

## Materiais Avançados para Aplicações Especiais

Paulo Emílio V. de Miranda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Editor-Chefe  
Revista Matéria  
E-mail: pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br

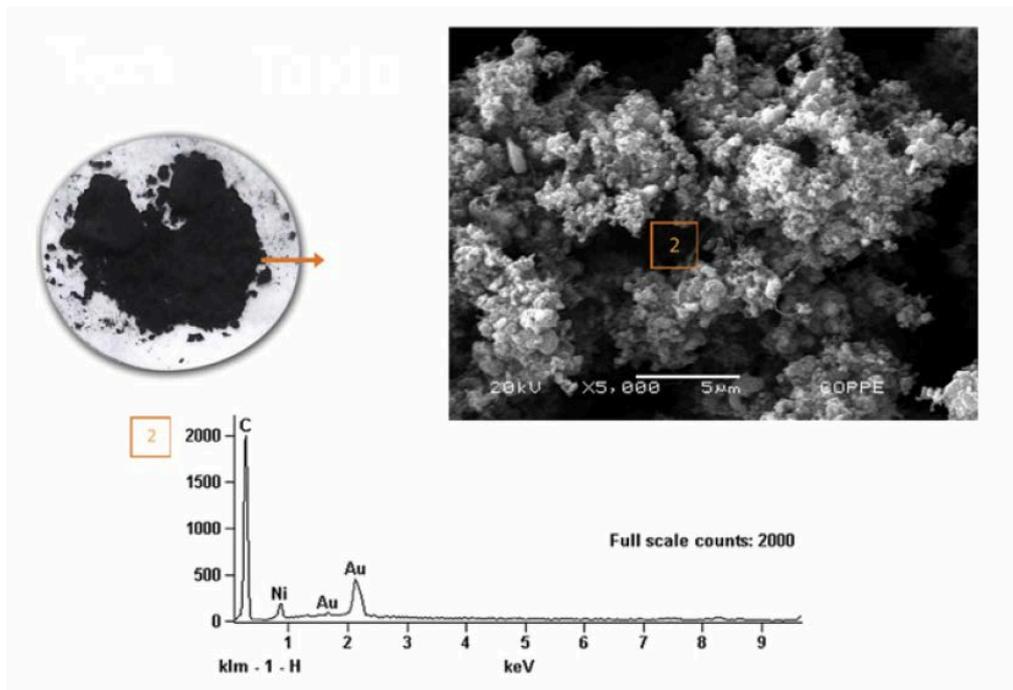
O desenvolvimento tecnológico de base científica de novos materiais tem proporcionado o surgimento de materiais muito específicos para aplicações especiais. Uma dessas aplicações inclui a utilização direta de etanol como combustível em pilhas a combustível de óxido sólido, PaCOS. As PaCOS estão entre os geradores de energia elétrica mais eficientes conhecidos até o momento e o uso de um combustível líquido, portanto fácil de armazenar e distribuir, e de fácil disponibilidade, é de grande interesse. Entretanto, o uso de etanol em pilhas a combustível normalmente requer a realização de reforma prévia para produzir hidrogênio, o qual, uma vez purificado, é utilizado como combustível. Isso porque a utilização direta do etanol como combustível numa PaCOS promove a deposição de carbono sólido, como resultado da pirólise do etanol na temperatura elevada de operação da pilha a combustível. O carbono sólido depositado no anodo convencional de uma PaCOS preenche os seus poros, dificultando a passagem do gás combustível, e exerce pressão interna, que acaba ocasionando rapidamente a deterioração completa do anodo e, por conseguinte, da própria pilha a combustível. A Figura 1 exemplifica esse fato para uma PaCOS unitária, com anodo convencional de óxido de níquel em eletrólito de zircônia estabilizada com ítria – ZEI – operada a 950°C durante 200 horas. Tornase, assim, impossível a utilização direta do etanol como combustível em uma PaCOS, devido a sua rápida deterioração.

Por isso, foi buscada solução que não requeresse a laboriosa reforma prévia do combustível para produção e purificação do hidrogênio combustível, mas que permitisse a utilização direta do etanol em PaCOS. Testes preliminares foram realizados com sucesso em PaCOS unitária contendo anodo composto de Cu-CeO<sub>2</sub>-ZEI [2], que não apresentou perda significativa de desempenho após 200 h de operação com a utilização direta de etanol como combustível.

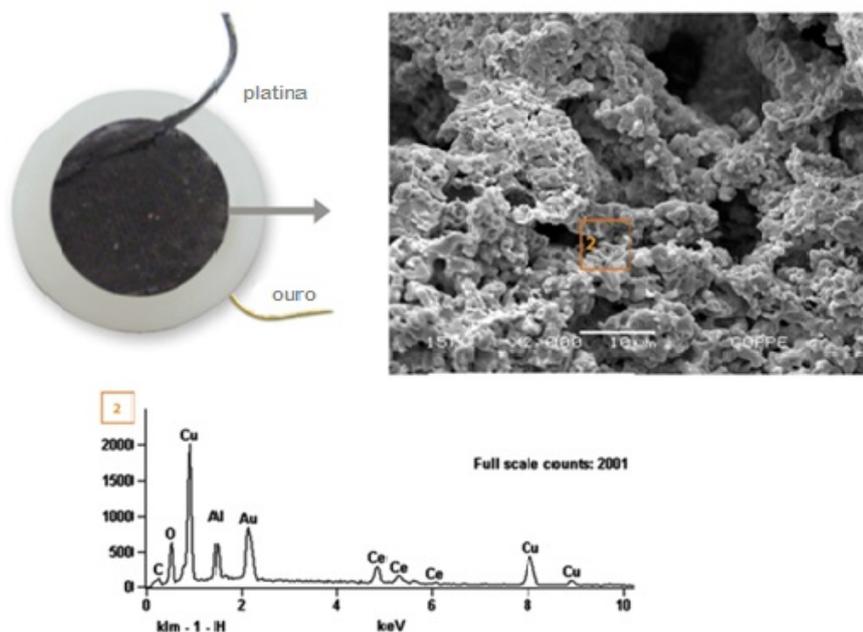
Entretanto, uma inovação nesta área foi criada em 2009 [3] e posteriormente divulgada na literatura científica [1, 4], utilizando como novo material para anodo de PaCOS a fase CeAlO<sub>3</sub>. O desenvolvimento do novo material para anodo de PaCOS permitiu a operação da pilha a combustível a 950°C durante 200 h com a utilização direta de etanol como combustível sem perda significativa de desempenho e sem deposição de carbono capaz de inativar o dispositivo, conforme mostrado na Figura 2. Neste caso, o eletrocatalisador cerâmico foi sintetizado pelo método do citrato amorfo. As condições de síntese foram projetadas de forma a produzir pós cerâmicos com tamanho nanométrico, para os quais foram selecionadas condições de calcinação de forma a preencher requisitos tais como facilidade de sinterização, formação de fases específicas, controle do tamanho de partículas, da área superficial e da morfologia adequada à produção de suspensões cerâmicas requeridas para a fabricação de anodo funcional para PaCOS. Foi verificado [4] que a calcinação em atmosfera oxidante induz transformação da fase CeAlO<sub>3</sub>, com estrutura tetragonal da perovskita, nas fases CeO<sub>2</sub>, com estrutura da fluorita cúbica e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, ocorre reversão para CeAlO<sub>3</sub> se tal pó cerâmico composto de CeO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é calcinado em atmosfera de hidrogênio.

Como resultado, a síntese controlada do novo material cerâmico avançado [3, 4] e a sua incorporação em suspensão cerâmica para fabricação de anodo funcional, foi usada com sucesso na aplicação especial que envolve a utilização direta de etanol como combustível em PaCOS com desempenho adequado [1]. Isso porque a microestrutura do anodo não foi seriamente afetada pela utilização direta de etanol, mostrando boa estabilidade e resistência à coqueificação, ao entupimento com carbono sólido e ao trincamento.

A revista Matéria é receptiva à publicação de relatos de desenvolvimentos de novos materiais, que abram novas aplicações para dispositivos de engenharia.



**Figura 1:** Aspecto macroscópico de PaCOS unitária com anodo convencional de óxido de níquel em eletrólito de zircônia estabilizada com ítria operada durante 200 h com utilização direta de etanol como combustível a 950°C, à esquerda, onde se observa intensa precipitação de carbono sólido, também visível na micrografia eletrônica de varredura mostrada à direita e identificado por intenso pico de carbono na análise química por espectroscopia de energia dispersiva abaixo. [1]. (adaptado de [1], com a permissão de Elsevier).



**Figura 2:** Aspecto macroscópico de PaCOS unitária com anodo funcional de CeAlO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em eletrólito de zircônia estabilizada com ítria operada durante 200 h com utilização direta de etanol como combustível a 950°C, à esquerda, onde se observa o anodo íntegro e isento de deposição de carbono sólido, como visualizado na micrografia eletrônica de varredura mostrada à direita e caracterizado pela presença de pico de carbono com baixa intensidade na análise química por espectroscopia de energia dispersiva mostrada abaixo. [1] (adaptado de [1], com a permissão de Elsevier).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] VENÂNCIO, S. A., MIRANDA, P. E. V., “Solid oxide fuel cell anode for the direct utilization of ethanol as a fuel”, *Scripta Materialia*, pp. 1065-1068, 2011.
- [2] VENÂNCIO, S. A., GURIERRES, T. F., SARRUF, B. J. M., MIRANDA, P. E. V., “Oxidação direta do etanol no anodo de PaCOS”, *Matéria*, v. 13, n. 3, pp. 560-568, 2008.
- [3] MIRANDA, P.E.V., VENÂNCIO, S.A., MIRANDA, H.V., “Processo para a oxidação direta e/ou a reforma interna do etanol, pilha a combustível de óxido sólido utilizada para a oxidação direta e/ou a reforma interna de etanol, catalisador e anodo electrocatalisador multifuncional para a oxidação direta e/ou a reforma interna direta do etanol”, Patente INPI no. PI0901921-9, 17/06/2009.
- [4] VENÂNCIO, S. A., MIRANDA, P. E. V., “Synthesis of CeAlO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for use as solid oxide fuel cell functional anode material”, *Ceramics International*, v. 37, pp. 3139-3152, 2011.