às suas excelentes propriedades eletrocatalíticas e baixo custo. Porém, a oxidação de alguns combustíveis, como o etanol, resultam na formação de depósito de coque (carbono) sobre a superfície do *cermet* de Ni.^{9,11,13,15} A deposição de coque sobre o eletrocatalisador pode bloquear ou impedir a adsorção do reagente nos sítios ativos do catalisador e degradar o desempenho do ânodo, resultando em uma baixa durabilidade da célula.¹⁹

Para inibir a formação de depósitos de coque, metais promotores têm sido incorporados aos catalisadores. Takeguchi et. al¹⁵ demonstraram que a presença de platina e rutênio em catalisadores de Ni/YSZ foi eficiente na reação de reforma do metano, proporcionando um aumento na conversão do metano, assim como uma diminuição na formação de depósitos de coque. Além disso, a atividade eletroquímica dos catalisadores de Ni/YSZ promovidos com Ru e Pt foi muito maior, comparado com o catalisador de Ni/YSZ não promovido.^{15,18} A presença de metais promotores em catalisadores para o processo de RVE tem mostrado grande eficiência na decomposição do etanol, devido à capacidade de promover a ruptura da ligação C-C.³ Profeti, Ticianelli e Assaf²² observaram que a promoção de catalisadores de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com os metais nobres Pt, Pd, Ru e Ir contribuiu para o aumento na produção de hidrogênio.

De acordo com as considerações apresentadas acima, a deposição de carbono sobre o ânodo de SOFCs (quando hidrocarbonetos são utilizados como combustível) representa um grande desafio para o desenvolvimento de novos materiais anódicos que proporcionem maior durabilidade e eficiência destas células.²⁰

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO E CATÁLISE

1 INTRODUÇÃO

1.1 Reforma a Vapor de Etanol

Um grande desafio para as SOFCs é a busca por materiais anódicos que possibilitem uma reforma eficiente de combustíveis para a produção de hidrogênio.^{12,19,23} Desta forma, torna-se importante considerar resultados prévios obtidos em estudos de catálise heterogênea da reforma de etanol. O H₂ pode ser produzido a partir do etanol através de diferentes processos, tais como: Reforma a Vapor de Etanol (RVE), Oxidação Parcial de Etanol (OPE) ou Reforma Oxidativa de Etanol (ROE) que consiste na combinação da RVE e OPE.^{3,4} As reações envolvidas nos processos de RVE e OPE são apresentadas nas Reações (1) e (2), respectivamente.²⁴

$$\Delta H_r^{973\text{K}} = 209 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973\text{K}} = -223 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173\text{K}} = 213 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173\text{K}} = -310 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{973\text{K}} = -534 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973\text{K}} = -801 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173\text{K}} = -534 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173\text{K}} = -855 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

No processo de reforma a vapor (1), além da extração de átomos de hidrogênio da molécula de etanol, é possível extrair átomos de hidrogênio das moléculas de água que reagem estequiometricamente com o etanol, formando 6

mols de H_2 por mol de etanol convertido. Esta reação é altamente endotérmica, ocorrendo em duas etapas. Na primeira etapa, o etanol reage com o vapor de água, produzindo H_2 e CO , conforme mostrado pela Reação (3).^{24,25} Na segunda etapa, o CO produzido na primeira etapa é oxidado a CO_2 pela reação de deslocamento gás-água, também conhecida como reação *shift* (Reação 4), gerando uma quantidade adicional de H_2 .^{24,25}

$$\Delta H_r^{973K} = 279 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973K} = -217 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173K} = 278 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173K} = -319 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{973K} = -35 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973K} = -3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173K} = -33 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173K} = 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

De acordo com Reche²⁶, o aumento na temperatura de reação conduz a uma maior conversão do etanol e, conseqüentemente, a uma maior produção de H_2 . Porém, durante a reação de reforma do etanol, algumas vias reacionais paralelas ao processo podem ocorrer, tais como: decomposição do etanol (Reação 5) e metanação do CO (Reação 6).^{3,9,24,27}

$$\Delta H_r^{973K} = 54 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973K} = -190 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173K} = 53 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173K} = -239 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{973\text{K}} = -225 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973\text{K}} = 27 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173\text{K}} = -226 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173\text{K}} = 78 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Devido à natureza exotérmica da reação de metanação do CO (Reação 6), a produção de CH₄ não é favorecida a altas temperaturas, porém, as reações de reforma deste produto podem ocorrer. Acima de 550 °C, tanto as reformas a vapor (Reações (7) e (8)), quanto a reforma com CO₂ (seca) do CH₄ (Reação 9) são termodinamicamente favorecidas.^{3,22,24}

$$\Delta H_r^{973\text{K}} = 225 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973\text{K}} = -27 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173\text{K}} = 226 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173\text{K}} = -78 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{973\text{K}} = 191 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973\text{K}} = -30 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173\text{K}} = 193 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173\text{K}} = -75 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{973\text{K}} = 260 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973\text{K}} = -24 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173\text{K}} = 259 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173\text{K}} = -81 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

De acordo com Freni²⁸, tanto o ródio quanto o cobalto são particularmente ativos nas reações de decomposição do etanol (Reação 5) e na metanação do CO (Reação 6), respectivamente. Além dos produtos gasosos, alguns produtos líquidos

podem ser produzidos durante a RVE. O acetaldeído (CH_3CHO) é produzido a partir da desidrogenação do etanol (Reação 10), podendo sofrer decomposição (Reação 11), formando CH_4 e CO ou, ainda, ser oxidado a ácido acético (CH_3COOH) e coque (Reação 12). Podem ser produzidos também: acetona (CH_3COCH_3), éter etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), e acetato de etila ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) através das reações (13), (14) e (15), respectivamente.^{3,24,29}

$$\Delta H_r^{973\text{K}} = 74 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973\text{K}} = -50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173\text{K}} = 74 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173\text{K}} = -75 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{973\text{K}} = -20 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973\text{K}} = -140 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173\text{K}} = -21 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173\text{K}} = -163 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{973\text{K}} = -151 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973\text{K}} = 17 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173\text{K}} = -148 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173\text{K}} = 51 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{973\text{K}} = 159 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973\text{K}} = -190 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173\text{K}} = 159 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173\text{K}} = -209 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Geralmente, CH_4 , CO e H_2 são os produtos primários da decomposição do etanol, enquanto que CO_2 e os produtos líquidos (acetaldeído, acetona, éter dietílico e ácido acético) são produtos secundários. Há, ainda, as reações que envolvem a formação de coque nos catalisadores. A desidratação do etanol (Reação 16) produz eteno e água e, conseqüentemente, o eteno formado pode sofrer desidrogenação (Reação 17), favorecendo a formação de coque e hidrogênio.^{9,22,24} As reações de decomposição do metano (Reação 18), redução do monóxido de carbono (Reação 19) e reação de Boudouard (Reação 20) também promovem a formação de coque.^{3,24} As reações de redução do CO (Reação 19) e de Boudouard (Reação 20) são reações majoritárias na formação de coque a baixas temperaturas. Em temperaturas superiores a 427°C , a formação de coque é devida principalmente à decomposição do metano (Reação 18).³

$$\Delta H_r^{973\text{K}} = 45 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973\text{K}} = -83 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173\text{K}} = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173\text{K}} = -109 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{973\text{K}} = 89 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{973\text{K}} = 19 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^{1173\text{K}} = 90 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{1173\text{K}} = 41 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{r}}^{973\text{K}} = -136 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{r}}^{973\text{K}} = 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{r}}^{1173\text{K}} = -136 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{r}}^{1173\text{K}} = 36 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{r}}^{973\text{K}} = -171 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{r}}^{973\text{K}} = 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{r}}^{1173\text{K}} = -169 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{r}}^{1173\text{K}} = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1.2 Catalisadores de reforma aplicados a SOFCs

A deposição de coque sobre catalisadores em células a combustível é um processo indesejável, visto que pode causar a rápida queda da eficiência catalítica. Desta forma, novos eletrocatalisadores para ânodos de SOFCs têm sido desenvolvidos com o objetivo de alterar o mecanismo reacional durante o processo de RVE, promovendo uma diminuição na formação de intermediários que levem à formação de coque. O uso de catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 para reações de reforma a vapor de CH_4 , CH_3OH e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ tem sido reportado em diversos trabalhos da literatura.^{12,19,23,27} O ZrO_2 destaca-se dos demais suportes clássicos, como Al_2O_3 e SiO_2 , por apresentar caráter anfótero (ácido e básico), estabilidade térmica, condutividade eletrônica (vacâncias de oxigênio) em altas temperaturas (800–1000 °C). Essas propriedades podem ser aprimoradas pela introdução de lantanídeos ou cátions de metais alcalinos terrosos como Y^{3+} , La^{3+} , Ca^{2+} ou Mg^{2+} dentro da rede de ZrO_2 . A substituição dos cátions de Zr^{4+} por um desses cátions é compensada por um aumento no número de vacâncias de oxigênio, para manter a neutralidade elétrica. Estas modificações no suporte de ZrO_2 podem ativar o O_2 gasoso, produzindo O^{2-} ou O^- que facilitam a oxidação de hidrocarbonetos.³⁰

Bellido e Assaf²⁷ avaliaram o desempenho de catalisadores de Ni suportados em ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ na RVE. Os resultados mostraram que a quantidade de CO produzida durante o processo de RVE diminuiu

consideravelmente com a modificação do suporte, devido ao aumento nas vacâncias de oxigênio superficiais na ZrO_2 modificada, favorecendo um aumento na proporção de CO_2 . Observaram, ainda, que nos catalisadores suportados em YSZ, as reações *shift* e de reforma do metano foram beneficiadas pelo acréscimo de Ni (de 5% para 10% de Ni), para ambas as temperaturas de reação (500 e 600 °C). Outros pesquisadores avaliaram o comportamento de catalisadores contendo vacâncias de oxigênio no suporte para outros sistemas similares. Wang, Hsiao e Huang³¹ observaram que para catalisadores $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ aplicados à RVE houve um decréscimo da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação e do número de vacâncias, afetando a atividade e a resistência à formação de coque. Ainda, segundo estes autores, ao comparar os catalisadores $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi observado que o catalisador baseado na solução sólida ($\text{Ni/Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$) é o mais ativo, devido ao efeito sinérgico entre o níquel e as vacâncias de oxigênio.

Atualmente há um grande número de trabalhos na literatura sobre o uso de catalisadores bimetálicos aplicados a RVE^{6,12,15,22,32,33}. Foi observado que a presença de um segundo metal resulta em uma melhora da atividade catalítica e da estabilidade dos catalisadores quando comparados aos seus equivalentes monometálicos.^{6,15} Catalisadores promovidos com Rh, Pt, Ru, Pd e Ir têm sido propostos para a reforma do etanol, devido às excelentes atividades catalíticas apresentadas.^{10,22,32} De acordo Profeti e colaboradores²², a atividade de catalisadores de Co pode ser aumentada com a adição de pequenas quantidades de metais nobres, devido à remoção catalítica de CO da mistura de produtos da RVE.

Entre os metais nobres, o Rh tem sido o mais estudado, devido ao seu melhor desempenho nos processos de reforma de combustíveis. Segundo Pereira et. al.³², a adição de um metal nobre, como o Rh, a Co/SiO_2 aumenta a redutibilidade destes catalisadores, dificultando a oxidação das fases reduzidas durante a ROE. Takeguchi et. al.¹⁵ avaliaram o desempenho de catalisadores de Ni/YSZ promovidos com Rh, Ru, Pt e Pd para a reforma a vapor de metano em SOFCs e observaram que os catalisadores promovidos apresentaram elevada atividade catalítica e pequena quantidade de coque formada após o processo de reforma.

2 OBJETIVOS

Esta etapa do trabalho teve como objetivo a preparação, a caracterização e o estudo da atividade catalítica de catalisadores Ni/YSZ, modificados com Rh e Ru para a RVE. O foco do trabalho foi estudar o efeito da adição dos metais promotores na atividade catalítica da RVE. Para tanto, foi estudada a seletividade para a produção de hidrogênio, assim como a distribuição dos produtos reacionais obtidos após o processo de reforma, visando rotas que reduzam a formação de carbono.

Em cada caso, a meta foi elucidar a relação entre a atividade para a RVE e a seletividade para a formação de hidrogênio com a composição e estrutura do catalisador.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação do suporte de YSZ e dos catalisadores à base de NiO/YSZ

Os catalisadores formados por nanopartículas de níquel e níquel modificado com ródio ou rutênio, suportadas em YSZ, foram sintetizados utilizando-se o método *Pechini*^{34,35}. Para os catalisadores promovidos com Rh, além do método *Pechini*, foi utilizado o método de impregnação⁶ para a incorporação do metal promotor ao compósito NiO/YSZ. Na Tabela 1 são apresentadas as proporções molares e mássicas dos componentes do suporte e de cada catalisador e os respectivos métodos de preparação.

Tabela 1 - Proporções molares e mássicas dos componentes do suporte e dos catalisadores e os métodos utilizados em sua preparação.

Amostra	Proporção			Metal Promotor (Rh ou Ru) (% mássica)	Método de preparação
	Y ₂ O ₃ (% molar)	ZrO ₂ (% molar)	Ni (% mássica)		
YSZ	12	88	-		<i>Pechini</i>
40%Ni/YSZ	12	88	40	-	<i>Pechini</i>
0,5% Rh_40%Ni-YSZ	12	88	40	0,5	<i>Pechini</i>
1,0% Rh_40%Ni-YSZ	12	88	40	1,0	<i>Pechini</i>
3,0% Rh_40%Ni-YSZ	12	88	40	3,0	<i>Pechini</i>
0,5% Rh_40%Ni-YSZ	12	88	40	0,5	<i>Pechini</i> /Impregnação
1,0% Rh_40%Ni-YSZ	12	88	40	1,0	<i>Pechini</i> /Impregnação
3,0% Rh_40%Ni-YSZ	12	88	40	3,0	<i>Pechini</i> /Impregnação
0,5% Ru_40%Ni-YSZ	12	88	40	0,5	<i>Pechini</i>
1,0% Ru_40%Ni-YSZ	12	88	40	1,0	<i>Pechini</i>
3,0% Ru_40%Ni-YSZ	12	88	40	3,0	<i>Pechini</i>

3.2 Síntese dos materiais

O método *Pechini*^{34,35}, ilustrado na Figura 1, consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos com ácidos hidroxicarboxílicos, como o ácido cítrico.^{35,36} Neste método, foi preparada uma solução de carbonato de zircônio hidratado (*Alfa Aesar*®) em ácido nítrico (*Chemis*, P.A.). Esta solução foi adicionada a uma mistura de etilenoglicol (*Synth*®, 99,5%) e ácido cítrico (*Nuclear*, 99,5%) na proporção de 1 mol de cátion de Zr^{4+} para 3 mols de ácido cítrico e uma relação mássica de 60:40 entre o ácido cítrico e etilenoglicol para a formação da resina polimérica translúcida. Posteriormente, foi adicionada uma solução aquosa de nitrato de ítrio hexahidratado (*Alfa Aesar*®, 99,9%) com razão molar de 12% de Y_2O_3 em relação ao ZrO_2 .

Para a síntese do catalisador Ni/YSZ foi utilizado o mesmo método de preparação do suporte, porém, uma solução aquosa do precursor nitrato de níquel hexahidratado (*Vetec*, 97%) foi adicionada logo após a adição dos demais precursores. Já nos catalisadores promovidos preparados pelo método *Pechini*, uma solução aquosa do metal promotor, cloreto de ródio hidratado (*Alfa Aesar*®, 39,04% de ródio) ou cloreto de rutênio hidratado (*Aldrich*® 99,98%), foi adicionada após a adição do precursor nitrato de níquel hexahidratado. Em todas as amostras, a mistura final permaneceu sob agitação a 60 °C por 15 minutos para homogeneização, sendo posteriormente submetida a aquecimento em um banho de areia a 120 °C por 24 horas para promover o processo de polimerização. A resina formada foi então levada à estufa por 12 horas a 110 °C para a eliminação de moléculas de água remanescentes da síntese. O processo de calcinação foi realizado em duas etapas sob pressão ambiente com fluxo de ar de 30 mL min⁻¹. Inicialmente, a amostra foi calcinada a 500 °C durante 2 horas e, em seguida, a 800 °C por mais 2 horas, visando a completa pirólise do conteúdo orgânico e a cristalização do material. Em ambas as etapas foi utilizada uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Os catalisadores preparados unicamente por este método foram identificados pela letra (P), no final do nome de cada amostra.

Figura 1 – Fluxograma do método *Pechini*.

O método de impregnação⁶, para a síntese dos catalisadores promovidos com ródio, está ilustrado na Figura 2. Neste método, uma solução aquosa de cloreto de ródio hidratado (*Alfa Aesar*[®], 39,04% de ródio) foi adicionada a uma certa quantidade do compósito NiO/YSZ, preparado pelo método *Pechini*. A mistura resultante foi colocada em um rotaevaporador (*MARCONI* modelo MA120), a baixa pressão e a uma temperatura de 70 °C durante 5 horas para a completa evaporação da água. O pó resultante permaneceu na estufa a 80 °C por 24 horas para secagem e posteriormente foi submetido ao mesmo procedimento de calcinação, descrito anteriormente. Os catalisadores preparados por este método foram identificados pela letra (I), no final do nome de cada amostra.

Figura 2 – Fluxograma do método de impregnação.

3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Para a análise da composição elementar dos catalisadores foi utilizada a Energia Dispersiva de Raios X. As amostras, na forma de pó, foram pastilhadas e posteriormente analisadas em um equipamento *EDX LINK ANAYTICAL (Isis System Series 200)* com detector de *Sili Pentafet*, janela ultrafina *ATW II* de resolução de 133 eV a 5900 eV, acoplado a um Microscópio Eletrônico *ZEISS LEO 440 (Cambridge, England)* com detector *OXFORD*. Utilizou-se padrão de cobalto para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82 A e *I probe* de 950 pA. Os valores de composição para cada

elemento químico foram obtidos a partir da média aritmética de 3 regiões distintas e aleatórias de cada amostra.

3.3.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Para a análise estrutural catalisadores, foi utilizada a técnica de Difractometria de Raios X pelo Método do Pó. Foram feitas análises do suporte e dos catalisadores antes e depois das reações catalíticas, utilizando um equipamento da marca *Rigaku Multiflex*, modelo *ULTIMA IV*, operando com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), gerada por uma corrente de 30 mA e acelerada a um potencial de 40 kV. As medidas foram realizadas no modo de tempo fixo, com passo de 0,02 graus e tempo de coleta de 1 s em cada ângulo, no intervalo de 20 a 80 graus (2θ). A caracterização das fases cristalinas foi realizada através do programa *Crystallographica Search Match*, tendo como base de dados o *Powder Diffraction File* (PDF) para cada fase cristalina, distribuído pelo *Internacional Centre for Diffraction Data* (ICDD).

3.3.3 Redução a Temperatura Programada (RTP-H₂)

A técnica de Redução à Temperatura Programada (RTP-H₂) foi utilizada para determinar as fases dos óxidos presentes nos catalisadores e as suas temperaturas de redução, pelo consumo de hidrogênio nas reações de redução destes óxidos metálicos. As amostras foram analisadas por um equipamento *AUTOCHEM II Micromeritics*, modelo 2920, operando com um detector do tipo TCD (Detector de Condutividade Térmica). As amostras foram colocadas sobre um leito fixo de lã de quartzo no interior de um reator de quartzo no formato de “U” e, posteriormente, submetidas à passagem de uma mistura gasosa redutora formada por 10,01% H₂/Ar (v/v) (*White Martins*®), sob fluxo de 50 mL min⁻¹. As análises foram conduzidas até a temperatura de 1000 °C, utilizando uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A água produzida pela reação de redução é retida em *trap*, resfriado por uma mistura 1:1 (v/v) de nitrogênio líquido e isopropanol (*Quimesp*, 99,5%).

3.3.4 Fisissorção de Nitrogênio

A análise da área superficial pelo Método Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi realizada pela adsorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras calcinadas a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (amostras oxidadas) foram analisadas por um equipamento *AUTOCHEM II Micromeritics*, modelo 2920, que utiliza um detector do tipo TCD. As amostras foram inicialmente tratadas a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, com rampa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de hélio (*White Martins*®) a 20 mL min^{-1} . Posteriormente, as amostras foram submetidas à passagem de uma mistura padrão 30,01% N_2/He (v/v) (*White Martins*®) e resfriadas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, através um banho de nitrogênio líquido. O cálculo da área superficial foi realizado pelo método de BET, utilizando o ponto $p/p_0 = 0,3$ e extrapolando a curva para zero (determinação por *Single Point*).

3.4 Ensaios catalíticos

3.4.1 Análise dos produtos gasosos

Os ensaios catalíticos de RVE foram realizados em um microrreator tubular de quartzo de leito fixo, composto por lã de quartzo e quartzo moído, no qual foram colocados 100 mg de amostra. Inicialmente, as amostras foram reduzidas *in situ* a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora, com rampa de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, utilizando um fluxo de hidrogênio (*Linde*) de 30 mL min^{-1} . Após o processo de redução, foi realizada uma limpeza do sistema com nitrogênio (*Linde*), até que fosse atingida a temperatura de reação desejada, utilizando a mesma rampa de aquecimento do processo de redução ($15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). As reações catalíticas foram realizadas nas temperaturas de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 6 horas. Um esquema representativo da linha de reação utilizada para os testes catalíticos é apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Esquema representativo da linha de reação utilizada para a realização dos testes catalíticos.

Fonte: ANDRADE, Lidiane Maria. **Reforma a Vapor e Oxidativa de Etanol para a Produção de Hidrogênio Utilizando Catalisadores de Ródio Suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$** , 2007. p.30.

Uma mistura de água/etanol com razão molar 3:1 foi conduzida através de uma bomba de baixa vazão a $3,5 \text{ mL h}^{-1}$ até o vaporizador a 180°C . A mistura gasosa segue então para o reator, situado no interior de um forno com temperatura controlada. O efluente que sai do reator passa por um condensador, onde ocorre a separação das fases líquida e gasosa. A fase líquida é retida no condensador até o final da reação, sendo posteriormente analisada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

A fase gasosa passa por um filtro empacotado com zeólita, que tem por objetivo reter qualquer componente remanescente da fase líquida. Em seguida, a mistura de produtos gasosos é injetada automaticamente em um cromatógrafo a gás *Varian*, modelo *CP-3800*, através de válvulas pneumáticas de injeção. O sistema de cromatografia a gás utilizado contém dois canais, sendo um para a detecção de H_2 e o outro para a identificação dos demais produtos gasosos. Ambos os canais são conectados a detectores do tipo TCD.

O primeiro canal possui duas colunas empacotadas em série, uma *Porapak-N* (2 m de comprimento) para a separação de CO_2 e C_2H_4 e uma peneira molecular 13X (3 m de comprimento), para a separação de N_2 , CO e CH_4 , ambas com diâmetro interno de “1/8”, utilizando hélio (*Linde*) como gás de arraste. Para a identificação de H_2 foi utilizada como coluna uma peneira molecular 13X e nitrogênio (*Linde*), como gás de arraste. Os cromatogramas foram registrados a cada 15 minutos de reação.

Com a identificação e quantificação de todos os produtos produzidos na RVE foi possível efetuar o cálculo da conversão de etanol X_{EtOH} (mol de etanol convertido por mol de etanol alimentado), assim como, o cálculo da seletividade de cada produto da RVE S_x (mol produzido do produto “X” por mol de etanol convertido), pelas equações 1 e 2, respectivamente:

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{n_{\text{EtOH}}^{(\text{entrada})} - n_{\text{EtOH}}^{(\text{saída})}}{n_{\text{EtOH}}^{(\text{entrada})}} \quad (\text{Equação 1})$$

$$S_x = \frac{n_x^{(\text{saída})}}{n_{\text{EtOH}}^{(\text{entrada})} - n_{\text{EtOH}}^{(\text{saída})}} \quad (\text{Equação 2})$$

3.4.2 Análise dos produtos líquidos

As análises para a identificação e quantificação dos produtos líquidos reacionais foram realizadas em um cromatógrafo *Shimadzu*®, modelo *Prominence Liquid Chromatograph (UFLC)*, utilizando uma coluna cromatográfica *BIO-RAD*, modelo *Aminex HPX-87H*, de 300 mm de comprimento e 7,8 mm de diâmetro. Os detectores utilizados foram UV/Vis *SPD-20A* e RID (Detector de Índice de Refração) *RID-10A*. A fase móvel utilizada foi uma solução aquosa de H_2SO_4 3,33 mmol L^{-1} .

3.5 Estudo da formação de coque

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para o estudo morfológico de depósitos de carbono, o coque, obtido após as reações catalíticas, foi utilizado um microscópio *ZEISS LEO 440* modelo *7060*, com detector *OXFORD*, operando com feixe de elétrons acelerado por 20 kV. As amostras foram suspensas em isopropanol (*QUIMESP*, 99,5%), sendo depositadas algumas gotas da suspensão sobre a superfície do porta-amostra. Posteriormente, as amostras foram recobertas com 20 nm de ouro em um metalizador *Coating System BAL-TEC MED 020* e mantidas em dessecador até o momento da análise. A magnificação utilizada nas micrografias foi de 50000 X.

3.5.2 Análise Elementar

Para a quantificação do coque formado após as reações catalíticas, foi utilizado um analisador elementar *CE INSTRUMENTS* modelo *EA 1110 CHNS – O*. Utilizou-se hélio (*White Martins*®) como gás de arraste e para a pirólise das amostras foi utilizado o gás oxigênio (*White Martins*®).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

4.1.1 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Através da técnica de EDX foi possível obter uma estimativa da porcentagem mássica dos metais presentes nos catalisadores. A Tabela 2 apresenta os percentuais médios elementares de Ni, Rh e Ru. Os valores obtidos representam uma média de três medidas em pontos distintos e aleatórios de cada amostra. Nota-se que os teores metálicos incorporados em todos os catalisadores estão próximos aos valores nominais. Contudo, observa-se que os teores de Ni apresentam um alto desvio padrão, o que indica diferenças de teor nas regiões analisadas. Para os catalisadores promovidos, os teores de Rh e Ru utilizados foram muito baixos, próximos ao limite de detecção da técnica.

Tabela 2 – Composição elementar (% mássica) dos catalisadores Ni/YSZ promovidos com Rh e Ru preparados pelos métodos *Pechini* (P) e Impregnação (I).

Catalisador	% Ni	% Rh	% Ru
40%Ni-YSZ	40,2 ± 0,2	-	-
0,5% Rh/40%Ni/YSZ (P)	33,8 ± 4,7	0,6 ± 0,1	-
1,0% Rh/40%Ni/YSZ (P)	45,4 ± 3,9	1,5 ± 0,2	-
3,0% Rh/40%Ni/YSZ (P)	34,5 ± 5,5	4,0 ± 0,3	-
0,5% Rh/40%Ni/YSZ (I)	45,9 ± 3,5	0,5 ± 0,3	-
1,0% Rh/40%Ni/YSZ (I)	48,9 ± 2,5	1,5 ± 0,1	-
3,0% Rh/40%Ni/YSZ (I)	48,8 ± 6,0	3,0 ± 0,4	-
0,5% Ru/40%Ni/YSZ (P)	50,5 ± 1,7	-	0,6 ± 0,1
1,0% Ru/40%Ni/YSZ (P)	39,7 ± 5,2	-	1,4 ± 0,2
3,0% Ru/40%Ni/YSZ (P)	33,5 ± 2,5	-	4,0 ± 0,0

4.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas do suporte (YSZ) e dos catalisadores promovidos são apresentados nas Figuras 4, 5 e 6. No difratograma do suporte pode-se observar a presença apenas da fase cúbica da ZrO_2 , identificada pelos picos em $2\theta = 30,2^\circ$; $34,7^\circ$; $50,2^\circ$; $59,9^\circ$; $62,7^\circ$ (PDF 30-1468). A ausência da fase monoclinica e a estabilização da fase cúbica da ZrO_2 indicam a possível formação de uma solução sólida entre o Y_2O_3 e o ZrO_2 . De acordo com White e colaboradores³⁷, a substituição de íons Zr^{4+} por íons Y^{3+} na rede de ZrO_2 promove um desequilíbrio de cargas que é balanceado pela formação de vacâncias de oxigênio, favorecendo a estabilização da fase cúbica da ZrO_2 .

Nos difratogramas dos catalisadores não foram observadas diferenças entre os catalisadores promovidos com Rh preparados pelos métodos *Pechini* ou de impregnação. Em todos eles foi observada a presença da fase cúbica de YSZ ($\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,93}$), com picos característicos em $2\theta = 30,2^\circ$; $34,7^\circ$; $50,2^\circ$; $59,9^\circ$ e $62,7^\circ$ (PDF 30-1468), assim como a presença da fase cúbica do NiO, identificada pelos picos em $2\theta = 43,5^\circ$; $62,8^\circ$; $75,4^\circ$ e $79,6^\circ$ (PDF 47-1049). Não foi observada nenhuma fase cristalina associada à interação entre NiO e o suporte $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, o que pode estar associado a uma mistura heterogênea de óxidos. NiO e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ formam uma solução sólida apenas em condições muito drásticas de calcinação (em torno de 1500°C), sendo que a solubilidade de NiO é muito baixa ($< 1,5\text{mol}\%$).^{17,37}

Figura 4 – Difratomogramas de Raios X do suporte e dos catalisadores promovidos com Rh pelo método *Pechini*.

Figura 5 – Difratomogramas de Raios X do suporte e dos catalisadores promovidos com Rh pelo método de impregnação.

Figura 6 - Difrátogramas de Raios X do suporte e dos catalisadores promovidos com Ru pelo método Pechini.

Para a identificação das fases cristalinas referentes aos metais promotores Rh e Ru, os difratogramas dos catalisadores promovidos (3%) foram comparados aos difratogramas das espécies YSZ, NiO e Rh₂O₃ e RuO₂, conforme ilustrado nas Figuras 7 e 8. Na Figura 7 não foram detectados picos referentes à fase romboédrica do Rh₂O₃ (PDF 41-541) para a amostra 3%Rh / 40% Ni/YSZ. Porém, na Figura 8, picos da fase tetragonal do RuO₂ $\theta = 28,3^\circ$; $35,4^\circ$; $40,3^\circ$; $54,6^\circ$ e $59,6^\circ$ (PDF 40-1290) são observados na amostra 3%Ru / 40%Ni/YSZ. Estes resultados sugerem que o óxido de ródio pode ser amorfo, ou que a fase cristalina esteja em quantidade inferior ao limite de detecção da técnica.

Figura 7 – Difratomogramas das espécies YSZ, NiO e Rh₂O₃ e da amostra 3% Rh / 40%Ni/YSZ (P) (região cinza).

Figura 8 - Difratomogramas das espécies YSZ, NiO e RuO₂. A região escura compreende o difratograma da amostra 3% Ru / 40%Ni/YSZ (P).

Os difratogramas obtidos para o suporte e para os catalisadores promovidos após as reações catalíticas a 700 °C por 6 horas são apresentados nas Figuras 9, 10 e 11. Foi observado que o suporte (YSZ) permaneceu na fase cúbica, com picos característicos em $2\theta = 30,2^\circ$; $34,7^\circ$; $50,2^\circ$; $59,9^\circ$ e $62,7^\circ$ (PDF 30-1468). Entretanto, surgiu um pico localizado em $2\theta = 26,3^\circ$, atribuído à fase hexagonal do carbono grafite. Ao invés do óxido de níquel, foi detectada a fase cúbica do níquel metálico (fase ativa), com picos característicos em $2\theta = 44,6^\circ$; $52,05^\circ$; $76,53^\circ$; $93,1^\circ$ e $98,5^\circ$ (PDF 4-850). É importante destacar que não foram detectadas fases cristalinas referentes a Rh ou a Ru metálicos, como também não há indícios da formação das ligas Rh-Ni e Ru-Ni, que pode ser devido aos baixos teores dos metais promotores incorporados aos catalisadores.

Figura 9 – Difratogramas de Raios X do suporte e dos catalisadores promovidos com Rh pelo método *Pechini*, após os testes catalíticos a 700 °C por 6 horas.

Figura 10 – Difratomogramas de Raios X do suporte e dos catalisadores promovidos com Rh pelo método de impregnação, após os testes catalíticos a 700 °C por 6 horas.

Figura 11 – Difratomogramas de Raios X do suporte e dos catalisadores promovidos com Ru pelo método de Pechini, após os testes catalíticos a 700 °C por 6 horas.

A partir dos valores de largura de pico à meia-altura foi possível determinar os tamanhos de cristalito para cada amostra, pela equação de Scherrer³⁸. Foram determinados os tamanhos de cristalito do suporte e dos catalisadores antes e depois dos ensaios catalíticos (Tabelas 3 e 4, respectivamente). Observa-se que os tamanhos de cristalito da fase cúbica de NiO são aproximadamente três vezes maiores que os da fase cúbica de YSZ. Também foi observado que os catalisadores promovidos com Ru apresentaram tamanhos de cristalito do NiO e do Ni⁰ ligeiramente maiores que os catalisadores promovidos com Rh.

Tabela 3 – Tamanho de cristalitos calculados para os pós do suporte e dos catalisadores após o processo de calcinação a 800 °C por 2 horas.

Catalisador	D (nm)	
	YSZ	NiO
YSZ	9,8	-
40%Ni-YSZ	8,8	24,8
0,5% Rh/40%Ni-YSZ (P)	7,9	25,5
1,0% Rh/40%Ni-YSZ (P)	7,7	25,5
3,0% Rh/40%Ni-YSZ (P)	5,8	24,2
0,5% Rh/40%Ni-YSZ (I)	8,9	27,9
1,0% Rh/40%Ni-YSZ (I)	9,5	28,0
3,0% Rh/40%Ni-YSZ (I)	10,7	26,5
0,5% Ru/40%Ni-YSZ (P)	7,9	25,1
1,0% Ru/40%Ni-YSZ (P)	8,0	30,7
3,0% Ru/40%Ni-YSZ (P)	7,1	30,0

Tabela 4 – Tamanho de cristalitos calculados para o suporte e catalisadores, após os testes catalíticos a 700 °C por 6 horas.

Catalisador	D (nm)	
	YSZ	Ni ⁰
YSZ	11,2	-
40%Ni-YSZ	9,5	34,7
0,5% Rh/40%Ni-YSZ (P)	8,9	33,8
1,0% Rh/40%Ni-YSZ (P)	10,3	34,1
3,0% Rh/40%Ni-YSZ (P)	9,1	34,7
0,5% Rh/40%Ni-YSZ (I)	13,8	40,8
1,0% Rh/40%Ni-YSZ (I)	9,4	39,9
3,0% Rh/40%Ni-YSZ (I)	10,0	33,2
0,5% Ru/40%Ni-YSZ (P)	8,3	42,5
1,0% Ru/40%Ni-YSZ (P)	8,7	45,6
3,0% Ru/40%Ni-YSZ (P)	7,7	41,7

4.1.3 Redução a Temperatura Programada (RTP-H₂)

Nas Figuras 12 e 13 são apresentados os perfis de RTP-H₂ do suporte e dos catalisadores promovidos com Rh. É possível observar que o suporte apresentou um pequeno pico de redução em aproximadamente 824 °C, atribuído ao consumo de hidrogênio pelos íons oxigênio na superfície, localizados próximos às vacâncias de oxigênio, responsáveis pela ativação da molécula de hidrogênio.³⁰ Há também um pico de redução em 385 °C atribuído à redução de NiO, fracamente interagido com o suporte YSZ.¹⁷ Nos perfis de redução dos catalisadores nota-se uma diminuição da temperatura máxima de redução do NiO com o aumento do teor metálico de Rh. Este fato é devido ao efeito *spillover* do hidrogênio provocado pela adição de metais nobres, que facilitam a ativação da molécula de H₂ para a redução de outros óxidos metálicos.²⁹ Também são observados pequenos picos em 148 °C e 169 °C, atribuídos à redução de Rh₂O₃.²⁹ No método de impregnação, a temperatura de redução do Rh₂O₃ foi maior, o que sugere uma maior interação do Rh₂O₃ com o suporte.

Figura 12 – Perfis de RTP-H₂ do suporte dos catalisadores promovidos com Rh pelo método *Pechini*.

Figura 13 – Perfis de RTP-H₂ do suporte dos catalisadores promovidos com Rh pelo método de impregnação.

A seguir são apresentados os perfis de RTP-H₂ do suporte e dos catalisadores promovidos com Ru pelo método *Pechini* (Figura 14). É possível

observar a diminuição da temperatura máxima de redução do NiO com o aumento do teor metálico de Ru, devido ao efeito *spillover* do hidrogênio, facilitando a redução do NiO.³² Observa-se apenas um pico de redução localizado em 149 °C, atribuído à redução de RuO₂.^{32,39} Tal fato sugere que o RuO₂ reduziu diretamente para Ru⁰, sem formar estados de valência intermediários (Ru³⁺ e Ru²⁺).³⁹

Figura 14 – Perfis de RTP-H₂ do suporte dos catalisadores promovidos com Ru pelo método *Pechini*.

4.1.4 Fisissorção de Nitrogênio

Foi realizada a fisissorção de nitrogênio dos catalisadores 40%Ni-YSZ e 3,0% Rh/40%Ni-YSZ (P), para verificar se há alteração na área superficial com a adição do metal promotor (Tabela 5). É possível observar que houve um pequeno aumento da área superficial com a adição de Rh, assim como na porosidade e no volume total de poros.

Tabela 5 – Valores de área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), volume total de poros ($10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{g}^{-1}$) e porosidade (%) para os catalisadores 40%Ni-YSZ e 3,0% Rh/40%Ni-YSZ (P) calcinados a 800 °C por 2 horas (amostras oxidadas).

Catalisador	Área Superficial (S_{BET}) ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume total de poros (V_{tp}) ($10^{-3} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$)	Porosidade (P) (%)
40%Ni-YSZ	15	8	5
3,0% Rh/40%Ni-YSZ (P)	19	10	6

A porosidade (P) foi obtida da Equação 3.⁴⁰

$$\% P = \left[\frac{V_{\text{tp}}}{V_{\text{tp}} + 1/\rho_t} \right] \cdot 100 \quad (\text{Equação 3})$$

onde ρ_t é a densidade teórica do catalisador ($6,30 \text{ g cm}^{-3}$) calculada através das densidades das fases YSZ e NiO, presentes nas fichas cristalográficas (PDF 30-1468) e (PDF 47-1049), respectivamente.

4.2 Ensaios Catalíticos

4.2.1 Análise dos produtos gasosos

Na Figuras 15 e 16 são apresentados os ensaios catalíticos realizados a 700 °C para o suporte e para os catalisadores promovidos com Rh pelos métodos *Pechini* (P) e de impregnação (I), respectivamente. É possível observar que tanto o suporte quanto os catalisadores apresentaram estado estacionário em relação à atividade catalítica ao longo das 6 horas de reação, não sofrendo desativação. O suporte apresentou uma baixa seletividade para hidrogênio comparado aos

catalisadores. Não foram observadas alterações significativas na atividade catalítica dos catalisadores com a mudança do método de adição de ródio. Nota-se também que o aumento do teor de ródio não representou alterações significativas nas seletividades dos catalisadores para hidrogênio, quanto para os demais produtos gasosos.

Na tabela 6 são apresentados os valores médios de seletividade (razão entre o número de mols de produto formado por mol de etanol convertido). Estes valores médios de seletividade foram obtidos a partir de uma média aritmética das seletividades determinadas a cada 15 minutos de reação, para cada produto gasoso. São apresentados também, os valores para a conversão de etanol (razão percentual entre o volume de etanol remanescente no término da reação e o volume de etanol alimentado durante as 6 horas de reação). A distribuição dos produtos reacionais, apresentada na Tabela 6, sugere elevadas seletividades para hidrogênio e monóxido de carbono, evidenciando o favorecimento da reação 3. A razão entre as seletividades para H_2 e CO sofreu uma ligeira diminuição com o aumento do teor de Rh, tanto para os catalisadores promovidos pelo método *Pechini*, quanto para os catalisadores promovidos pelo método de impregnação.

Tabela 6 – Conversão do etanol (%), seletividades médias (razão entre o número de mols de produto formado por mol de etanol convertido) e razão entre as seletividades de H_2 e CO para o suporte, catalisador não promovido e catalisadores promovidos com Rh pelos métodos *Pechini* (P) e de impregnação (I), respectivamente, para a RVE a 700 °C.

Catalisador	C_{EtOH} (%)	H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	H_2/CO
YSZ	96,1	2,28	0,29	0,89	0,40	0,04	2,56
40%Ni-YSZ	95,5	3,45	0,06	1,00	0,64	0,04	3,45
0,5% Rh/40%Ni-YSZ (P)	98,8	3,30	0,14	0,94	0,65	0,02	3,51
1,0% Rh/40%Ni-YSZ (P)	98,6	3,45	0,11	0,99	0,67	0,00	3,48
3,0% Rh/40%Ni-YSZ (P)	98,9	3,57	0,13	1,15	0,40	0,01	3,10
0,5% Rh/40%Ni-YSZ (I)	99,3	3,31	0,17	0,82	0,86	0,01	4,04
1,0% Rh/40%Ni-YSZ (I)	99,4	3,18	0,05	0,81	0,48	0,00	3,93
3,0% Rh/40%Ni-YSZ (I)	98,6	3,38	0,14	1,02	0,74	0,00	3,31

Figura 15 – Ensaios catalíticos de Reforma a Vapor de Etanol a 700 °C: **(a)** suporte YSZ; **(b)** 40% Ni/YSZ; **(c)** 0,5% Rh / 40%Ni/YSZ (P); **(d)** 1,0% Rh / 40%Ni/YSZ (P) e **(e)** 3,0% Rh / 40%Ni/YSZ (P).

Figura 16 – Ensaios catalíticos de Reforma a Vapor de Etanol a 700 °C: **(a)** suporte YSZ; **(b)** 40% Ni/YSZ; **(c)** 0,5% Rh / 40%Ni/YSZ (I); **(d)** 1,0% Rh / 40%Ni/YSZ (I) e **(e)** 3,0% Rh / 40%Ni/YSZ (I).

A alta seletividade dos catalisadores e do suporte para monóxido de carbono, comparada à baixa seletividade dos mesmos para dióxido de carbono, indica que a alta temperatura de reação favorece a produção de monóxido de carbono, pelo inverso da reação 4 (reação *shift*), já que esta reação em seu sentido direto é exotérmica e pouco favorável a 700 °C. Além disso, os resultados obtidos mostram baixas seletividades dos catalisadores para o metano, visto que a formação deste produto reacional (reação 6) é altamente exotérmica e energeticamente desfavorável. Porém, as reações de reforma do metano com água (reações 8 e 9) são termodinamicamente favorecidas em temperaturas superiores a 700 °C. As baixas seletividades para eteno tanto no suporte quanto nos catalisadores podem ser justificadas pelo caráter básico do suporte YSZ.³⁰

Na Figura 17 são apresentados os ensaios catalíticos de RVE realizados a 700 °C para o suporte e para os catalisadores promovidos com Ru pelo método *Pechini* (P). Como pode ser observado, a adição de Ru não provocou mudanças significativas nas seletividades dos catalisadores para hidrogênio, assim como para os demais produtos gasosos. As tendências de seletividade dos produtos gasosos observados para os catalisadores promovidos com rutênio foram semelhantes àsquelas observadas para os catalisadores promovidos com ródio. De acordo com a Tabela 7, os catalisadores promovidos com Ru também apresentaram elevados valores de seletividade para hidrogênio e monóxido de carbono, devido ao favorecimento da reação 3. O aumento do teor de Ru não alterou significativamente a razão H₂/CO.

Tabela 7 – Conversão do etanol (%), seletividades médias (razão entre o número de mols de produto formado por mol de etanol convertido) e razão entre as seletividades de H₂ e CO para o suporte, catalisador não promovido e catalisadores promovidos com Ru pelo método *Pechini* (P), para a RVE a 700 °C.

Catalisador	C _{EtOH} (%)	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	H ₂ /CO
YSZ	96,1	2,28	0,29	0,89	0,40	0,04	2,56
40%Ni-YSZ	95,5	3,45	0,06	1,00	0,64	0,04	3,45
0,5% Ru/40%Ni-YSZ (P)	99,6	2,74	0,18	0,88	0,51	0,01	3,11
1,0% Ru/40%Ni-YSZ (P)	100	3,47	0,09	1,08	0,66	0,01	3,21
3,0% Ru/40%Ni-YSZ (P)	100	3,47	0,04	1,09	0,60	0,00	3,18

Figura 17 - Ensaios catalíticos de Reforma a Vapor de Etanol a 700 °C: **(a)** suporte YSZ; **(b)** 40%Ni/YSZ; **(c)** 0,5% Ru / 40%Ni/YSZ (P); **(d)** 1,0% Ru / 40%Ni/YSZ (P) e **(e)** 3,0% Ru / 40%Ni/YSZ (P).

Os ensaios catalíticos de RVE realizados a 900 °C estão apresentados na Figura 18. Para a realização dos testes catalíticos nesta temperatura, foram selecionadas as amostras YSZ, 40%Ni-YSZ, 3,0% Rh / 40%Ni-YSZ (P) e 3,0% Ru / 40%Ni-YSZ (P), devido às maiores seletividades para hidrogênio. Pode-se observar que não houve a desativação dos catalisadores com o aumento da temperatura de reação. Se comparado com o teste catalítico a 700 °C, o suporte apresentou uma pequena diminuição na seletividade para hidrogênio. Ocorreu, também, um aumento nas seletividades do suporte e dos catalisadores para monóxido de carbono e uma diminuição nas seletividades para dióxido de carbono. Isto porque a Reação 4 (reação *shift*) é desfavorecida com o aumento da temperatura, o que justifica a diminuição na razão H₂/CO observada na Tabela 8.

Tabela 8 – Conversão do etanol (%), seletividades médias (razão entre o número de mols de produto formado por mol de etanol convertido) e razão entre as seletividades de H₂ e CO para o suporte, catalisador não promovido e catalisadores promovidos com 3% Rh e 3% Ru pelo método *Pechini* (P), para a RVE a 900 °C.

Catalisador	C _{EtOH} (%)	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	H ₂ /CO
YSZ	98,9	3,39	0,00	1,34	0,39	0,00	2,53
40%Ni-YSZ	98,6	3,70	0,00	1,50	0,29	0,00	2,47
3,0% Rh/40%Ni-YSZ (P)	100	3,46	0,00	1,36	0,41	0,00	2,54
3,0% Ru/40%Ni-YSZ (P)	100	3,39	0,00	1,34	0,39	0,00	2,53

De maneira geral, todos os catalisadores apresentaram elevadas seletividades para H₂ e CO e baixas seletividades para CH₄ e C₂H₄ quando comparadas com as seletividades de catalisadores convencionais, formados por níquel ou cobalto suportados sobre céria e alumina.^{10,22}

Figura 18 - Ensaios catalíticos de Reforma a Vapor de Etanol a 900 °C: **(a)** suporte YSZ; **(b)** 40%Ni/YSZ; **(c)** 3,0% Rh / 40%Ni/YSZ (P); **(d)** 3,0% Ru / 40%Ni/YSZ (P).

4.2.2. Análise dos produtos líquidos

Os rendimentos dos produtos líquidos após a RVE a 700 °C são apresentados na Figura 19. Foram analisados: acetaldeído, ácido acético, formaldeído e ácido fórmico. Os baixos valores de rendimento (mol produzido/mol de etanol alimentado) indicam que os catalisadores apresentaram maiores seletividades para os produtos gasosos, devido à elevada temperatura da reação. Não foram observadas tendências na distribuição de produtos líquidos com a adição de promotores. De maneira geral, o acetaldeído foi o produto líquido majoritário, proveniente da desidrogenação do etanol (Reação 10). O formaldeído apresentou concentrações maiores que o ácido acético, indicando que os catalisadores favorecem rotas reacionais com a ruptura da ligação C-C.

Na Figura 20 são apresentados os rendimentos dos produtos líquidos após a RVE a 900 °C. Comparando com os resultados a 700 °C, foi observada uma diminuição na seletividade para o acetaldeído. Para os catalisadores modificados com Rh e Ru, houve um aumento significativo na seletividade para formaldeído. O aumento da temperatura de reação favorece a conversão de acetaldeído em produtos gasosos⁴¹, e a seletividade para formaldeído está de acordo com a habilidade destes metais na quebra da ligação C-C.⁴²

Figura 19 – Produtos líquidos obtidos após as reações catalíticas a 700 °C.

Figura 20 – Produtos líquidos obtidos após as reações catalíticas a 900 °C.

Na Figura 21 são apresentados mecanismos de reação envolvendo a desidrogenação do etanol. A reação de desidrogenação do etanol é endotérmica e energeticamente favorável a altas temperaturas. O acetaldeído formado pode reagir com vapor de água, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono ou, ainda, se decompor em monóxido de carbono e metano. Assim, as altas seletividades dos catalisadores para monóxido de carbono e hidrogênio sugerem a reforma a vapor do acetaldeído.

Figura 21 – Mecanismos de reação propostos para a RVE.⁴¹

Fonte: CHEN, L. C.; LIN, S. D. The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: Effect of Cu/Ni ratio, 2011, p.645.

4.3. Estudo da formação de coque

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 22 são apresentadas as micrografias da superfície das amostras 40%Ni/YSZ e 3%Rh / 40% Ni/YSZ, após os testes catalíticos realizados a 700 °C. É possível observar que houve a deposição de filamentos de carbono do tipo vermicular⁴³ (formato filamentoso irregular) sobre a superfície dos catalisadores. Estes filamentos apresentam diferentes diâmetros e uma distribuição não uniforme sobre a superfície do catalisador. De acordo Marinsek ⁴³, a aparência e as dimensões dos filamentos de carbono são dependentes das características morfológicas das partículas de níquel metálico, visto que o diâmetro dos filamentos aumenta com o tamanho de cristalito do níquel. A temperatura de deposição também é um fator decisivo no tipo de estrutura do carbono formado. Altas temperaturas de deposição favorecem a formação de filamentos com diâmetros maiores, enquanto que temperaturas menores resultam em filamentos mais uniformes, com diâmetros menores.⁴³ A formação de carbono filamentoso sobre a superfície dos catalisadores não resultou em desativação para a RVE (Figuras 15, 16 e 17). Segundo Ahmed e colaboradores⁴⁴, a estabilidade do catalisador é influenciada principalmente pela quantidade de fase ativa e respectivo tamanho de cristalito. Na decomposição de metano, os catalisadores de níquel promovem a deposição de carbono tanto do tipo filamentoso como o do tipo grafite, com partículas de níquel no topo destas estruturas. Ademais, é possível que a deposição com morfologia filamentosa não resulte em bloqueio significativo dos sítios ativos de Ni, Rh-Ni ou Ru-Ni, o que leva à alta estabilidade catalítica observada nas Figuras 15, 16, 17 e 18.

Figura 22 – Micrografias das superfícies dos catalisadores 40%Ni-YSZ e 3% Rh/40% Ni/YSZ (P) após a RVE a 700 °C: **(a)** magnificação: 50000 X; **(b)** magnificação: 50000 X; **(c)** magnificação: 50000 X.

4.3.2. Análise Elementar

Na Tabela 9 são apresentados as quantidades relativas de carbono nos catalisadores após a RVE a 700 °C. A adição de ambos os metais promotores resultou em uma diminuição significativa na formação de coque, quando comparado ao catalisador não promovido, sendo atingido o objetivo principal deste trabalho. A deposição de coque diminuiu progressivamente com o teor de Rh, contudo sofreu um aumento gradativo com o aumento do teor de Ru.

Tabela 9 – Quantidade relativa de coque formado nos testes catalíticos de RVE a 700 °C, após 6 horas de reação.

Catalisador	Coque (gC. g _{cat} ⁻¹)
YSZ	0,37
40%Ni/YSZ	0,86
0,5% Rh / 40%Ni/YSZ (P)	0,51
1,0% Rh / 40%Ni/YSZ (P)	0,36
3,0% Rh / 40%Ni/YSZ (P)	0,21
0,5% Rh / 40%Ni/YSZ (I)	1,04
1,0% Rh / 40%Ni/YSZ (I)	0,74
3,0% Rh / 40%Ni/YSZ (I)	0,76
0,5% Ru / 40%Ni/YSZ (P)	0,40
1,0% Ru / 40%Ni/YSZ (P)	0,58
3,0% Ru / 40%Ni/YSZ (P)	0,61

A Tabela 10 apresenta as quantidades relativas de carbono nos catalisadores após a RVE a 900 °C. O aumento da temperatura de reação resultou em uma diminuição brusca na quantidade de coque depositada. Ao analisar as seletividades para os produtos gasosos na reação de RVE a 900 °C, pode-se observar as diminuições nas seletividades para CH₄ e CO₂, enquanto que a seletividade para CO aumenta. Tais resultados sugerem que o aumento da temperatura de reação favoreceu a reação de reforma seca do metano (Reação 9).³ O consumo de metano

pela Reação 9 aliado à menor formação de coque indicam que a possível via de formação de carbono é a decomposição do metano.

Tabela 10 - Quantidade relativa de coque formado nos testes catalíticos de RVE a 900 °C, após 6 horas de reação.

Catalisador	Coque (gC. g _{cat} ⁻¹)
YSZ	0,16.10 ⁻³
40%Ni/YSZ	0,10.10 ⁻³
3,0% Rh / 40%Ni/YSZ (P)	0,76.10 ⁻³
3,0% Ru / 40%Ni/YSZ (P)	46,5.10 ⁻³

5. CONCLUSÕES

- A incorporação de Rh ou Ru no catalisador de Ni/YSZ não resultou em mudanças significativas na estrutura e atividade dos catalisadores. No entanto, os perfis de RTP-H₂ mostraram que a adição dos metais nobres diminuiu a temperatura de redução do NiO, devido ao efeito *spillover* do hidrogênio, facilitando a redução deste óxido;
- As atividades catalíticas não foram significativamente alteradas com a adição de Rh ou Ru em relação à atividade do catalisador de Ni/YSZ. Por outro lado, os catalisadores apresentaram elevadas seletividades para H₂ e CO e baixas seletividades para CH₄ e C₂H₄;
- O aumento da temperatura de reação de 700 °C para 900 °C resultou no favorecimento da reação de reforma seca do CH₄, observado através da diminuição na seletividade dos catalisadores para este produto. Tal diminuição aliada à menor formação de coque sugerem que a decomposição de metano seja a principal via de formação de coque;
- O estudo por microscopia eletrônica de varredura, após os testes catalíticos, evidenciaram a formação de carbono filamentosso vermicular. A adição de ambos os promotores resultou em uma diminuição na quantidade de coque formado, porém, esta tendência foi mais expressiva com a adição de Rh.

CAPÍTULO III

ESTUDO ELETROQUÍMICO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Células a combustível

Como mencionado anteriormente, células a combustível são dispositivos capazes de converter a energia química de certos combustíveis diretamente em energia elétrica e calor, com maior eficiência e menor emissão de poluentes que outros dispositivos.^{7,18,20} A estrutura básica de uma célula a combustível, também chamada de célula unitária, consiste em dois eletrodos (condutores eletrônicos) e um eletrólito (condutor iônico), conectados externamente por um circuito elétrico. Um dos eletrodos, o ânodo, é exposto a um combustível (hidrogênio, metanol, etanol ou gás natural) e o outro, o cátodo, a um oxidante (ar ou oxigênio).^{7,8} Em células de H₂/O₂ que operam com eletrólito ácido, as reações eletroquímicas envolvidas podem ser representadas pelas Reações 21 e 22.

Portanto a reação global para uma célula a combustível pode ser descrita pela Reação 23.

As células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito e a temperatura de operação.^{7,45} A tabela 11 apresenta os principais tipos de células, os eletrólitos utilizados e as suas respectivas temperaturas de operação.

Tabela 11 – Características dos principais tipos de células a combustível.

Célula a combustível	Sigla em inglês	Eletrólito e transportador de carga	Temperatura de operação (°C)	Eficiência de conversão	Utilização
Alcalina	(AFC)	KOH (30-50%) (OH ⁻)	< 100	60%	Veículos, espaçonaves
Eletrólito polimérico	(PEFC) ou (PEMFC)*	Membrana de Nafion® (H ⁺)	60-120	35-60%	Veículos, dispositivos portáteis, cogeração de energia
Metanol direto	(DMFC)	Membrana de Nafion® (H ⁺)	60-120	20-30%	Veículos, dispositivos móveis
Ácido fosfórico	(PAFC)	H ₃ PO ₄ (H ⁺)	160-220	40%	Cogeração de energia
Carbonato fundido	(MCFC)	Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃ (CO ₃ ²⁻)	500-800	45-50%	Cogeração de energia e calor, aplicações estacionárias
Óxido sólido	(SOFC)	YSZ (O ²⁻)	500-1000	60-65%	Cogeração de energia e calor, aplicações estacionárias

* PEMFC (do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)

A utilização de células a combustível de óxido sólido (SOFCs) tem sido reportada em diversos trabalhos da literatura^{10,12,13,19,46}, visto que estes dispositivos apresentam algumas vantagens em relação aos outros tipos de célula a combustível, tais como: utilização de materiais relativamente baratos (não é necessário utilizar metais nobres como catalisador), baixa sensibilidade a impurezas, meio não corrosivo e elevado valor de eficiência de conversão. Além disso, estes dispositivos apresentam uma maior flexibilidade na escolha do combustível, podendo operar com hidrogênio, misturas de hidrogênio e monóxido de carbono obtidas da reforma externa de hidrocarbonetos ou, ainda, fazer o uso direto de hidrocarbonetos, com ou sem a reforma interna, diminuindo consideravelmente o custo e a complexidade do dispositivo.^{14,18}

A desvantagem na utilização das SOFCs está na alta temperatura de operação, necessária para se obter valores apreciáveis de condutividade iônica do eletrólito. Um outro problema surge quando hidrocarbonetos são utilizados como combustíveis, pois ocorre a formação de depósitos de carbono sobre a superfície do catalisador, levando à sua desativação e, conseqüentemente, perda da eficiência da célula.^{10,20,47}

1.2 Princípios básicos do funcionamento da SOFCs

Na Figura 23 é apresentado um esquema simplificado do funcionamento de uma SOFC. A célula unitária é constituída basicamente por dois eletrodos porosos (cátodo e ânodo), separados por um eletrólito cerâmico. O material que tem sido comumente utilizado como eletrólito é a zircônia estabilizada com ítria a 8% em mol (YSZ, *Yttrium Stabilized Zirconium*), que possui, além de condutividade iônica, alta resistência mecânica e boa compatibilidade química com os outros componentes da célula. Geralmente, o ânodo é composto por um *cermet* (metalocerâmica) de NiO/YSZ, onde o Ni atua como catalisador nas reações de reforma e eletrocatalisador nas reações de oxidação do combustível. O cátodo mais utilizado é a perovskita de LaMnO_3 dopada com Sr (LSM), que possui atividade catalítica para a Reação de Redução de Oxigênio (RRO).^{18,47,48}

Figura 23 – Diagrama esquemático do princípio de funcionamento de uma célula a combustível.

No cátodo, o oxigênio molecular é inicialmente reduzido a ânions oxigênio, utilizando elétrons externos à célula, descrita na Reação 24.²⁰

Impulsionados pela diferença de potencial químico do oxigênio entre os compartimentos do cátodo e do ânodo, os ânions O^{2-} migram através do eletrólito para o ânodo, onde ocorrerá a oxidação do combustível, de acordo com as reações 25, 26 e 27.²⁰

O potencial de uma célula a combustível corresponde à diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo. Nas condições de circuito aberto (OCP – *Open Circuit Potential*), em que a corrente é zero, é esperado que o potencial da célula seja equivalente ao potencial termodinâmico de equilíbrio. Porém, quando uma corrente elétrica circula pelo sistema, há a realização de trabalho e o potencial da célula desvia-se do potencial de equilíbrio. Esse desvio do potencial de equilíbrio é denominado sobrepotencial (perda por polarização) e está associado aos fenômenos apresentados na Figura 24.^{7,20} Desta forma, o potencial da célula se desvia do valor ideal e diminui com o aumento da corrente elétrica, de acordo com a Equação 4.

$$V = E^0 - IR - \eta_c - \eta_a \quad (\text{Equação 4})$$

Onde I é a corrente elétrica, R é a resistência da célula e η_c e η_a são os sobrepotenciais associados ao cátodo e ao ânodo, respectivamente.

Figura 24 – Potencial da célula versus densidade de corrente.

Fonte: SUN, C.; ULRICH, S. Recent anode advances in solid oxide fuel cell, 2007, p.249.

A polarização por ativação está relacionada às velocidades das reações eletroquímicas na superfície, enquanto que a polarização Ôhmica está associada às perdas que ocorrem em função da resistência ao fluxo de íons no eletrólito e ao fluxo de elétrons pelo circuito externo. Já a polarização por concentração está relacionada à diminuição da concentração das espécies eletroativas ao redor dos eletrodos, devido ao esgotamento por consumo.^{7,20}

Em células a combustível de alta temperatura, as perdas relacionadas à ativação são muito menos significativas, porque espera-se que os processos de difusão e condução sejam mais rápidos, devido à alta temperatura de operação. Portanto, a região de polarização por ativação é pouco expressiva. Por outro lado, as perdas por transporte de massa predominam, devido à expansão dos gases a altas temperaturas, o que diminui a concentração, resultando em um maior declínio da curva.²⁰ Para minimizar as perdas por transporte de massa, é fundamental que os eletrodos possuam uma estrutura porosa que permita a permeação dos gases, garantindo o acesso contínuo dos reagentes gasosos à região de fase tripla (TBP, *Three Phase Boundary*). Esta é a região de intersecção da fase gasosa, do condutor iônico (eletrólito) e do condutor metálico (ânodo ou cátodo), na qual ocorre as reações eletroquímicas (Figura 25).⁴⁸

Figura 25 – Diagrama esquemático da região de fase tripla em uma SOFC, utilizando um eletrólito condutor de íons oxigênio.

Fonte: FLORIO, D. Z.; VARELA, J. A.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILO, R. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos, 2007, p.1339.

Para um bom desempenho da célula, o eletrólito deve possuir uma espessura adequada e alta condutividade iônica, para evitar perdas por polarização Ôhmica. Além disso, os eletrodos devem ser bons condutores elétricos e iônicos, facilitando a percolação dos íons e elétrons e apresentar atividade catalítica para acelerar as etapas lentas das reações eletroquímicas, diminuindo o sobrepotencial.^{18,47} Uma curva de polarização pode ser corrigida de forma a se obter uma curva livre das contribuições dos componentes resistivos da célula. Esta curva é chamada curva de polarização com correção da queda ôhmica e fornece informações sobre a influência dos dois outros fenômenos (polarizações por ativação e concentração).⁴⁸

1.3 Configurações das SOFCs

As SOFCs podem ser classificadas de acordo com o seu formato, sendo os mais utilizados: o tubular e o planar. O formato tubular⁴⁹ (Figura 26) consiste em um tubo cerâmico do cátodo (LMS), fabricado por extrusão seguida de sinterização em altas temperaturas. O eletrólito e o ânodo são depositados sobre a superfície desse

tubo, através da técnica de deposição eletroquímica de vapor.^{8,18,50} As principais vantagens desta configuração são a estabilidade térmica por longos períodos de operação e a eliminação do uso de selantes. Porém, esta configuração gera menores densidades de potência ($0,25\text{-}0,30\text{ W cm}^{-2}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), se comparada à configuração planar que atinge densidades de potência superiores a 2 W cm^{-2} a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.^{8,48} Na configuração planar (Figura 27), os componentes da célula estão dispostos na forma plana (filmes) com interconectores em ambos os eletrodos. Esses dispositivos são responsáveis pela condução elétrica entre células unitárias e pela passagem do gás combustível e do ar, mantendo-os isolados um do outro.⁴⁷ Além de apresentar maiores densidades de potência, esta configuração possui uma grande variedade de técnicas convencionais para a deposição dos componentes da célula, diminuindo o custo e a complexidade do sistema. Em contrapartida, esta configuração enfrenta dificuldades relacionadas à compatibilidade térmica entre os componentes e ao processamento de camadas finas adjacentes que acarretam em problemas na durabilidade da célula. Os métodos de deposição mais utilizados atualmente são: moldagem em fitas (*tape casting*), aerografia (*spray coating*), serigrafia (*screen printing*), recobrimento por rotação (*spin coating*), dentre outras.^{8,10,13,14,21}

Quanto à espessura relativa das camadas, as células com configuração planar podem ser confeccionadas de três formas distintas, de acordo com a Figura 28.^{8,48} A configuração planar suportada sobre o eletrólito apresenta maior resistência elétrica, exigindo altas temperaturas de operação ($850\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) para um bom desempenho. Desta forma, a diminuição da resistência e da espessura do eletrólito são necessárias para a redução da temperatura de operação das SOFCs. Torna-se interessante também, suportar a célula sobre os eletrodos, especialmente sobre ânodos de Ni/YSZ, porque há um aumento da camada catalítica para a reforma de combustíveis.

Figura 26 – Configuração tubular para uma SOFC.

Fonte: Tubular SOFC. Disponível em: http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Tubular_sofc_de_edit.png Acesso em 17/07/2012.

Figura 27 – Configuração planar para uma SOFC.

Fonte: NASCIMENTO, Aurellis Carvalho. **Influência do tamanho de grão da zircônia estabilizada com ítria e das propriedades reológicas de barbotinas anódicas sobre as características microestruturais de filmes de ânodo usados em pilhas a combustível de óxido sólido**, 2007, p.20.

Figura 28 – Configuração planar para uma célula unitária suportada no eletrólito (a), no cátodo (b) e no ânodo (c).

Fonte: NASCIMENTO, Aurellis Carvalho. **Influência do tamanho de grão da zircônia estabilizada com ítria e das propriedades reológicas de barbotinas anódicas sobre as características microestruturais de filmes de ânodo usados em pilhas a combustível de óxido sólido**, 2007, p.28.

1.4 Ânodo

Além de fornecer os sítios ativos para as reações eletroquímicas de oxidação do combustível, o ânodo é responsável pela condução dos elétrons gerados na região de interface ânodo/eletrólito para os interconectores. Desta forma, o desempenho de uma SOFC é fortemente dependente da estrutura e do método de fabricação deste eletrodo. No contexto da utilização direta de hidrocarbonetos como combustíveis em SOFCs, é ideal que os materiais anódicos possuam as seguintes propriedades:

- ✓ Elevada condutividade (elétrica e iônica);
- ✓ Alta atividade eletrocatalítica;
- ✓ Estabilidade em atmosfera redutora;
- ✓ Espessura adequada para diminuir perdas por transporte de massa;
- ✓ Alta porosidade para exibir uma alta área superficial;
- ✓ Coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da célula;
- ✓ Alta atividade catalítica nas reações de reforma interna de combustíveis.

Trabalhos da literatura reportam uma grande variedade de materiais cerâmicos empregados na fabricação de ânodos para SOFCs. Óxidos de níquel^{10,19}, cobalto¹¹, ferro¹², titânio¹³, cério¹⁴, lantânio¹⁴ e metais nobres^{15,16} estão entre os mais utilizados. O ânodo produzido a partir do *cermet* NiO/YSZ é o mais amplamente utilizado,^{14,15,4313,20,21} visto que o Ni fornece a condutividade eletrônica e a atividade catalítica necessárias tanto para a oxidação direta quanto para a reforma a vapor de combustíveis. A presença de YSZ garante a condutividade iônica necessária na região do ânodo e age como um suporte estrutural (uma matriz) para as partículas de Ni, inibindo os fenômenos de coalescência e agregação deste metal.^{20,21}

Pelo fato de NiO e YSZ serem imiscíveis a altas temperaturas, torna-se possível a preparação compósito NiO/YSZ por métodos convencionais, seguidos do processo de redução com H₂, para a formação de Ni/YSZ. O desempenho do ânodo de Ni/YSZ é dependente da quantidade de níquel e sua microestrutura (Figura 29). A quantidade de Ni deve ser superior a 30 % (v/v) para se atingir o limite de percolação para a condutividade eletrônica.²⁰ Os fatores responsáveis pela microestrutura do ânodo incluem o tamanho relativo dos cristalitos e a distribuição das partículas de Ni e YSZ. Na região de fase tripla (TPB), o suporte, o catalisador e o combustível interagem entre si, possibilitando a ocorrência de reações de oxidação do combustível.⁴⁷ As desvantagens deste material são: pouca estabilidade redox, baixa tolerância a enxofre, formação de depósitos ricos em carbono (quando hidrocarbonetos são utilizados como combustível) e a tendência de sinterização do Ni após prolongados períodos de operação da célula.

A formação de depósitos de carbono pode ser minimizada pela adição de um segundo metal. A dopagem de Ni/YSZ com CuO₂ promove a diminuição na formação de carbono, porém o baixo ponto de fusão deste óxido aliado à baixa atividade catalítica para a reação de oxidação do combustível comprometem sua aplicação em ânodos de SOFCs. Uma opção bastante viável é a inserção de metais nobres ao *cermet* de Ni/YSZ.^{15,18} Takeguchi et. al. observaram uma diminuição na formação dos depósitos de carbono nos *cermets* de Ni/YSZ promovidos com Ru, Pd e Pt quando comparados ao *cermet* não promovido.¹⁵

Figura 29 – Região da fase tripla do ânodo Ni/YSZ

Fonte: SUN, C.; ULRICH, S. Recent anode advances in solid oxide fuel cell, 2007, p.249.

2 OBJETIVOS

O foco principal dessa etapa do trabalho foi correlacionar a composição com a atividade eletroquímica dos eletrocatalisadores (efeito da adição de promotores) como ânodos em uma SOFC, sendo os objetivos sumarizados a seguir:

- Preparação de ânodos à base dos eletrocatalisadores 40%Ni/YSZ, 3%Rh/40%Ni/YSZ (P) e 3%Ru/40%Ni/YSZ (P);
- Confeção da célula unitária e posterior caracterização estrutural dos eletrodos por Microscopia Eletrônica de Varredura
- Avaliação do desempenho eletrocatalítico dos ânodos em SOFCs a 700°C e a 900 °C, operando com hidrogênio e uma mistura etanol/água razão molar (3:1)

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação da célula unitária

3.1.1 Preparação do eletrólito

Neste trabalho, foi utilizado como eletrólito um disco de YSZ (ZrO_2 .8%mol Y_2O_3) (*Nisshin*), com 13 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Previamente, cada disco de eletrólito foi lavado com água destilada e seco a 130 °C em estufa e, posteriormente, revestido por uma intercamada de YSZ (em ambos os lados), com o objetivo de aumentar a rugosidade da superfície, proporcionando uma melhor aderência para a deposição dos materiais de eletrodo.

3.1.2 Preparação da intercamada de YSZ

Para a preparação da intercamada foi sintetizada uma pasta de YSZ. Inicialmente, foram adicionados 10,6 mg do ligante polimetilmetacrilato (PMMA) (*Sigma-Aldrich*®) a 317 mg do plastificante Decoflux WB-41 (*Zschimmer & Schwarz*, 25-35%) contidos em um béquer. A mistura foi sonicada em uma lavadora ultrassônica *UNIQUE* por 30 minutos para formar uma suspensão estável do PMMA. Em seguida, foram adicionados 646 mg de ZrO_2 .8%mol Y_2O_3 (*Pi-Kem*, 99,6%) e a esta mistura. A mistura final foi homogeneizada e novamente sonicada por mais duas horas. Na Figura 30 é apresentado um fluxograma que descreve o processo.

A intercamada de YSZ foi depositada sobre as duas faces do eletrólito de YSZ, utilizando a técnica de *screen printing*.^{14,51} Foi utilizada uma tela de nylon de 200 fios cm^{-1} (~513 mesh), revestida por uma fina película de resina, exceto nos círculos que eram utilizados para se aplicar a pasta de YSZ (círculos de 0,9 cm de diâmetro). A camada de pasta foi depositada a temperatura ambiente, sendo a área de recobrimento de 0,64 cm^2 . As pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico para a densificação do material, em um forno *EDG* modelo *F1700-I*. As temperaturas, as rampas de aquecimento, assim como os tempos de permanência são apresentados na Figura 31.

Figura 30 – Fluxograma de preparação da intercamada de YSZ.

Figura 31 - Tratamento térmico utilizado para a densificação da intercamada de YSZ.

3.1.3 Preparação do ânodo

Foram preparadas pastas precursoras dos filmes anódicos apenas para os catalisadores 40%Ni/YSZ e 3%Rh/40%Ni/YSZ, devido à volatilização do Ru com o tratamento térmico de densificação dos filmes (Item 4.1). Para a preparação dessas pastas foi utilizado o método proposto por Nascimento e colaboradores.²¹ Inicialmente, 20,5 mg de polimetilmetacrilato (PMMA) (*Sigma-Aldrich*®) foram adicionados a 188 µL de etilenoglicol (*Sigma-Aldrich*, 99%) contidos em um béquer. Em seguida, a mistura foi sonicada no ultrassom por 10 minutos para a formação de

uma suspensão estável de PMMA. Foram adicionados a essa mistura, 66 mg do dispersante ácido eicosapentanóico (*Sigma-Aldrich*®, P.A) e 18,9 mg do surfactante Triton X-100 (*Sigma-Aldrich*®, P.A), sendo o sistema novamente submetido ao banho de ultrassom por mais 1 hora. O catalisador foi peneirado através de uma malha de 200 fios cm^{-1} (~ 513 mesh) e adicionado à mistura. Para que a pasta adquirisse uma consistência viscosa para a deposição do filme anódico, foram adicionados 567 μL de etilenoglicol (*Sigma-Aldrich*, 99%). A mistura final foi então submetida à agitação.

Para a deposição da pasta utilizou-se a técnica de *screen printing* através de uma tela de nylon de 90 fios cm^{-1} (~ 230 mesh) com círculos de 0,7 cm de diâmetro (área geométrica de 0,38 cm^2). Foram depositadas duas camadas da pasta anódica sobre a intercamada de YSZ (previamente calcinada). Após a aplicação do filme anódico, os discos de eletrólito foram submetidos a duas etapas de tratamento térmico. A primeira etapa (Figura 32) foi realizada em um forno *EDG* modelo *EDGCON 3P*, com o objetivo de se eliminar gradualmente o solvente. A segunda etapa do tratamento térmico (Figura 33) foi realizada em um forno *EDG* modelo *F1700-I*. O objetivo desta etapa foi promover a densificação do filme anódico sobre a intercamada de YSZ.

Figura 32 – Primeira etapa do tratamento térmico do filme anódico depositado sobre o eletrólito YSZ.

Figura 33 – Segunda etapa do tratamento térmico do filme anódico depositado sobre o eletrólito YSZ.

3.1.4 Preparação do cátodo

Um cátodo de platina foi depositado sobre a intercamada de YSZ, na face oposta ao ânodo. Primeiramente, foi preparada uma pasta concentrada de platina (*Tanaka Kikimzoku Internacional*) na qual foi adicionada uma solução dispersante de α -terpineol (*Merck*, 98%) sob agitação, até a homogeneização.⁵⁰ Para a deposição do cátodo também foi utilizada a técnica *screen printing*, sendo empregados os mesmos parâmetros de deposição utilizados na confecção do ânodo. Foi feita a aplicação da pasta de platina em um círculo de 0,7 cm de diâmetro (área geométrica de 0,38 cm²), sobre a intercamada de YSZ. O eletrodo da platina foi tratado termicamente a 930 °C por 1 hora em um forno *EDG* modelo *EDGCON 3P*, com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. A configuração final da célula unitária é apresentada na Figura 34.

Figura 34 – Esquema ilustrativo da célula unitária após a deposição da intercamada de YSZ, do ânodo de Ni/YSZ ou 3%Rh/Ni/YSZ e do cátodo de Pt.

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Energia dispersiva de raios X (EDX)

A Energia Dispersiva de Raios X foi utilizada para a quantificação dos metais promotores após um tratamento térmico a 1150 °C. O objetivo foi identificar a ocorrência de sublimação desses metais durante o processo de densificação do ânodo. Inicialmente, os catalisadores 3%Rh/40%Ni/YSZ(P) e 3%Ru/40%Ni/YSZ(P) foram submetidos a um tratamento térmico a 1150 °C por 2 horas em um forno *EDG* modelo *F1700-I*. Estas amostras, na forma de pó, foram então pastilhadas e posteriormente analisadas em um equipamento *EDX LINK ANAYTICAL (Isis System Series 200)* com detector de *Sili Pentafet*, janela ultrafina *ATW II* de resolução de 133 eV a 5900 eV, acoplado a um Microscópio Eletrônico *ZEISS LEO 440 (Cambridge, England)* com detector *OXFORD*. Utilizou-se padrão de cobalto para calibração, feixe de elétrons acelerados a 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82 A e *I probe* de 950 pA. Os valores de composição para os metais promotores (Rh e Ru) foram obtidos a partir da média aritmética de 3 regiões distintas e aleatórias de cada amostra.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo morfológico dos filmes anódicos foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando um microscópio *ZEISS LEO 440* modelo *7060*, com detector *OXFORD*, operando com feixe de elétrons acelerados a 20 kV. As amostras foram previamente recobertas com 20 nm de ouro em um metalizador *Coating System BAL-TEC MED 020*. As magnificações utilizadas nas micrografias foram de 30X, 1000X, 5000X e 10000X. As imagens foram tratadas com o *software Image-Pro Plus*, da *Media Cybernetics, L.P.*

3.2.3 Desempenho eletroquímico

Na Figura 35 é apresentado um esquema do sistema empregado na realização dos testes eletroquímicos para o ânodo formado por 3%Rh/40%Ni-YSZ. Este sistema é constituído por um forno cilíndrico de 20 cm de diâmetro por 30 cm de comprimento, revestido em aço, contendo em seu interior resistências *Kanthal DS* de 1,2 mm de diâmetro, espiraladas e embutidas em uma luva refratária (*MINERFUND*). A célula eletroquímica foi posicionada entre dois tubos de alumina, dentro dos quais há tubos com menor diâmetro que conduzem os gases reagentes até os eletrodos e servem de suporte para os contatos elétricos. Sobre o ânodo foi colocado um pequeno pedaço de tela de níquel (interconector). Foi utilizada uma configuração de 3 eletrodos, tendo como eletrodo de referência Pt/O₂ (0,2 atm), o ânodo (eletrodo trabalho) e o cátodo (contra eletrodo). Anéis de vidro (com o mesmo diâmetro dos tubos) foram posicionados em cada lado da célula. Ao aquecer o sistema até a temperatura de operação da célula, os anéis foram fundidos, selando o sistema.

O ânodo foi submetido a um fluxo de H₂ (*White Martins*®) mantido a 10 mL min⁻¹ por um controlador de vazão de gás (*MKS*). Inicialmente, a temperatura foi elevada a 500 °C com rampa de aquecimento de 3 °C min⁻¹ por 1 hora, com o objetivo de promover a redução do NiO. Em seguida, a temperatura foi elevada a 900 °C (temperatura de operação da célula), com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Para o controle da temperatura foi utilizado um controlador *FE50RP* (*FLYEVEER*), com *relay* de estado sólido *RSDA/25A/660 VLDC* (*EUROTHERM*). O cátodo foi alimentado com ar sintético (*White Martins*®), com fluxo de 10 mL min⁻¹.

O contato elétrico da célula unitária com o potenciostato/galvanostato *RADIOMETER COPENHAGEN PGZ 301* (*VOLTALAB*) foi realizado por fios de Au no eletrodo de trabalho (ânodo) e Pt no contra-eletrodo (separado do eletrodo de referência). O desempenho eletroquímico do filme anódico foi avaliado por curvas de polarização. As medidas de polarização foram feitas entre o potencial de circuito aberto (OCP) e -0,4 V *versus* Pt/O₂ (0,2 atm) com intervalo de 20 mV.

Figura 35 – Representação esquemática do sistema eletroquímico utilizado neste trabalho.

Fonte: PEREIRA, Tiago José. **Síntese e caracterização de cátodos de perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, para células a combustível de eletrólito sólido (SOFC) operando em temperaturas intermediárias.** 2007, p.61.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Na Tabela 12 são apresentados os teores de Rh e Ru (% mássica) nos catalisadores 3%Rh/40%Ni/YSZ (P) e 3%Ru/40%Ni/YSZ (P), respectivamente. Pode-se observar que o teor de Rh não diminuiu após o tratamento térmico. Porém, o teor de Ru reduziu bruscamente. Para ambos os metais nas suas formas puras, em atmosfera oxidante (ar), tem-se a formação de óxidos voláteis para temperaturas acima de 1200 °C. No entanto, para o caso do Rh, há a formação de um intermetálico RhNi em temperaturas acima de 200 °C, e estável até aproximadamente 1500 °C, desfavorecendo a formação de óxidos voláteis de Rh.

Tabela 12 – Porcentagens mássicas de Rh e Ru nos catalisadores 3%Rh/40%Ni/YSZ (P) e 3%Ru/40%Ni/YSZ (P), respectivamente, antes e após o tratamento térmico a 1150 °C por 2 horas,

	% Rh	% Ru
Antes do tratamento térmico	4,0 ± 0,3	4,0
Após o tratamento térmico	4,8 ± 0,2	0,4

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.2.1 Intercamada de YSZ

As micrografias para a intercamada de YSZ (tratada a 1350 °C) são apresentadas na Figura 36. É possível observar a formação de uma fina camada de YSZ com cerca de 4 µm de espessura. De acordo com as imagens da seção transversal e da superfície (Figuras 36 (b) e (c)), a intercamada é altamente porosa e livre de rachaduras, com recobrimento homogêneo da superfície. A alta porosidade da superfície da intercamada pode justificar a boa aderência com o eletrólito e o filme anódico, observada na Figura 36 (b).

Figura 36 – Micrografia da intercamada de YSZ após o tratamento térmico a 1350 °C : **(a)** região de intersecção da intercamada com ânodo (magnificação: 30X); **(b)** seção transversal da intercamada localizada entre o ânodo e o eletrólito (magnificação: 5000X); **(c)** superfície da intercamada (magnificação: 10000X).

4.2.2 Cátodo de Pt

Na Figura 37 são apresentadas as micrografias para o cátodo de Pt depositado sobre a intercamada de YSZ, tratado a 930 °C. Nota-se que o recobrimento da superfície da intercamada de YSZ pelo eletrodo de Pt não foi integral, estando parte da superfície exposta (Figura 37 (a)). O filme de Pt obtido foi muito fino, sendo esta uma característica desejável para o cátodo. Porém não foi possível medir com precisão a sua espessura pelo *software* de imagens.

Figura 37 – Micrografia da filme de Pt sobre a intercamada de YSZ, após tratamento térmico a 930 °C: **(a)** superfície do filme de Pt (magnificação: 5000X); **(b)** seção transversal do filme de Pt depositado sobre a intercamada de YSZ (magnificação: 1000X).

4.2.2 Filme anódico

A Figura 38 apresenta as micrografias para o filme anódico produzido a partir do catalisador 40%Ni/YSZ, tratado a 1200 °C (amostra oxidada). Foi determinada uma espessura da ordem de 60 μm, sugerindo que a técnica promove um bom contato do eletrodo com o eletrólito. Contudo, uma leve fricção com uma espátula foi suficiente para remover material do filme, indicando que o método de preparação da pasta precursora e o processo de densificação não resultaram em uma boa aderência do filme anódico sobre a intercamada de YSZ. Nas imagens é possível observar que o filme é bastante poroso. Com base na densidade do catalisador ($\rho = 6,30 \text{ g cm}^{-3}$) e sua espessura, estima-se que a porosidade do eletrodo seja de aproximadamente 50%. Este valor é considerado adequado para uma boa difusão dos gases através do eletrodo.⁴⁷

Figura 38 – Micrografia do filme anódico (40%Ni/YSZ), após tratamento térmico a 1200 °C: **(a)** superfície do filme anódico (magnificação: 10000X); **(b)** seção transversal do filme anódico (magnificação: 1000X).

4.2 Desempenho eletroquímico

O desempenho eletroquímico do catalisador 3%Rh/40%Ni/YSZ como ânodo em uma SOFC operando com H_2 a 900 °C foi avaliado através da construção de curvas de polarização ($V \times I$) e densidade de potência ($P \times I$), e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 39. O potencial de circuito aberto (OCP) foi de 1,02 V ($\pm 0,8$ mV). É importante destacar que a curva de polarização não está corrigida pela queda ôhmica. A diminuição acentuada do potencial na região de “polarização Ôhmica” indica que o eletrólito apresentou uma resistência elevada. Assim, mesmo em sobrepotenciais elevados não foi possível detectar um valor máximo de potência, como é verificado na maioria dos trabalhos da literatura.^{10,11,13} Pode se observar, ainda, que os valores de densidade de potência para a célula foram muitos baixos. O fato pode ser explicado pela baixa aderência do filme anódico com o eletrólito, diminuindo o contato elétrico. Para um resultado mais conclusivo seria fundamental uma análise posterior da célula unitária por MEV para se avaliar mudanças na estrutura do catalisador após o teste eletroquímico. Além disso, torna-se importante um estudo dedicado unicamente à preparação de ânodos com o objetivo de aumentar a aderência com o eletrólito cerâmico.

Figura 39 – Curvas de polarização ($V \times I$) e densidade de potência ($P \times I$) para uma SOFC com o ânodo 3%Rh/40%Ni/YSZ, operando com H_2 a 900°C .

5 CONCLUSÕES

- Materiais a base de Ni/YSZ foram promovidos com Rh ou Ru para o estudo da atividade catalítica para a reforma de etanol e eletro-oxidação de H_2 ;
- Não foi obtida boa aderência do ânodo sobre o eletrólito e, assim, são necessárias modificações na pasta precursora do ânodo e no tratamento térmico de densificação dos filmes, para melhorar a aderência e resistência mecânica;
- Os resultados obtidos a partir da caracterização eletroquímica sugerem uma baixa aderência do filme anódico com o eletrólito cerâmico, diminuindo o contato elétrico na célula;
- Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha da célula unitária, após os testes catalíticos poderão fornecer informações valiosas com relação à morfologia do material;
- Apesar da obtenção de baixas densidades de potência em células unitárias, os resultados mostraram que o material de 3%Rh/40%Ni/YSZ(P) foi ativo para a produção e eletro-oxidação de H_2 em condições reais de operação das SOFCs;
- Adicionalmente, este estudo mostrou que é possível investigar a atividade de eletrocatalisadores de ânodos de SOFC para a reforma de etanol em linhas de reação comumente utilizadas em estudos de catálise heterogênea.

REFERÊNCIAS

- 1 SILVA, A. M.; COSTA, L. O. O.; BARANDAS, A.; BORGES, L. E. P.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Effect of the metal nature on the reaction mechanism of the partial oxidation of ethanol over CeO₂-supported Pt and Rh catalysts. **Catalysis Today**, v. 133, p. 755-761, 2008.
- 2 SANCHEZSANCHEZ, M.; NAVARRO, R.; FIERRO, J. Ethanol steam reforming over Ni/La–Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3-4, p. 336-345, 2007.
- 3 PISCINA, P. R.; HOMES, N. Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes). **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 11, p. 2459-2467, 2008.
- 4 BI, J. L.; HSU, S. N.; YEH, C. T.; WANG, C. B. Low-temperature partial oxidation of ethanol over supported platinum catalysts for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 2, p. 693-699, 2008.
- 5 MYTELKA, L. K.; BOYLE, G. **Making choices about hydrogen** : Transport issues for developing countries Ottawa: United Nations University Press, 2008.
- 6 LE VALANT, A.; BION, N.; CAN, F.; DUPREZ, D.; EPRON, F. Preparation and characterization of bimetallic Rh-Ni/Y₂O₃-Al₂O₃ for hydrogen production by raw bioethanol steam reforming: influence of the addition of nickel on the catalyst performances and stability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1-2, p. 72-81, 2010.
- 7 VILLULAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. **Células a combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis**. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28-34, 2002.
- 8 FLORIO, D. Z.; VARELA, J. A.; FONSECA, F. C.; MUCCILO, E. N. S.; MUCCILO, R. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. **Química Nova**, v. 20, n. 5, p. 1339-1346, 2007.
- 9 FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 145, n. 2, p. 659-666, 2005.
- 10 LIAO, M.; WANG, W.; RAN, R.; SHAO, Z. Development of a Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst for solid oxide fuel cells operating on ethanol through internal reforming. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 15, p. 6177-6185, 2011.
- 11 CIMENTI, M.; HILL, J. M. Importance of pyrolysis and catalytic decomposition for the direct utilization of methanol in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 1, p. 54-61, 2010.

- 12 FIUZA, R. D. P.; SILVA, M. A. D.; BOAVENTURA, J. S. Development of Fe–Ni/YSZ–GDC electrocatalysts for application as SOFC anodes: XRD and TPR characterization and evaluation in the ethanol steam reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 11216-11228, 2010.
- 13 KIKUCHI, R.; KOASHI, N.; MATSUI, T.; EGUCHI, K.; NORBY, T. Novel anode materials for multi-fuel applicable solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408-412, p. 622-627, 2006.
- 14 HONG, J.-E.; INAGAKI, T.; IDA, S.; ISHIHARA, T. Improved sintering and electrical properties of La-doped CeO₂ buffer layer for intermediate temperature solid oxide fuel cells using doped LaGaO₃ film prepared by screen printing process. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 4, p. 1493-1502, 2011.
- 15 TAKEGUCHI, T.; KIKUCHI, R.; YANO, T.; EGUCHI, K.; MURATA, K. Effect of precious metal addition to Ni-YSZ cermet on reforming of CH₄ and electrochemical activity as SOFC anode. **Catalysis Today**, v. 84, n. 3-4, p. 217-222, 2003.
- 16 MCINTOSH, S.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. Effect of precious-metal dopants on SOFC anodes for direct utilization of hydrocarbons. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 6, n. 11, p. 240, 2003.
- 17 MORI, H.; WEN, C.; OTOMO, J.; EGUCHI, K.; TAKAHASHI, H. Investigation of the interaction between NiO and yttria-stabilized zirconia (YSZ) in the NiO/YSZ composite by temperature-programmed reduction technique. **Applied Catalysis A: General**, v. 245, n. 1, p. 79-85, 2003.
- 18 AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: Materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.
- 19 LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC. **Journal of Power Sources**, v. 163, n. 2, p. 943-951, 2007.
- 20 SUN, C.; STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 247-260, 2007.
- 21 NASCIMENTO, A. C.; BASAGLIA, R. M. F.; CUNHA, F. T. A.; FONSECA, C. G.; BRANT, M. C.; MATENCIO, T.; DOMINGUES, R. Z. Correlation between yttria stabilized zirconia particle size and morphological properties of NiO-YSZ films prepared by spray coating process. **Ceramics International**, v. 35, n. 8, p. 3421-3425, 2009.
- 22 PROFETI, L. P. R.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. M. Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 1, p. 482-489, 2008.
- 23 SADYKOV, V.; MEZENTSEVA, N.; ALIKINA, G.; BUNINA, R.; PELIPENKO, V.; LUKASHEVICH, A.; TIKHOV, S.; USOLTSEV, V.; VOSTRIKOV, Z.; BOBRENOK, O.;

- SMIRNOVA, A.; ROSS, J.; SMORYGO, O.; RIETVELD, B. Nanocomposite catalysts for internal steam reforming of methane and biofuels in solid oxide fuel cells: Design and performance. **Catalysis Today**, v. 146, n. 1-2, p. 132-140, 2009.
- 24 GURVICH, L. V.; IORISH, V. S.; YUNGMAN, V. S.; DOROFEEVA, O. V. **Thermodynamic Properties as a Function of Temperature**. 2011-2012. Disponível em: < <http://www.hbcpnetbase.com/> >. Acesso em 01/06/2012.
- 25 WANAT, E. C.; VENKATARAMAN, K.; SCHMIDT, L. D. Steam reforming and water-gas shift of ethanol on Rh and Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n. 1-2, p. 155-162, 2004.
- 26 RECHE, T. V. **Preparação e caracterização de catalisadores Co/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Co-Cu/Al₂O₃ para a geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**. 2004. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Físico Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 27 BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Nickel catalysts supported on ZrO₂, Y₂O₃-stabilized ZrO₂ and CaO-stabilized ZrO₂ for the steam reforming of ethanol: Effect of the support and nickel load. **Journal of Power Sources**, v. 177, n. 1, p. 24-32, 2008.
- 28 FRENI, S. C., S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Steam Reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC. **Journal of Power Sources**, v. 108, p. 53-57, 2002.
- 29 ANDRADE, L. M. **Reforma a vapor e oxidativa de etanol para a produção de hidrogênio utilizando catalisadores de ródio suportados em γ -Al₂O₃, CeO₂ e CeO₂- γ -Al₂O₃**. 2007. 132 f. Dissertação (Mestre em Ciências - Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, São Carlos, 2007.
- 30 BELLIDO, J. D. A. **Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO₂ modificados aplicados em reações de reforma**. 2008. f.Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 31 WANG, J. B.; KUO, L. E.; HUANG, T. J. Study of carbon dioxide reforming of methane over bimetallic Ni-Cr/yttria-doped ceria catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 249, n. 1, p. 93-105, 2003.
- 32 PEREIRA, E.; HOMES, N.; MARTI, S.; FIERRO, J.; PISCINA, P. R. Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO₂, Co-Rh/SiO₂ and Co-Ru/SiO₂ catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 206-214, 2008.
- 33 KUGAI, J.; VELU, S.; SONG, C. Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production. **Catalysis Letters**, v. 101, n. 3-4, p. 255-264, 2005.

- 34 MARCOS, P. J. B.; GOUVÊA, D. Efeito da segregação e solubilização do MgO na morfologia de pós de ZrO_2 durante a síntese pelo método Pechini. **Cerâmica**, v. 50, n. 2004, p. 38-42, 2004.
- 35 SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297-1305, 1997.
- 36 CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO_2 . **Química Nova**, v. 25, p. 935-942, 2002.
- 37 WHITE, J.; REIMANIS, I. E.; MENZER, S.; COORS, G. The Enhanced Stabilization of the Cubic Phase in Yttria-Stabilized Zirconia with the Addition of Nickel Oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 7, p. 2030-2036, 2011.
- 38 LI, Z. Characterization of Different Shaped Nanocrystallites using X-ray Diffraction Line Profiles. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 28, n. 1-2, p. 19-24, 2012.
- 39 CHARY, K. V. R.; SRIKANTH, C. S.; RAO, V. V. Characterization and reactivity of Nb_2O_5 supported Ru catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 459-463, 2009.
- 40 SILVA, R. I. V. **Preparação de catalisadores de reforma de glicerol para células a combustível de eletrólito sólido**. 2010. 154 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto de Biociências de Botucatu, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu, 2010.
- 41 CHEN, L. C.; LIN, S. D. The ethanol steam reforming over Cu-Ni/ SiO_2 catalysts: Effect of Cu/Ni ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, p. 639-649, 2011.
- 42 SUN, S.; HALSEID, M. C.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 1, p. 2-13, 2009.
- 43 MARINSEK, M. Ni-YSZ Substrate Degradation during Carbon Deposition. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 50, p. 135-142, 2011.
- 44 AHMED, S.; AITANI, A.; RAHMAN, F.; AL-DAWOOD, A.; AL-MUHAISH, F. Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, p. 1-24, 2009.
- 45 WENDT, H.; GOTZ, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

- 46 SAEKI, M. J. **Desenvolvimento de eletrodos tipo reforma-interna para células a combustível de eletrólito sólido operando em médias temperaturas**. 1993. 237 f. Tese (Doutorado em Ciências - Físico Química) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.
- 47 NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55, p. 46-52, 2009.
- 48 NASCIMENTO, A. C. **Influência do tamanho de grão da zircônia estabilizada com ítria e das propriedades reológicas de barbotinas anódicas sobre as características microestruturais de filmes de anodo usados em pilhas a combustível de óxido sólido**. 2007. 116 f. Dissertação (Mestre em Química - Físico-Química). Departamento de Química - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- 49 **Tubular SOFC**. , 2012. Disponível em: <
http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Tubular_sofc_de_edit.png >. Acesso em 17/07/2012.
- 50 PEREIRA, T. J. **Síntese e Caracterização de cátodos de perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, para células a combustível de eletrólito sólido (SOFC) operando em temperaturas intermediárias**. 2007. 133 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto de Biociências de Botucatu, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2007
- 51 NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Screen-printed electrodes. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 614-629, 1998.