



Síntese e Caracterização de Cromitas de Lantânio dopadas com Estrôncio pelo Método de Combustão: Influência da Razão Combustível / Oxidante

Juliana Ferreira Gonçalves

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof^a Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Prof. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, D.Sc.

Prof. Adney Luis Anjos da Silva, D.Sc.

Junho de 2012

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CROMITAS DE LANTÂNIO DOPADAS COM ESTRÔNCIO PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO: INFLUÊNCIA DA RAZÃO COMBUSTÍVEL/OXIDANTE

Juliana Ferreira Gonçalves

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Ana Maria Rocco, D.Sc.

Jacqueline Costa Marrero, M.Sc.

Robinson Luciano Manfro, M.Sc.

Orientado por:

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, D.Sc.

Adney Luis Anjos da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Junho de 2012

Gonçalves, Juliana Ferreira.

Síntese e caracterização de cromitas de lantânio dopadas com estrôncio pelo método de combustão: influência da razão combustível/oxidante / Juliana Ferreira Gonçalves. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

viii, 71 p.; il.

Monografia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Adney Luis Anjos da Silva e Mariana de Mattos Vieira Mello Souza e Nielson Fernando da Paixão Ribeiro.

1. Perovskita. 2. Método de Combustão. 3. Nitrato de Amônio. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza e Nielson Fernando da Paixão Ribeiro e Adney Luis Anjos da Silva. I. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo seu amor infinito e misericórdia. Agradeço a Ele por mais uma vitória, por ter me dado saúde e forças para enfrentar os dias mais difíceis e conseguir chegar até aqui. E principalmente pelos dias alegres, pois são estes que devem ser lembrados e faz a vida valer a pena.

Aos meus pais, Lourdes e Jose, à minha irmã Mariana por seu eterno amor, compreensão, incentivo e por estarem sempre ao meu lado, tanto nos momentos bons quanto nos ruins. Ao meu noivo Daniel pelo seu amor, astral contagiante, paciência e otimismo.

Aos meus orientadores Mariana, Adney e Nielson por terem me dado a chance de estagiar e fazer o projeto final no laboratório deles, pela dedicação, orientação em todos os momentos e paciência.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, pois quando eu mais precisava, eles me ajudaram de alguma forma. Aos meus amigos, agradeço pelos momentos de diversão e pelo carinho que recebo continuamente.

À Faperj pelo auxílio financeiro.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CROMITAS DE LANTÂNIO DOPADAS COM ESTRÔNCIO PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO: INFLUÊNCIA DA RAZÃO COMBUSTÍVEL/OXIDANTE

Juliana Ferreira Gonçalves

Junho, 2012

Orientadores: Prof^a Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.
Prof. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, D.Sc.
Prof. Adney Luis Anjos da Silva, D.Sc.

Cromitas de lantânio dopadas com estrôncio foram preparadas através do método de combustão e diferentes proporções de combustível/oxidante foram utilizadas. Os agentes combustíveis estudados foram o ácido cítrico, a alanina e o etilenoglicol. Além disso, foi usado o nitrato de amônio, substância que é capaz de conduzir a síntese de combustão de maneira rápida e completa e diminuir a temperatura de ignição. A síntese dos pós foi acompanhada com um termopar e uma câmera para observar o aumento de temperatura com o tempo. Em seguida, os pós foram analisados por termogravimetria (ATG), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Posteriormente, os pós foram pastilhados e sinterizados a 1300° C por seis horas. Então se iniciou a caracterização das pastilhas com as análises por difração de raios X (DRX), de condutividade elétrica, de porosidade/densidade e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A síntese com alanina resultou em maiores temperaturas de chama e maiores tempos de ignição, revelando que a reação de combustão com este agente combustível foi completa e favoreceu a formação de estruturas cristalinas mais puras e porosas. Através dos difratogramas tanto dos pós quanto das pastilhas, foi possível observar que a fase principal é a perovskita, juntamente com poucas impurezas, como os cromatos de lantânio e de estrôncio. A condutividade elétrica das amostras aumentou com o aumento da temperatura e na temperatura de 1000° C, o etilenoglicol apresentou o maior valor de condutividade (121,5 S/cm), enquanto que o menor valor foi obtido com o ácido cítrico (14,9 S/cm). A amostra sintetizada com alanina apresentou altos valores de porosidade (aproximadamente 40% de porosidade). Os resultados encontrados neste trabalho mostraram que as cromitas de lantânio dopadas com estrôncio e especialmente aquelas sintetizadas com alanina são materiais promissores para fabricação de interconectores de células a combustível de óxido sólido.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	5
2.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)	9
2.3. PEROVSKITAS	12
2.3.1. <i>Conceito</i>	12
2.3.2. <i>Condutividade Elétrica</i>	14
2.3.3. <i>Expansão Térmica</i>	16
2.4. MÉTODO DE COMBUSTÃO.....	16
2.5. SINTERIZAÇÃO.....	18
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS.....	21
3.1.1. <i>Preparação do Pós</i>	21
3.1.2. <i>Preparação das Pastilhas</i>	25
3.2. CARACTERIZAÇÃO	25
3.2.1. <i>Caracterização dos Pós</i>	25
3.2.1.1. Temperatura Máxima de Chama e Tempo de Ignição.....	25
3.2.1.2. Análise Termogravimétrica e Termodiferencial	25
3.2.1.3. Difração de Raios X (DRX)	25
3.2.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
3.2.2. <i>Caracterização das Pastilhas</i>	27
3.2.2.1. Densidade Aparente e Porosidade	27
3.2.2.2. Condutividade Elétrica	29
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	31
4.1.1. <i>Temperatura Máxima de Chama e Tempo de Ignição</i>	31
4.1.2. <i>Análise Termogravimétrica e Termodiferencial</i>	35
4.1.3. <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	38
4.1.4. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	42
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS	45
4.2.1. <i>DRX</i>	45
4.2.2. <i>Densidade Aparente e Porosidade</i>	48
4.2.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	49
4.2.4. <i>Condutividade Elétrica</i>	55
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
ANEXO	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema de várias células a combustível em série (CESAR, 2010).	7
Figura 2.2 - Diagrama esquemático do funcionamento de uma célula a combustível a óxido sólido (FLORIO et al., 2007)	10
Figura 2.3 - Estrutura da perovskita ABO₃: a bola preta é o sítio A, as bolas cinzas são os sítios B e as bolas brancas são os íons de oxigênio (TANAKA et al., 2001).	13
Figura 2.4 - Processo de difusão e obtenção de um corpo sinterizado (GUARANY, 2008).	19
Figura 3.1 - Fluxograma do preparo dos pós calcinados.	22
Figura 3.2 - Difrátômetro utilizado nas análises.	26
Figura 3.3 - Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado nas análises.	27
Figura 3.4 - Unidade de medida de condutividade elétrica (SILVA et al, 2011)	29
Figura 4.1 - Medidas da temperatura de chama utilizando o ácido cítrico como agente combustível, com as razões de agente combustível e oxidante: 0,25 e 0,5.	31
Figura 4.2 - Medidas da temperatura de chama utilizando a alanina, como agente combustível com as razões de agente combustível e oxidante: 0,5 e 0,75.	32
Figura 4.3 - Medidas da temperatura de chama utilizando o etilenoglicol como agente combustível, com as razões de agente combustível e oxidante: 0,5 e 1,0.	32
Figura 4.4 - TGA das amostras antes da calcinação	35
Figura 4.5 - DTA das amostras preparadas com Ácido Cítrico.	37
Figura 4.6 - DTA das amostras preparadas com Alanina	37
Figura 4.7 - DTA das amostras preparadas com Etilenoglicol.	38
Figura 4.8 - Difrátogramas das amostras obtidas com o ácido cítrico como agente combustível.	39
Figura 4.9 - Difrátogramas das amostras obtidas com a alanina como agente combustível.	39
Figura 4.10 - Difrátogramas das amostras obtidas com o etilenoglicol como agente combustível.	40
Figura 4.11 - Fotomicrografias das amostras do ácido cítrico 0,25 (superior) e do ácido cítrico 0,5 (inferior) na ampliação de 1.000x e 5.000 x.	42
Figura 4.12 - Fotomicrografias das amostras da alanina 0,5 (superior) e da alanina 0,75 (inferior) na ampliação de 1.000x e 5.000 x.	43

Figura 4.13 - Fotomicrografias das amostras do etilenoglicol 0,5 (superior) e etilenoglicol 1,0 (inferior) na ampliação de 1.000x e 5.000 x.	44
Figura 4.14 - Difratoogramas das amostras obtidas com o ácido cítrico como agente combustível.	45
Figura 4.15 - Difratoogramas das amostras obtidas com a alanina como agente combustível.	46
Figura 4.16 - Difratoogramas das amostras obtidas com o etilenoglicol como agente combustível.	46
Figura 4.17 - Fotomicrografias superficial (a) da pastilha do ácido cítrico 0,25 na ampliação de 500 x e 10.000 x e transversal (b) na ampliação de 2.000 x e 7.000 x.	50
Figura 4.18 - Fotomicrografias superficial (a) da pastilha do ácido cítrico 0,5 na ampliação de 500 x e 10.000 x e transversal (b) na ampliação de 2.000 x e 7.000 x.	51
Figura 4.19 - Fotomicrografias superficial (a) da pastilha da alanina 0,5 na ampliação de 500 x e 10.000 x e transversal (b) na ampliação de 2.000 x e 7.000 x.	52
Figura 4.20 - Fotomicrografias superficial (a) da pastilha da alanina 0,75 na ampliação de 500x e 10.000 x e transversal (b) na ampliação de 2.000 x e 7.000 x	53
Figura 4.21 - Fotomicrografias superficial (a) da pastilha do etilenoglicol 1,0 na ampliação de 500x e 10.000 x e transversal (b) na ampliação de 2.000 x e 7.000 x.	54
Figura 4.22 - Dependência da condutividade em função da temperatura para o ácido cítrico.....	56
Figura 4.23 - Dependência da condutividade em função da temperatura para a alanina ..	57
Figura 4.24 - Dependência da condutividade em função da temperatura para o etilenoglicol.	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Análise das principais fontes energéticas.....	2
Tabela 2.1 - Tipos de células a combustível (SOUZA, 2009).	6
Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na síntese dos pós através do método de combustão.....	21
Tabela 3.2 - Número de oxidação dos reagentes utilizados.....	23
Tabela 3.3 - Razões estequiométricas e as de estudo para cada agente combustível analisado.	24
Tabela 4.1 - Tempo de ignição e temperatura máxima de chama para cada amostra.....	34
Tabela 4.2 - Propriedades físico-químicas dos agentes combustíveis utilizados.	35
Tabela 4.3 - Tamanho de cristalito e parâmetros de rede para cada pó analisado no DRX.	41
Tabela 4.4 - Resultados dos parâmetros de rede para cada pó analisado no DRX.	47
Tabela 4.5 - Valores da massa seca, úmida e imersa de cada pastilha analisada.....	48
Tabela 4.6 - Valores das densidades aparente e porosidades das pastilhas.....	48
Tabela 4.7 - Valores das condutividades elétricas (S/cm) de cada pastilha.	55
Tabela 4.8 - Valores de energia de ativação (Ea) para as diferentes proporções dos agentes combustíveis.....	58

Capítulo 1 – Introdução

Atualmente, a sociedade possui uma grande dependência energética, seja para iluminação, preparo de alimentos, transporte, diversão, entre outros. Seu uso é essencial em domicílios, ruas, indústrias, etc. No entanto, sua utilização exacerbada é responsável por diversos impactos ambientais, como o aquecimento global e efeito estufa. A energia proveniente de combustíveis fósseis é a que tem mais contribuído para o aumento desses efeitos.

No âmbito mundial, há diversos tipos de fontes de energia que são utilizadas e geralmente são classificadas em renováveis ou esgotáveis. As principais fontes energéticas são fósseis, hidráulica, solar, de biomassa, eólica, nuclear, entre outras.

Cerca de 80% da demanda energética mundial é suprida por fontes de carbono fóssil, sendo 36% de petróleo, 23% de carvão e 21% de gás natural. No entanto, as reservas mundiais de petróleo estão se esgotando rapidamente e a British Petroleum, em seu estudo “Revisão Estatística de Energia Mundial de 2004”, afirma que atualmente essas reservas podem durar em torno de 41 anos, as de gás natural 67 anos e as reservas brasileiras de petróleo, 18 anos. No entanto, a descoberta do pré-sal no litoral brasileiro e o surgimento de tecnologias para a extração de poços considerados “vazios” são considerados alguns dos fatores que permitiram o aumento da previsão de duração do petróleo no mundo.

O Brasil possui uma vasta bacia hidrográfica com rios de planalto (recurso esse fundamental para a produção de energia hidroelétrica), além de um diferencial positivo na produção de biomassa. Ainda assim, por conta da crescente demanda energética, se faz necessário a exploração e a pesquisa de novas formas de energia, com o objetivo de tornar a matriz energética brasileira cada vez mais diversificada.

Para avaliar a evolução futura da matriz energética e as reais possibilidades de participação de cada fonte no mercado, é importante ponderar os principais aspectos positivos e negativos das principais fontes energéticas, como mostra a Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Análise das principais fontes energéticas.

Combustível	Vantagens	Desvantagens
Petróleo	Conveniente; alta densidade energética; fácil de transportar e de armazenar; co-evolução da fonte energética com os equipamentos para seu uso.	Fortemente poluidor da atmosfera; preços voláteis; concentração geográfica das jazidas; produto cartelizado e mercado manipulável; vulnerabilidade de interrupção de oferta e instabilidade geopolítica; riscos de transporte e armazenamento, reservas em esgotamento.
Gás	Eficiente e conveniente; combustível multiuso; alta densidade energética.	Produto emissor de gases de efeito estufa; transporte e armazenamento caro e arriscado; requer infra-estrutura cara, própria e inflexível; volatilidade de preços; jazidas concentradas geograficamente; produto cartelizado e mercado manipulável.
Carvão	Abundante, economicamente acessível, uso seguro; fácil de transportar e de armazenar; amplamente distribuído.	Alta emissão de gases de efeito estufa; necessita portentosos investimentos para desenvolvimento de tecnologias que reduzam as emissões de gases de efeito estufa (GEE) a níveis aceitáveis; extração perigosa.
Energia Nuclear	Não há emissões de gases de efeito estufa; poucas limitações de recursos; alta densidade energética.	Baixa aceitação da sociedade; sem solução para eliminação dos resíduos; operação arriscada e perigosa; muito intensivo em capital.
Energia Renovável	Baixas emissões de gases de efeito estufa; sustentabilidade.	Custos altos; fontes intermitentes; distribuição desigual; estágio tecnológico inferior às demais fontes em uso.

É estimado o aumento da demanda energética no mundo de 1,7% ao ano, de 2000 a 2030. Para atender a esta demanda de forma a apresentar novas alternativas de energia além da oriunda de combustíveis fósseis (cujas reservas estão cada vez mais limitadas) e sem poluir o meio ambiente, inúmeras pesquisas têm sido realizadas na busca de novas fontes de energia limpa, eficientes e com ciclos de vida renováveis.

Hoje em dia, as células a combustível vêm se tornando uma alternativa energética interessante frente às outras, devido suas grandes vantagens, como: converter 60% da energia contida em combustíveis em energia elétrica e calor, diminuir significativamente as emissões de gases poluentes, gerar água como resíduo, possuir vida útil maior. Elas são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, que pode ser líquido ou sólido.

Um dos tipos é a célula a combustível de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell), que utiliza um eletrólito sólido constituído por materiais cerâmicos. Estes são excelentes condutores de ânions oxigênio em elevadas temperaturas, razão pela qual se pode trabalhar com temperaturas próximas de 1000° C. As células a combustível de óxido sólido apresentam diversas vantagens, como: alta eficiência, flexibilidade quanto ao combustível de alimentação, maior tolerância aos contaminantes, co-geração de calor, etc. O vapor produzido na célula pode ser canalizado para turbinas e aumentar a geração de eletricidade, aumentando assim a eficiência global do sistema. Estas células são mais adequadas para os geradores de energia estacionários de grande escala, capazes de fornecer eletricidade para fábricas e cidades.

Um dos materiais usados na fabricação de SOFC é a perovskita, material cerâmico que é representado pela fórmula geral ABO_3 , onde A são sítios onde cátions com maiores raios e número de coordenação igual a 12 são preenchidos e B são sítios preenchidos por cátions menores e com número de coordenação igual a 6.

Perovskita do tipo cromita de lantânio ($LaCrO_3$) é o material mais promissor para interconectores das células a combustível de óxido sólido, devido à sua natureza refratária, boa compatibilidade termomecânica com outros componentes da célula, boa resistência mecânica em altas temperaturas e estabilidade química durante a operação das células. Certas propriedades como condutividade elétrica, estabilidade e sinterização podem ser aprimoradas ao fazer dopagens no sítio A e/ou no sítio B. Tais propriedades são de grande importância, uma vez que os interconectores são expostos simultaneamente ao meio redutor do anodo e à atmosfera oxidante do catodo para fornecer a conexão elétrica entre as células adjacentes.

Um dos desafios é melhorar os materiais constituintes de uma célula a combustível, para que esta seja uma alternativa energética viável economicamente e esteja disponível no mercado, uma vez que apresenta boa eficiência, tempo de vida maior, flexibilidade de combustível e por ser uma fonte de energia limpa.

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar cromitas de lantânio dopadas com estrôncio através do método de combustão com diferentes proporções de agente combustível/oxidante juntamente com o acréscimo do nitrato de amônio, que é um aditivo para que a reação de combustão ocorra mais rapidamente e em temperaturas mais baixas. Os combustíveis utilizados no estudo das perovskitas em questão foram o ácido cítrico, alanina e etilenoglicol. Este estudo visa realizar uma melhoria nas propriedades das perovskitas – cromitas de lantânio – via dopagem e uso de aditivo na síntese. Dentre os objetivos específicos busca-se verificar qual agente combustível e razão agente combustível / oxidante (F/O) são mais adequados para a produção de materiais de boa qualidade para os interconectores de células a combustível de óxido sólido, além de analisar a influência da adição do nitrato de amônio na reação de combustão.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1. Células a Combustível

Uma célula a combustível (CC) é um dispositivo eletroquímico que converte energia química contida em um combustível diretamente em energia elétrica. Estas células funcionam da seguinte forma: o combustível é alimentado ao anodo e um oxidante é alimentado ao catodo. As reações eletroquímicas ocorrem em ambos os eletrodos e produzem uma corrente elétrica, enquanto que os íons são transportados através do eletrólito (SOUZA, 2009). A CC possui um aproveitamento maior da energia gerada, em comparação aos motores convencionais, devido à ausência da limitação Carnot, sendo que ganhos maiores de energia ainda podem ser alcançados quando o calor produzido é utilizado na produção combinada de calor e de energia ou em aplicações de turbinas a gás (ATKINSON et. al, 2004).

A primeira célula a combustível foi desenvolvida em 1839 por Sir William Grove, quando descobriu que a combinação de hidrogênio e oxigênio resulta em água e corrente elétrica. Um esboço foi publicado em 1843. O termo célula a combustível surgiu em 1889 com Ludwig Mond e Charles Langer, no entanto eles não obtiveram sucesso ao construir o primeiro dispositivo prático. Em 1932, Francis Bacon construiu a primeira célula a combustível, cujo eletrólito era uma solução de hidróxido de potássio. As células a combustível não tiveram aplicação prática até 1960, quando então passaram a ser usadas pela agência espacial norte-americana (NASA) para produzir eletricidade e água em voos espaciais (SOUZA, 2009).

Desde o fim dos anos 80, há um interesse crescente no desenvolvimento de células de combustível para utilização em veículos motorizados ligeiros e pesados, visando menor poluição e maior eficiência. Além disso, os veículos com células a combustível apresentam vantagens de disponibilizar eletricidade extra para outros componentes do automóvel e de envolver baixos custos de manutenção, devido ao fato de terem poucas partes em movimento.

Atualmente, há projetos de modelos capazes de fornecer energia para dispositivos portáteis como, por exemplo, os telefones celulares, notebooks, câmaras de vídeo, televisores portáteis, DVD.

Na célula a combustível, ao contrário das baterias ou das pilhas, os combustíveis são fornecidos e consumidos continuamente. Na célula a combustível, o hidrogênio é continuamente alimentado (seja de forma direta ou através de um reformador, que efetua a transformação de combustíveis como o álcool e derivados do petróleo em hidrogênio), reage com oxidante (em geral, ar) dentro da célula, resultando na liberação de energia elétrica, calor e água.

Todas as células a combustível consistem basicamente em três componentes: o eletrólito, os eletrodos e o interconector. Cada um desses componentes possui certas funções e

características, que determinarão o material a ser utilizado na sua confecção. O eletrólito, que pode ser líquido ou sólido, deve ser um bom condutor iônico e mau condutor eletrônico, para permitir o transporte de íons entre os eletrodos e bloquear o transporte eletrônico.

Na célula a combustível há dois eletrodos: um de ar e outro de combustível. A função do eletrodo de ar (catodo) é promover a redução das moléculas de oxigênio em íons de oxigênio. A função do eletrodo de combustível (anodo) é promover a oxidação do combustível e o transporte de elétrons do eletrólito para a interface do eletrodo de combustível, bem como permitir a difusão de gás combustível para essa interface e expulsar outros gases desta interface (ATKINSON et. al, 2004).

O último elemento é o interconector, que possui como principais funções transferir elétrons entre as células individuais e prevenir a mistura de gás entre os fluxos de combustível e oxidante, além de impedir o contato entre o ambiente redutor de um eletrodo e o eletrodo oposto, evitando, assim, a sua degradação. Por conta disso, uma das características desejáveis para esses materiais é a resistência em ambientes redutores e oxidantes (SINGHAL et al., 2000).

Há diversos tipos de células a combustível e estas são classificadas em função do tipo de eletrólito utilizado. A Tabela 2.1 mostra as características de cada uma das células a combustível.

Tabela 2.1 – Tipos de células a combustível (SOUZA, 2009).

Tipos de células	Eletrólitos	Temperatura de Operação (°C)	Íon Carreador	Combustível e Oxidante
Alcalina (AFC)	Solução Concentrada de Hidróxido de Potássio	60 – 120	OH ⁻	Comb.: H ₂ puro Oxidante: Ar + H ₂ O (sem CO ₂)
Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido Ortofosfórico Concentrado	160 – 200	H ⁺	Comb.: H ₂ Oxidante: Ar
Membrana de Troca de Prótons (PEMFC)	Membrana Polimérica	60 – 90	H ⁺	Comb.: H ₂ puro Oxidante: Ar
Metanol Direto (DMFC)	Membrana Polimérica	60-120	H ⁺	Comb.: Metanol Oxidante: Ar
Carbonato Fundido (MCFC)	Mistura de Carbonatos de Lítio e Potássio	600 – 700	CO ₃ ²⁻	Comb.: Gás Natural, Gás de síntese, H ₂ Oxidante: Ar + CO ₂
Óxido Sólido (SOFC)	Sólido Cerâmico (ZrO ₂ (Y ₂ O ₃))	800 – 1000	O ²⁻	Comb.: Gás Natural, Gás de síntese, H ₂ Oxidante: Ar

A seleção do eletrólito é de extrema importância, já que este deve permitir somente a transferência de íons do anodo para o catodo, ou vice-versa. Caso os elétrons ou outras substâncias se deslocarem através do eletrólito do anodo para o catodo, ou vice-versa, a performance global da célula fica seriamente afetada. Para se obter um funcionamento eficiente, os eletrodos devem ter elevadas áreas de contato e o eletrólito deve ter uma espessura reduzida.

Na prática, cada uma das células de combustível pode produzir uma diferença de potencial inferior ou igual a 1 V. Então, para se obter níveis significantes de potência elétrica, diversas células a combustível devem ficar associadas em série (pilha). Deste modo, um sistema de células a combustível apresenta a vantagem de ser modular, podendo ir dos mW até aos MW. Um diagrama mostrando esse tipo de configuração é mostrado na Figura 2.1.

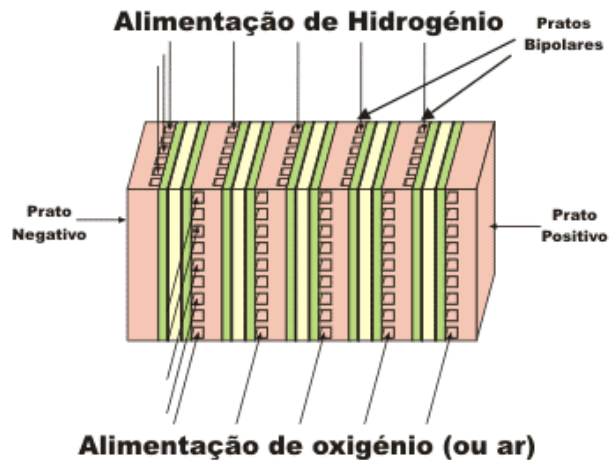


Figura 2.1 – Esquema de várias células a combustível em série (CESAR, 2010).

As células a combustível apresentam diversas vantagens, como:

- ✚ Podem converter mais do que 60% da energia contida num combustível em energia elétrica e calor, já que não há dependência do ciclo de Carnot;
- ✚ Podem ser implementadas como fonte de energia distribuída;
- ✚ Podem ser utilizadas como sistemas de emergência, em zonas onde não existe rede elétrica, em aparelhos portáteis e veículos;
- ✚ Co-geração de calor;
- ✚ São silenciosas;
- ✚ Flexíveis quanto ao uso de combustíveis;

- ✚ Caso venha a substituir as fontes energéticas convencionais, haverá redução na emissão de poluentes, no consumo de água e na descarga de água residual.

A célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia no qual se obtém energia limpa, pois suas emissões são extremamente baixas, já que não está associada ao ciclo de carbono. Outra vantagem é que se gera água como resíduo, então não é uma fonte energética poluente. Além disso, sua vida útil é maior, já que as células podem ser reabastecidas com os reagentes.

No entanto, as células a combustível também possuem desvantagens, como:

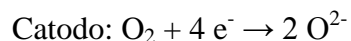
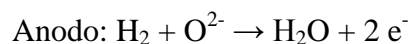
- ✚ O hidrogênio deve ter elevada pureza na corrente de alimentação para não contaminar o catalisador;
- ✚ Em comparação com as fontes de energia convencionais apresenta elevado custo;
- ✚ Há problemas e custos associados ao transporte e distribuição de novos combustíveis como, por exemplo, o hidrogênio.

Esta tecnologia tem sido muito estudada nestes últimos anos e já é considerada peça fundamental para a economia energética mundial no futuro, assim como a economia do hidrogênio. Há interesse comercial na fabricação das células a combustível, só que a sua escala depende das pesquisas em melhorar o desempenho e o custo. Pode-se afirmar que a escala de mercado desta tecnologia é em bilhões de euros por ano. No entanto, o grau e extensão de penetração no mercado e em estabelecimentos dependerá apenas da capacidade de redução dos custos destes dispositivos, assegurando sua estabilidade a longo prazo. Acredita-se que o impacto da célula a combustível na sociedade será revolucionário. A curto prazo, esta ideia promete dar maior eficiência na conversão de combustíveis convencionais e reduzir consideravelmente as emissões de CO₂. E a longo prazo será um componente essencial para qualquer economia energética limpa (ATKINSON et. al, 2004).

2.2. Células a Combustível de óxido sólido (SOFC)

As células a combustível de óxido sólido (SOFC) são sistemas que convertem a energia química dos combustíveis em eletricidade, utilizando um eletrólito sólido, que geralmente é um óxido de zircônio dopado com ítria. Este material cerâmico é um excelente condutor de ânions oxigênio em altas temperaturas, por este motivo deve-se trabalhar com temperaturas próximas a 1000° C.

O fluxo de ar (oxidante) passa pelos poros do catodo e o oxigênio é reduzido a O^{2-} , que migra pelo eletrólito até o anodo. No lado do anodo, o hidrogênio reage com o ânion (O^{2-}) para formar H_2O . Os elétrons resultantes desta reação são capturados pelo anodo e entram no circuito externo através do interconectores. As reações que ocorrem nas células a combustível de óxido sólido estão representadas abaixo (CONCEIÇÃO, 2011).



As reações eletroquímicas, citadas acima, ocorrem na fronteira tripla que é estabelecida como a região de contato entre o catodo, o eletrólito e a fase gasosa (reagentes). Esta fronteira é de extrema importância, pois é no contato dessa interface trifásica que acontece a redução do oxigênio dentro da célula a combustível de óxido sólido (SILVA et al., 2011). A performance eletroquímica da célula é afetada diretamente pela natureza dessa interface e seu tamanho depende da microestrutura e composição do catodo e do eletrólito. Na Figura 2.2, há uma ilustração da fronteira tripla de uma célula a combustível de óxido sólido.

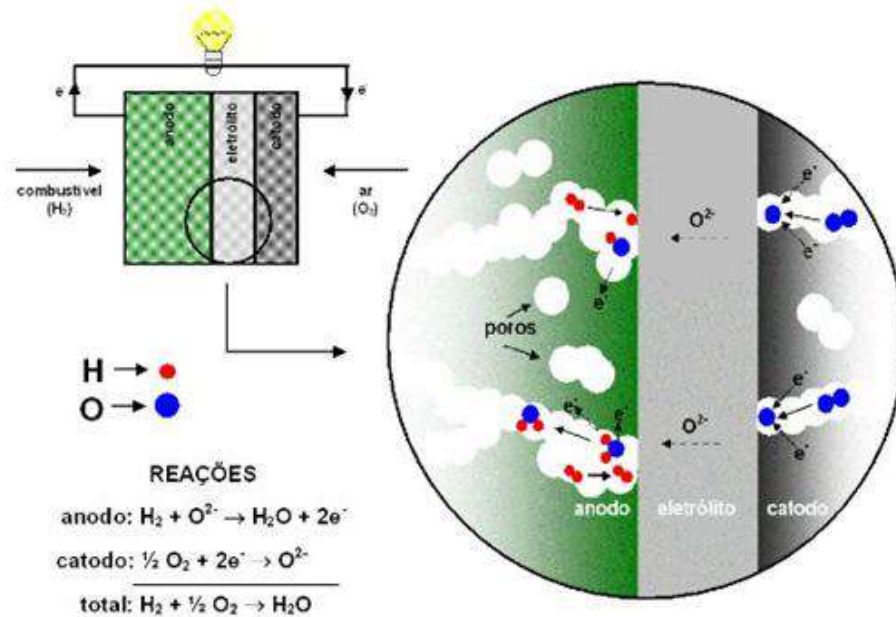


Figura 2.2 - Diagrama esquemático do funcionamento de uma célula a combustível a óxido sólido (FLORIO et al., 2007)

As células a combustível de óxido sólido são consideradas um dos dispositivos de conversão de energia mais promissores, por (CONCEIÇÃO, 2011):

- ✚ Sua alta eficiência (45-60%);
- ✚ Flexibilidade com relação ao combustível;
- ✚ Tempo de vida maior (40.000 a 80.000 horas);
- ✚ Co-geração de calor;
- ✚ Maior tolerância aos contaminantes (com exceção do enxofre);
- ✚ Cinética rápida, devido à alta temperatura de operação;

A eficiência deste tipo de célula a combustível é extremamente dependente da condutividade elétrica, estabilidade térmica e química e desempenho eletroquímico de seus componentes. Em particular, para eletrólitos finos, a potência de saída da célula depende fortemente da resistência de polarização na interface eletrodo/eletrólito e a atividade eletrocatalítica e estabilidade do catodo para a reação de redução de O_2 e do anodo para a reação

de oxidação de H₂ e de combustíveis, como metano. Portanto, materiais para eletrodo com alta atividade e estabilidade em condições de operação das SOFC são essenciais para alcançar o alto desempenho da célula a combustível (JIANG et al., 2007).

Por utilizar apenas materiais sólidos, incluindo o eletrólito, as células de combustível de óxido sólido são mais compactas e podem ser mais facilmente manipuladas. Assim, várias células podem ser empilhadas em série para aumentar a eficiência energética (IANOS et al., 2008).

No entanto, ainda existem alguns problemas a serem resolvidos a fim de obter um maior desempenho, como a instabilidade química, decorrente principalmente da fabricação e operação em temperaturas acima de 800°C. Além da eventual degradação dos componentes da célula durante o processo de fabricação e operação ao longo prazo. No entanto, muitos estudos têm sido relatados sobre os materiais mais adequados para compor as células (YAMAMOTO et al., 1996).

Os cermets de níquel com zircônia dopada com ítria (Ni-YSZ) são atualmente utilizados como anodos em SOFC, porque satisfazem a maioria dos requisitos: condutividade mista, estabilidade térmica e química em condições de funcionamento e atividade catalítica também para promover a oxidação do combustível. Existem vários problemas associados com o uso deste cermet, como o deposição de carbono, envenenamento por enxofre e degradação relacionada com a aglomeração de partículas de Ni.

Materiais de óxidos mistos, quando comparados com os cermets YSZ, apresentam um diferencial importante, devido aos múltiplos estados de oxidação que os metais de transição podem adquirir. A possibilidade desses vários estados de oxidação pode aumentar a condutividade eletrônica e facilitar a atividade catalítica.

Além disso, óxidos mistos são menos propensos às acumulações de carbono ou ao envenenamento com enxofre em relação aos cermets YSZ. Características tais como alta condutividade eletrônica, alta condutividade iônica e boa atividade catalítica têm sido relatadas em muitas perovskitas - óxidos metálicos mistos. Tais características são requisitos essenciais na seleção de materiais para o anodo de células a combustível (CANALES-VÁZQUEZ et al., 2003).

Sabe-se que os materiais para catodo de SOFC devem ter alta condutividade elétrica e iônica, porosidade adequada para o transporte de gás, compatibilidade térmica e química com o eletrólito e longa estabilidade. Perovskitas do tipo manganita de lantânio e manganita ferrita de lantânio dopadas com estrôncio são materiais promissores para fabricação de catodos em células a combustível de óxido sólido.

A reatividade das perovskitas com a maioria dos eletrólitos, que leva à formação de fases secundárias que podem afetar a condutividade elétrica na interface catodo/eletrólito, é um problema importante na utilização destes materiais para aplicações em SOFC. Um requisito

importante para o bom funcionamento da célula é a compatibilidade química entre o material do catodo e o eletrólito.

Uma das principais barreiras na operação de SOFC em baixas temperaturas é a polarização ôhmica do catodo. Por este motivo, já se utilizam materiais compósitos como catodos, uma vez que os requisitos necessários não são preenchidos por nenhum único material. Estes novos materiais podem estender a zona de reação eletroquimicamente ativa, melhorando o desempenho do catodo. Geralmente, a performance desses materiais compósitos é governada pela cinética da fronteira tripla, transporte de massa e queda ôhmica (ORTIZ-VITORIANO et al., 2011).

Os interconectores fornecem a conexão elétrica entre as células adjacentes e mantêm o combustível separado do oxidante. A alta temperatura de operação das células a combustível de óxido sólido impõe condições severas para os materiais componentes das células. A interconexão é exposta simultaneamente ao meio redutor do anodo e à atmosfera oxidante do catodo, por este motivo seus materiais devem atender aos requisitos mais rigorosos de todos os componentes: excelente condutividade elétrica, coeficiente de expansão térmica comparáveis aos de outros componentes da célula, a falta de porosidade, a fim de evitar a mistura de combustível e oxigênio, boa resistência mecânica, bem como estabilidade química e física. Embora os interconectores metálicos tenham vantagens quanto ao custo-benefício, eles são propensos à oxidação e não pode ser usado em altas temperaturas (IANOS et al., 2008).

Hoje em dia, o estudo de materiais para serem utilizados como interconectores em células de combustível de óxido sólido (SOFC) mostra que a cromita de lantânio (LaCrO_3), que pertence à família perovskita, é um material promissor para esta função. Este material cerâmico apresenta diversas propriedades necessárias, tais como boa compatibilidade termomecânica com outros componentes da célula em condições de operação, boa resistência mecânica em altas temperaturas, estabilidade química durante a operação das células, ou seja, sua capacidade de resistir tanto às condições redutoras no lado do ânodo e às condições oxidantes do catodo, em temperaturas de cerca de 1000°C (SETZ et al., 2011).

2.3. Perovskitas

2.3.1. Conceito

Perovskitas são óxidos cerâmicos mistos com estrutura química do tipo ABO_3 , onde A é geralmente um metal alcalino terroso ou terras raras e B um metal de transição. Os sítios A são ocupados por cátions com maiores raios iônicos que têm número de coordenação 12, enquanto que nos sítios B estão os cátions com menores raios iônicos com número de coordenação 6. A Figura 2.3 mostra a estrutura da perovskita do tipo ABO_3 .

O sítio A e as moléculas de oxigênio formam uma conformação mais próxima da cúbica, enquanto que o sítio B está contido nos vazios octaédricos do empacotamento. Se os raios iônicos são r_A , r_B e r_O , o fator de tolerância t , onde $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$, deve ficar dentro da faixa de $0,8 < t < 1,0$, e $r_A > 0,090 \text{ nm}$ $r_B > 0,051 \text{ nm}$ para formar uma estrutura cristalina para a perovskita (TANAKA et al., 2001).

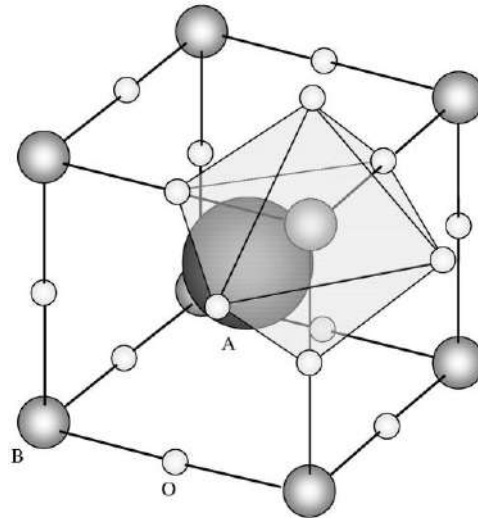


Figura 2.3 - Estrutura da perovskita ABO_3 : a bola preta é o sítio A, as bolas cinzas são os sítios B e as bolas brancas são os íons de oxigênio (TANAKA et al., 2001).

As perovskitas são interessantes como materiais de interconexão para células a combustível de óxido sólido, condutores iônicos, indicadores térmicos fotocatalisadores, catalisadores de combustão ou para outros processos catalíticos de alta temperatura, devido à sua alta estabilidade térmica e química. São relativamente estáveis em altas temperaturas ($900-1000^\circ \text{C}$) tanto em atmosfera oxidante como em redutora, possuem alto ponto de fusão, alta condutividade eletrônica e condutividade iônica baixa (ATHAWALE et al., 2011).

Mais especificamente para as células a combustível de óxido sólido, a perovskita do tipo cromita de lantânio é o material mais promissor para interconectores, devido à sua natureza refratária, resistência à corrosão e possibilidade de “*doping*” para melhorar certas propriedades, como condutividade elétrica, estabilidade e sinterização (EL-SHEIKH et al., 2010).

Pelo fato das cromitas de lantânio apresentarem problemas com sinterização, diversas técnicas são utilizadas para densificar o material, como dopar o sítio B com alguns elementos de transição como Co, Ni, Cu, etc ou dopar o sítio A com cálcio ou estrôncio juntamente com uma composição de cromo deficiente para melhorar a sinterização. Esta última opção promove a sinterização através de formação de uma fase líquida, porém pode resultar no surgimento de partículas secundária, prejudicando a operação de células a combustível (SUDA et al., 2002).

Verificou-se também que uma substituição parcial dos íons de lantânio por metais alcalino terrosos, como os íons Ca, Mg ou Sr, pode promover o aumento da estabilidade química e da condutividade elétrica quando comparado com as cromitas de lantânio puras (ATHAWALE et al., 2011).

Quanto aos sítios A, estudos mostraram que dopar cromitas de lantânio com cálcio facilita a sinterização do material em temperaturas moderadas. O magnésio também pode substituir parcialmente os sítios do cromo, pois o raio iônico do íon magnésio é significativamente menor do que o do íon lantânio e bastante próximo ao do íons cromo. No entanto, a presença do íon magnésio dificulta o movimento dos portadores de carga eletrônicos, diminuindo a sua mobilidade e resultando em uma condutividade elétrica reduzida quando comparada com os materiais dopados por outros elementos alcalinos terrosos. Além de possuir um coeficiente de expansão térmica bem menor que os outros componentes da célula a combustível de oxído sólido (YASUDA et al., 1995).

Ao realizar uma dopagem no sítio B há formação de vacâncias, pois neste procedimento os íons de cromo mudam de valência 3+ para 4+ para compensar a valência 2+ dos alcalinos terrosos. Isso se deve aos requisitos de neutralidade e modificação do raio iônico do cromo de $r(+3) = 0.0615\text{nm}$ para $r(+4) = 0,055\text{ nm}$. Esta mudança de valência promove um aumento da condutividade eletrônica (MONTROSS et al., 1997).

Portanto para se obter uma perovskita de qualidade, é importante selecionar corretamente o elemento a ser inserido nos sítios, controlar a valência dos elementos, aprimorar a área superficial e obter um efeito sinérgico, que é a combinação de dois íons diferentes em um sítio.

Uma das grandes vantagens de trabalhar com perovskitas é possuir uma grande variedade de composição e elementos constitutivos sem alterar essencialmente a estrutura básica. Além disso, a estequiometria e valência podem ser variadas amplamente. E as informações físicas e as propriedades químicas do estado sólido já são conhecidas (TANAKA et al., 2001).

2.3.2. Condutividade Elétrica

Cromitas de lantânio não dopadas são condutores eletrônicos do tipo p em condições oxidantes, sua condutividade elétrica é essencialmente devido aos buracos de elétrons na banda 3d dos íons cromo. São estáveis em uma ampla faixa de pressão parcial de oxigênio, 10^5 a 10^{-16} Pa em temperaturas entre 1100-1300 K.

As cromitas de lantânio não apresentam condutividade elétrica suficiente para serem utilizadas como interconector, mas pode ser aumentada através de dopagem. Os dopantes mais comuns são elementos alcalino-terrosos, que atuam como receptores de elétrons tanto no sítio A quanto no B e assim, aumentam a condutividade (FERGUS et al., 2004).

Após a dopagem de cátions divalentes, a diferença na carga iônica deve ser compensada. Em condições oxidantes, essa compensação de carga é principalmente eletrônica e as vacâncias de oxigênio são desprezíveis. A consequência de dopar um material cerâmico é a introdução de buracos de elétrons adicionais, assim aumenta substancialmente a condução eletrônica através do mecanismo de polaron, devido aos pequenos saltos na transição do Cr^{3+} para Cr^{4+} . Já no lado do anodo, que é uma atmosfera redutora, a compensação de carga iônica se torna significativa através da formação de vacâncias de oxigênio e há inversão na mudança das valências do cromo (Cr^{4+} para Cr^{3+}), causando uma diminuição sensível da condutividade eletrônica e uma pequena expansão do material, devido a um aumento do raio iônico do cromo. Esse gradiente de condutividade é, portanto, esperado para que exista interconexão com o outro lado (CHENG et al., 2005).

A condutividade das cromitas de lantânio dopadas com cátions divalentes são dependentes da pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}). Quanto maior for P_{O_2} , menor será o déficit de oxigênio na fórmula de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ e a compensação de carga é feita pela formação de Cr^{4+} . Nessa faixa, a condutividade é independente de P_{O_2} , mas a dependência de x é esperada. Em P_{O_2} menores, a formação de vacâncias de oxigênio torna-se notável e a concentração de Cr^{4+} fica menor, resultando na diminuição da condutividade (MIZUSAKI et al., 1984).

Dentre os elementos alcalino-terrosos, o estrôncio e o cálcio são os mais utilizados para fazer a dopagem. Há relatos na literatura da dopagem com bário nos sítios ocupados pelo lantânio e com magnésio nos sítios ocupados pelo cromo.

Fergus (2004) relatou que a condutividade de cromitas de lantânio dopadas com cálcio é maior comparada com as dopadas com estrôncio, pois o raio do Ca^{2+} (0,134 nm) é mais próximo do raio La^{3+} (0,136 nm), quando comparado com o do Sr^{2+} (0,144 nm). Quanto menor for a distorção, maior será a mobilidade e conseqüentemente, maior será a condutividade, para uma dada concentração. Além disso, o cálcio não apresenta formação de fase secundária.

No entanto, em baixas pressões parciais de oxigênio e em temperaturas mais elevadas, as cromitas de lantânio com estrôncio são mais estáveis. O autor ainda afirma que a resistência mecânica do material com estrôncio é maior, devido à manutenção da fase romboédrica em temperatura elevada, quando comparado com o de cálcio, que sofre transição de fase. Por esses motivos, ele afirma que o melhor material é a perovskita dopada com estrôncio.

Um inconveniente das cromitas de lantânio dopadas tanto com cálcio quanto com estrôncio é que ambas, nas condições de operação das células a combustível de óxido sólido, podem provocar uma separação de fases, nas formas de CaO , SrO ou CaCr_2O_4 . Uma vez que estes compostos têm baixa condutividade eletrônica, a precipitação destes óxidos na interface eletrodo/interconector pode causar degradação e baixar a eficiência da célula (SAKAI et al., 2000).

2.3.3. Expansão Térmica

O material de interconexão, além de ter boa condutividade elétrica para minimizar as perdas ôhmicas, deve ser estável em condições oxidantes e redutoras, pois é exposto ao catodo e ao anodo. Para operar em temperaturas elevadas, os interconectores devem ter um coeficiente de expansão térmica (CTE) com valor próximo aos valores dos outros componentes da célula para minimizar as tensões térmicas (FERGUS et al., 2004).

Em torno de 260° C, a cromita de lantânio não dopada sofre uma transição de fase estrutural de ortorrômbica para romboédrica acompanhado por um encolhimento do volume. Dopar este material com diferentes espécies, como cálcio ou estrôncio, em quantidades inadequadas, modificam o coeficiente de expansão térmica e características da fase de transição, causando uma incompatibilidade de expansão térmica com os componentes próximos da célula.

Além disso, a expansão térmica está diretamente relacionada com o oxigênio não-estequiométrico. Sob atmosferas redutoras, há formação de vacâncias de oxigênio ao custo de Cr^{4+} . A estrutura se expande por causa da redução da atração coulômbica entre cátions e ânions e simultânea redução de Cr^{4+} ao maior Cr^{3+} (CHENG et al., 2005).

O valor da expansão máxima tolerável para as cromitas de lantânio usadas como interconectores não está bem definida. Tanaka et al. (2001) acreditam que uma expansão de 0,1% numa $P_{\text{O}_2} = 10^{-16}$ atm e temperatura de 1000° C pode evitar o fracasso das placas de interconexão. Por isso, é fundamental o estudo termodinâmico para avaliar e prever a estabilidade e compatibilidade dos componentes à temperatura de funcionamento de células a combustível (SIMMER et al., 2000).

2.4. Método de Combustão

A síntese de combustão é um método eficaz e de baixo custo para a produção de diversos materiais industrialmente úteis. Consiste em levar uma solução aquosa, contendo sais metálicos e um combustível orgânico, a temperaturas na faixa de 400-600° C. Os sais metálicos geralmente são nitratos, devido à sua boa solubilidade em água. A mistura aquosa entra em ebulição e em seguida, ocorre uma reação química exotérmica muito rápida e auto-sustentável, que resulta em um material em pó, geralmente com estrutura cristalina.

Uma característica interessante desta técnica é que o calor necessário para conduzir a síntese é fornecido através da reação exotérmica que ocorre entre os reagentes, por esta razão a quantidade de calor que tem de ser fornecida por uma fonte externa é reduzida. É a combinação dos nitratos com o agente combustível que provoca a ignição da mistura, liberando o calor necessário para a síntese. Deste modo, o processo de combustão não precisa ocorrer em altas

temperaturas por um longo período de tempo, minimizando então o aparecimento de partículas sinterizadas. Um dos pontos importantes deste método é que como os reagentes são misturados em água, esta solução aquosa tem uma boa homogeneidade química, facilitando a reação quase instantânea entre os reagentes.

A síntese de combustão apresenta várias vantagens, tais como: baixo custo das matérias-primas; processo de preparação é relativamente simples e rápido; obtêm-se pó fino com alta homogeneidade.; além de ser um método barato, devido à economia de energia. Mas por outro lado, as reações envolvidas são bastante complexas. Seu mecanismo não é ainda bem compreendido, provavelmente devido ao tempo curto de síntese e aos diversos parâmetros que influenciam o processo (Biamino et al., 2004).

Este método de preparação permite uma síntese eficaz de uma variedade de materiais com tamanho nanométrico para células a combustível, supercapacitores, baterias, células solares, dentre outros. Diversos trabalhos tem utilizado esta técnica para a síntese de materiais para células a combustível de óxido sólido (SOFC).

O combustível é um componente importante para a preparação de óxidos pelo método de combustão. Para a produção uniforme dos pós de óxidos com estequiometria controlada com precisão, reagentes como uréia e glicina são utilizados. Outros compostos orgânicos são amplamente estudados, como: alanina, asparagina, serina, metil-celulose de amônio, acetato de citrato de amônio e tartarato de amônio. Ainda há trabalhos publicados sobre a combinação de combustíveis, como o ácido cítrico e ácido succínico; ácido cítrico e glicina, uréia, alanina, etc (ARUNA et al., 2008).

BHATT et al. (2011) sintetizaram cromitas de lantânio dopadas com estrônio (LSC) através do método de combustão e utilizaram o ácido cítrico como agente combustível. RASHAD et al. (2011) sintetizaram LSC através de uma variação do método de combustão, onde eram usadas trietanol amina (TEA), n-butil amina (NBA) e etileno diamina (EDA) como precursores complexos orgânicos.

Estudos mais recentes mostram que o uso de aditivos na mistura reacional aumenta o calor do meio sem alterar a composição química final do produto e um exemplo desses aditivos é o nitrato de amônio.

A adição do nitrato de amônio na mistura com os reagentes tem a finalidade de conduzir a síntese de combustão com uma ignição mais rápida e em temperaturas mais baixas.

De uma maneira geral, a adição de substâncias adequadas e capazes de reagir com o combustível, em baixas temperaturas, de forma exotérmica, parece ser um método eficaz para diminuir a temperatura de ignição, aumentar a velocidade de síntese e impedir reações secundárias de decomposição térmica (BIAMINO et al., 2004).

SEGADÃES et al. (1998) investigaram o efeito da adição de nitrato de amônio ao meio reacional, para o preparo de titanato de alumínio, onde o agente combustível usado era a uréia. Sua intenção era produzir mais gases de combustão, que aumentaria a porosidade do material formado e impulsionar a reação global para que a alta barreira de energia de ativação da síntese fosse ultrapassada. O nitrato de amônio atuava como um auxiliar de combustão, sem alterar a temperatura teórica de combustão.

HWANG et al. (2005) verificaram que a natureza da reação de combustão e as características (tamanho do cristalito, área superficial, teor carbônico, etc.) do produto sintetizado depende da quantidade de oxigênio na mistura reacional. Além disso, constataram que o nitrato de amônio é uma fonte extra de oxigênio necessária para uma reação de combustão completa.

2.5. Sinterização

Neste processo, pós cristalinos ou não cristalinos sofrem tratamento térmico, cuja temperatura é inferior a sua temperatura de fusão. Este aquecimento promove a aceleração da difusão dos átomos constituintes sobre a superfície das pequenas partículas, ligando umas às outras sem que a cerâmica sofra significativa distorção de sua forma original. Assim, os poros são eliminados e a densidade da cerâmica aumenta.

O processo de sinterização ocorre em três estágios: no primeiro, as partículas se rearranjam formando um pescoço entre os pontos de contato. No segundo estágio, há uma diminuição da porosidade devido à aproximação dos centros de massas das partículas. E no último, não há mais porosidade, uma vez que seu valor diminui por causa do transporte de massa ao longo dos contornos de grãos – difusão via contornos de grão.

A Figura 2.4 mostra o comportamento das partículas na cerâmica durante o processo de sinterização.

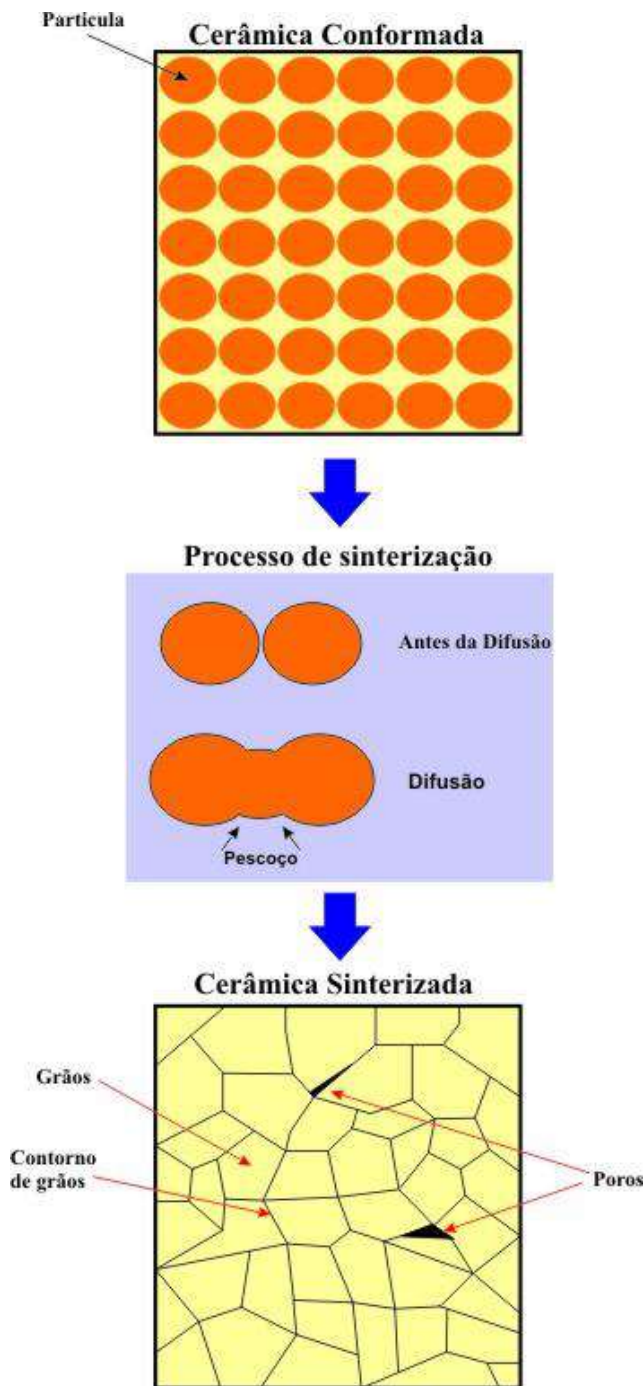


Figura 2.4 - Processo de difusão e obtenção de um corpo sinterizado (GUARANY, 2008).

Durante a sinterização, há redução da energia livre de superfície do sistema, que acarreta em um material com menor área superficial e interface dos pós compactados. Um detalhe importante é que a densificação do material é afetada diretamente pelas mudanças na forma dos grãos (CONCEIÇÃO, 2011).

As propriedades físicas de um corpo sinterizado não dependem apenas do tamanho de cada pequeno cristalito, mas também, do contorno de grãos e poros. Como exemplos têm-se os casos de fratura mecânica onde o corpo cerâmico sofre fraturas entre o contorno de grãos e em cristais é observada uma clivagem nos planos cristalinos. Outro exemplo de propriedade física afetada é a constante dielétrica. A existência de uma grande quantidade de poros na cerâmica pode reduzir sensivelmente o valor da constante dielétrica.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1. Preparação dos materiais

3.1.1. Preparação do Pós

Os pós foram produzidos através do método de combustão e os reagentes utilizados para a síntese estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese dos pós através do método de combustão.

Reagentes	Fórmula Molecular	Fabricante
Nitrato de estrôncio P.A	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Vetec
Nitrato de lantânio hexahidratado P.A.	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec
Nitrato de cromo III P.A. nonahidratado	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec
Nitrato de amônio P.A. ACS	NH_4NO_3	Vetec
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Vetec
Alanina	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	Vetec
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	Vetec

Os reagentes foram pesados na proporção adequada e adicionados em um cadinho de porcelana e, em seguida, aquecidos à 80° C sob agitação constante, até a formação de um gel. A mistura reacional é então colocada em uma mufla, já previamente aquecida em 300° C, até a amostra sofrer ignição. Por fim, as amostras são calcinadas; primeiramente ocorre o aumento da temperatura no forno de 10° C/min até que se alcance 900° C e as amostras permanecem por 6 horas nesta temperatura. O fluxograma representando esse método de síntese encontra-se na Figura 3.1.

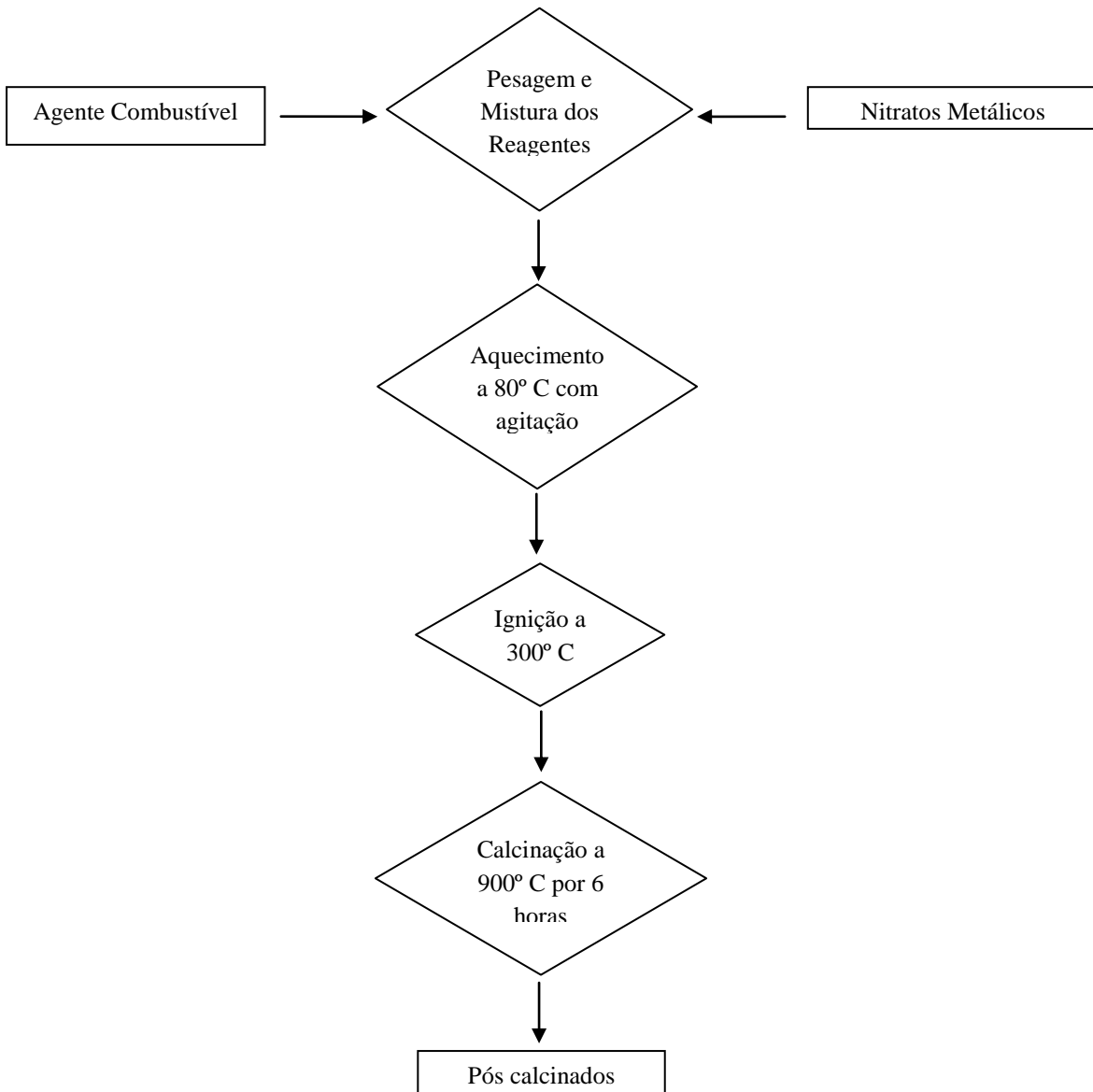


Figura 3.1 – Fluxograma do preparo dos pós calcinados.

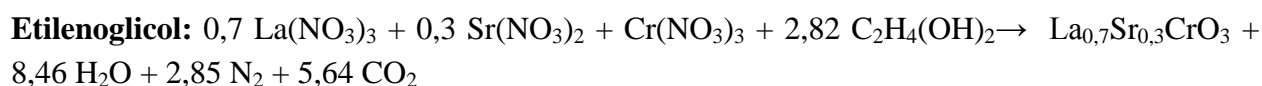
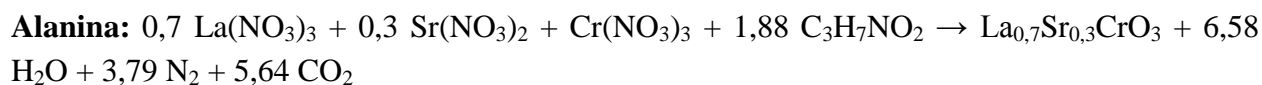
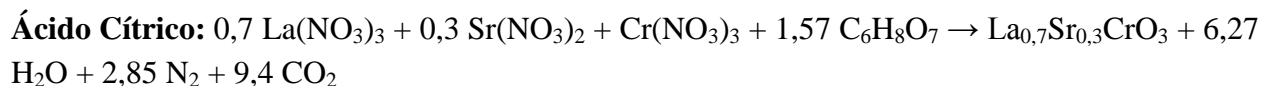
O cálculo da quantidade de combustível utilizada na síntese por combustão é baseado na seguinte expressão $\sum n_i \cdot v_i = 0$, onde n_i é o número de mols dos nitratos e do combustível (ácido cítrico, alanina ou etilenoglicol) e v_i é o número de oxidação dos respectivos reagentes (SILVA et al., 2011). A Tabela 3.2 mostra os números de oxidação para os reagentes utilizados na síntese.

Tabela 3.2 - Número de oxidação dos reagentes utilizados.

Reagentes	Número de Oxidação
Sr(NO ₃) ₂	-10
La(NO ₃) ₃ . 6 H ₂ O	-15
Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	-15
C ₆ H ₈ O ₇	+18
C ₃ H ₇ NO ₂	+15
C ₂ H ₄ (OH) ₂	+10

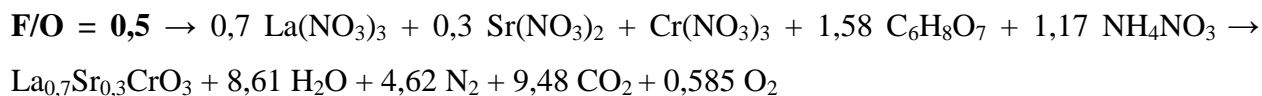
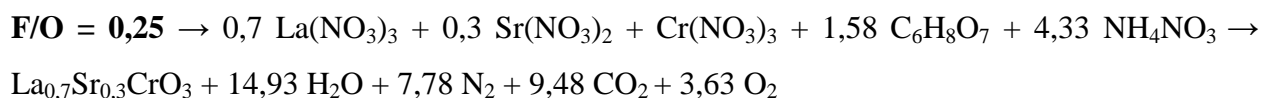
Neste trabalho, foram utilizados os valores de 1/3 e 2/3, aproximadamente, das razões calculadas sem o nitrato de amônio para cada um dos agentes combustíveis, já estudadas recentemente por SILVA et al. (2011). Todos os cálculos envolvidos nesta parte estão no Anexo.

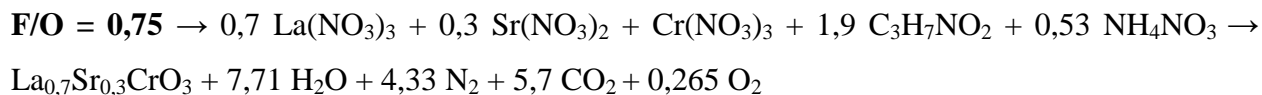
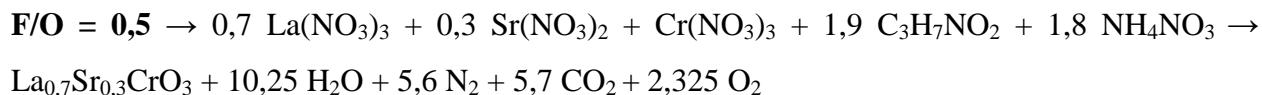
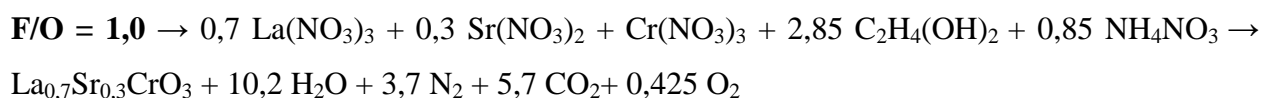
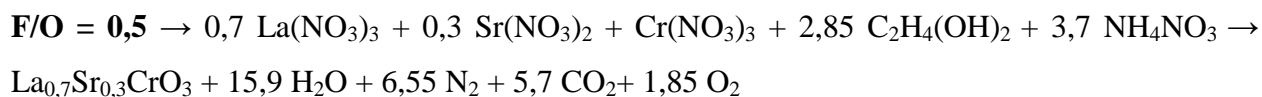
As reações de combustão na ausência do nitrato de amônio estão representadas abaixo.



A seguir são mostradas as reações para cada proporção de agente combustível/oxidante com a adição do nitrato de amônio.

Ácido Cítrico:



Alanina:**Etilenoglicol:**

A Tabela 3.3 mostra as razões estequiométricas estudadas para cada agente combustível com a adição do nitrato de amônio. As razões estequiométricas apresentadas na segunda coluna da Tabela 3.3 foram obtidas dividindo o número de moles do agente combustível pelo número de moles totais dos reagentes (nitratos).

Tabela 3.3 – Razões estequiométricas e as de estudo para cada agente combustível analisado.

Agentes Combustíveis	Razão (sem nitrato de amônio)	Razões estudadas neste trabalho
Ácido Cítrico	$F/O = 1,58 / 2 = 0,79$	$F/O = 0,25 \text{ e } 0,5$
Alanina	$F/O = 1,9 / 2 = 0,95$	$F/O = 0,5 \text{ e } 0,75$
Etilenoglicol	$F/O = 2,85 / 2 = 1,425$	$F/O = 0,5 \text{ e } 1,0$

3.1.2. Preparação das Pastilhas

Os pós foram colocados em um molde cilíndrico com 13 mm de diâmetro da marca PerkinElmer e compactados com uma carga de 5 toneladas numa prensa uniaxial da marca Potente Brasil em um dos laboratórios do Departamento de Processos Inorgânicos (DPI).

As pastilhas foram sinterizadas em mufla a 1300° C por 6 h sob uma taxa de aquecimento de 10° C/min.

3.2. Caracterização

3.2.1. Caracterização dos Pós

3.2.1.1. Temperatura Máxima de Chama e Tempo de Ignição

Esses parâmetros são obtidos na etapa de preparação dos pós, através do monitoramento da variação da temperatura com o auxílio de um termopar. Assim, é possível observar a temperatura máxima de chama que a amostra alcançou e o tempo necessário para início da reação de combustão.

3.2.1.2. Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

As análises foram realizadas em uma termobalança da marca *TA*, modelo *SDT Q600*. As amostras foram submetidas a aquecimento até 1000° C a uma taxa de 5° C/min sob fluxo de 50 mL/min de ar sintético.

3.2.1.3. Difração de Raios X (DRX)

Para determinar as fases cristalinas e os parâmetros de rede dos pós sintetizados foi utilizada a difração de raios X (DRX). Cada amostra foi colocada numa pequena placa de vidro e analisada no difratômetro da marca *Rigaku MiniFlex II* (Figura 3.2) com tubo de Cu e monocromador, com velocidade de 2° min⁻¹ e variação do ângulo de 10 a 90°.



Figura 3.2 – Difratorômetro utilizado nas análises.

Os parâmetros de célula das perovskitas foram calculados através dos softwares *Unitcell/Fullprof*. A partir dos difratogramas das amostras, o tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando a Equação de Scherrer (equação 1):

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde:

d = tamanho de cristalito

λ = comprimento de onda dos raios X ($\lambda = 0,154$ nm)

β = largura na metade da altura do pico de difração escolhido

k = Constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

θ = ângulo de difração correspondente ao pico escolhido

3.2.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os pós foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura da marca *Hitachi*, modelo *TM-1000*, mostrado na Figura 3.3, para se observar sua morfologia. A tensão de aceleração foi de 20 kV, usando espalhamento de elétron secundário sob alto vácuo.



Figura 3.3 – Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado nas análises.

3.2.2. Caracterização das Pastilhas

3.2.2.1. Densidade Aparente e Porosidade

As pastilhas foram levadas a uma estufa a 100° C por uma hora para que estas pudessem perder umidade. Em seguida, foram pesadas para se obter a massa seca de cada amostra e colocadas em béchers com água a 100° C por quatro horas. Depois, as pastilhas foram levemente secas em papel toalha e pesadas novamente para saber a massa úmida delas.

Por fim, o sistema de Arquimedes foi montado e obteve-se finalmente a massa da amostra imersa em água. Com os valores das massas seca, úmida e imersa de cada pastilha, calculou-se os valores da porosidade aparente e da porosidade através do método de Arquimedes, que tem como princípio a ação das forças empuxo e peso em um corpo imerso em água. Para o cálculo da densidade aparente, foi utilizada a seguinte fórmula (equação 2):

$$\rho_A = \frac{M_s \times \rho_L}{M_u - M_i} \quad (2)$$

Onde: ρ_A = densidade aparente (g/cm^3);

M_s = massa seca (g);

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

M_u = massa úmida (g);

M_i = massa imersa (g).

A densidade teórica foi calculada a partir da seguinte expressão (equação 3):

$$\rho_t = \frac{n \times A}{V \times N_{AV}} \quad (3)$$

Onde: n = n° de átomos por célula unitária

A = massa atômica do elemento

V = volume da célula unitária

N_{AV} = n° de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$)

Os dados referentes a célula unitária para cada um dos materiais sintetizados foram obtidos através da observação das fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS utilizadas na identificação das fases.

E por fim foi calculada a porosidade das pastilhas utilizando a equação 4 abaixo:

$$P = \left(\frac{\rho_t - \rho_A}{\rho_t} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde: P = porosidade (%)

ρ_t = densidade teórica (g/cm^3)

ρ_A = densidade aparente (g/cm^3)

3.2.2.2. Condutividade Elétrica

Primeiramente, foram medidos os diâmetros das pastilhas com o auxílio de um micrômetro digital da marca *Mitutoyo*. Depois, estas foram inseridas num forno termoeletrico da marca *Maitec* acoplado a um multímetro da marca *Agilent 34420A*, de onde se obtiveram as leituras de resistência elétrica. A unidade de medida de condutividade encontra-se na Figura 3.4.

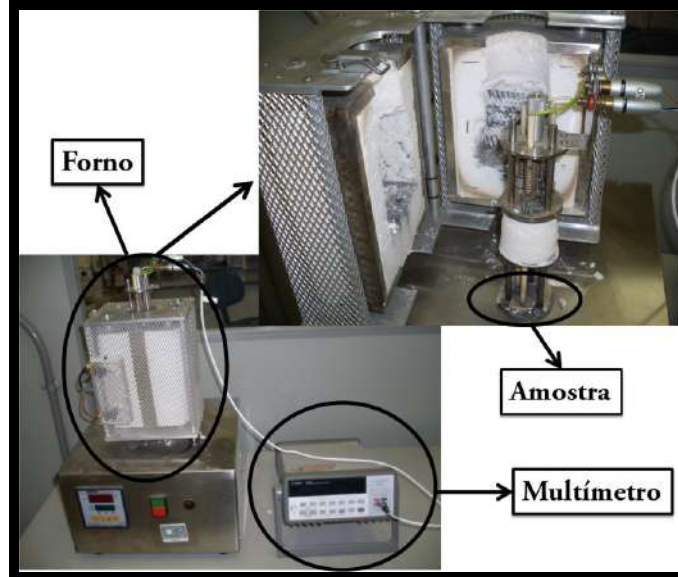


Figura 3.4 - Unidade de medida de condutividade elétrica (SILVA et al, 2011).

Foi feita uma programação, onde se eleva a temperatura até 1000° C a uma taxa de 10° C/min. Em intervalos de 100° C a partir de 400° C, foram lidos três valores de resistência elétrica para fazer uma média posteriormente.

Com os valores de resistência elétrica, é possível obter a resistividade elétrica de cada pastilha analisada com a seguinte fórmula (equação 5):

$$R = \frac{\rho \times l}{A} \quad (5)$$

Onde: **R** = resistência elétrica (Ω)

ρ = resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)

l = espessura da pastilha (cm)

A = área da seção transversal (cm^2)

Por fim, encontram-se os valores finais de condutividade elétrica através do inverso dos valores de resistividade elétrica, como é mostrado a seguir (equação 6):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (6)$$

Onde: σ = condutividade elétrica $((\Omega \cdot \text{cm})^{-1} = \text{S/cm})$

ρ = resistividade elétrica $(\Omega \cdot \text{cm})$

Uma vez obtidos os valores de condutividade elétrica (S/cm), foram calculadas as energias de ativação para cada pastilha a partir da equação de Arrhenius linearizada (equação 7):

$$\ln(\sigma \cdot T) = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (7)$$

Onde: σ = condutividade

A = constante pré-exponencial

E_a = energia de ativação

R = Constante universal dos gases

T = temperatura (K)

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1. Caracterização dos Pós

4.1.1. Temperatura Máxima de Chama e Tempo de Ignição

Com o objetivo de determinar alguns parâmetros termodinâmicos relacionados às reações de combustão, foi feito, através de um termopar inserido no meio reacional, o acompanhamento da temperatura do sistema de combustão em função do tempo de reação. As Figuras 4.1 a 4.3 mostram o comportamento da temperatura da amostra com o passar do tempo.

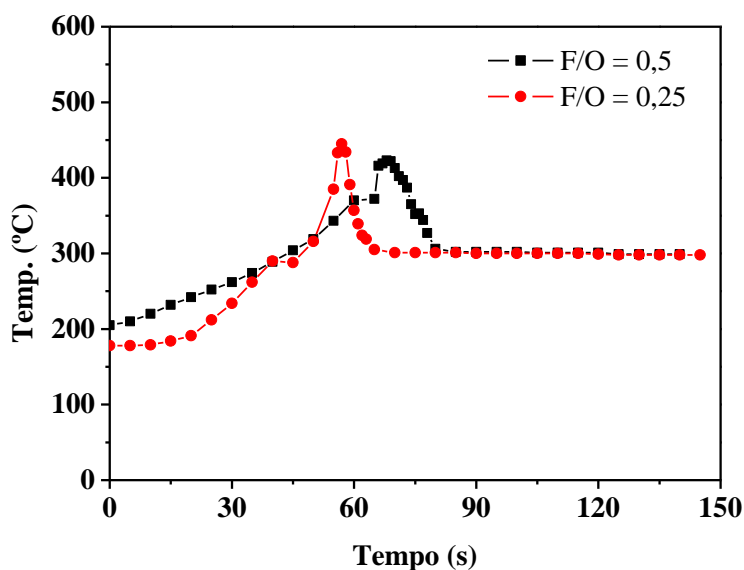


Figura 4.1 – Medidas da temperatura de chama utilizando o ácido cítrico como agente combustível, com as razões de agente combustível e oxidante: 0,25 e 0,5.

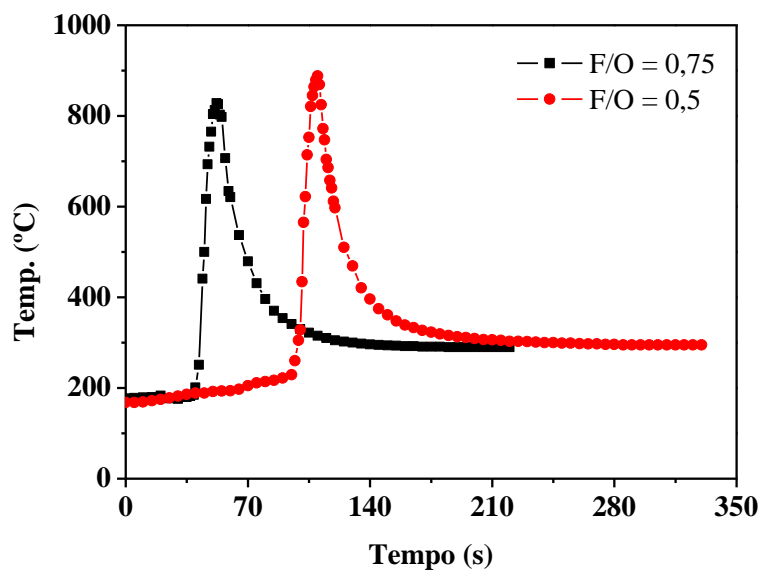


Figura 4.2 – Medidas da temperatura de chama utilizando a alanina, como agente combustível com as razões de agente combustível e oxidante: 0,5 e 0,75.

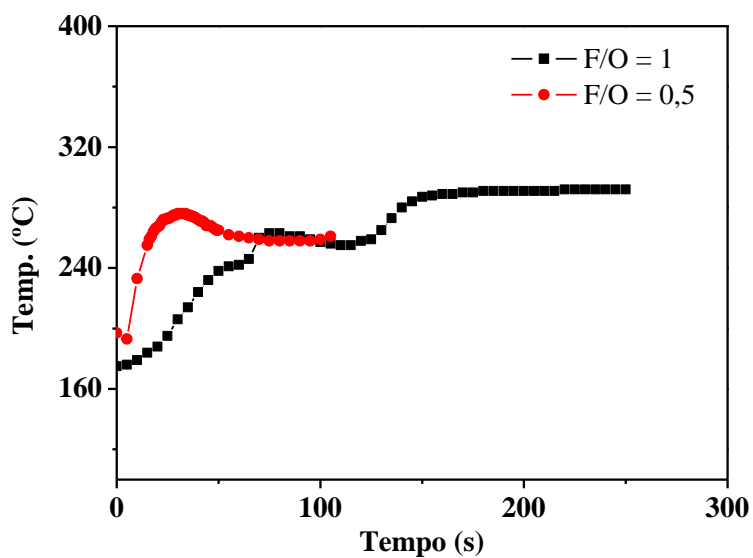


Figura 4.3 – Medidas da temperatura de chama utilizando o etilenoglicol como agente combustível, com as razões de agente combustível e oxidante: 0,5 e 1,0.

As duas proporções de combustível/oxidante para o ácido cítrico apresentaram temperaturas máximas de chama muito próximas. Para o ácido cítrico com razão F/O = 0,5 houve um aumento de temperatura linear nos primeiros segundos, que justifica a dificuldade de se verificar o tempo de ignição desta amostra. Já a amostra de ácido cítrico com razão F/O = 0,25 alcançou uma temperatura máxima de chama ligeiramente maior, com um tempo de ignição um pouco menor. Ainda assim, ambas as amostras não apresentaram o perfil típico observado para as reações onde ocorrem combustão, o que pode causar uma quantidade apreciável de fases secundárias ao material formado.

As duas amostras da alanina apresentaram as mais elevadas temperaturas máximas de chama. Além disso, houve um rápido aumento de temperatura em um pequeno intervalo de tempo, indicando uma combustão completa em ambos os casos, o que possibilita a formação de uma fase mais bem definida. HWANG et al. (2005) falaram em seu estudo da importância da evolução de gases na reação de combustão para se obter materiais porosos, com alta área superficial e nanométrico. Com a proporção 0,5 obteve-se um maior tempo de ignição, o que, segundo a literatura, proporciona maior formação de gases e, portanto, a obtenção de materiais mais porosos, cristalinos e nanométricos, quando comparado com a proporção 0,75 da alanina. Nas duas proporções de combustível/oxidante da alanina pode-se afirmar que houve combustão completa dos materiais.

É possível observar que o etilenoglicol 0,5 alcançou sua temperatura máxima de chama rapidamente, favorecendo uma combustão incompleta do material que gera grande quantidade de resíduos orgânicos, poucos gases e conseqüentemente, uma má formação de fase. O etilenoglicol 1,0 teve duas etapas de micro combustão. Em ambas as proporções não houve uma combustão completa, devido suas baixas temperaturas de chama e pequenos tempos de ignição, o que pode estar relacionado com a evaporação do agente combustível na etapa de formação de gel, uma vez que, por ser líquido a temperatura ambiente, o etilenoglicol possui uma temperatura de ebulição baixa. Os dados físico-químicos referentes aos agentes combustíveis utilizados encontram-se na Tabela 4.2.

Ao analisar os dados da Tabela 4.1, verifica-se que apenas a alanina teve um perfil de ignição completa, pois apresentou maiores tempos de ignição e temperatura máxima de chama capaz de gerar uma queima completa do material. As baixas temperaturas máximas de chama do etilenoglicol, que é um combustível líquido, podem ser atribuídas à evaporação do combustível no início do aquecimento, causando uma perda de massa deste reagente.

Tabela 4.1 – Tempo de ignição e temperatura máxima de chama para cada amostra.

<i>Amostras</i>	<i>Tempo de Ignição (segundos)</i>	<i>Temperatura Máxima de Chama (°C)</i>
Ácido Cítrico 0,25	45	445
Ácido Cítrico 0,5	75	423
Alanina 0,5	95	888
Alanina 0,75	39	828
Etilenoglicol 0,5	5	276
Etilenoglicol 1,0	5 / 120	263 / 291

Silva et al. (2011) realizaram este mesmo ensaio com diversos agentes combustíveis, mas sem a adição de nitrato de amônio. Foi observado que o maior valor de temperatura máxima de chama foi da amostra preparada com alanina. E quanto ao tempo de ignição, o etilenoglicol e a alanina apresentaram o menor e maior valor, respectivamente. Da mesma forma que nesse trabalho, o autor também teve dificuldade em observar o tempo de ignição do ácido cítrico.

A Tabela 4.2 mostra os valores de algumas propriedades físico-químicas dos agentes combustíveis, que são importantes para entender os resultados mostrados acima. O baixo calor de combustão do ácido cítrico pode explicar a ausência de ignição das amostras. Já a alanina, que possui um alto calor de combustão, alcançou elevadas temperaturas de chama. Um fator muito importante, que é um dos objetivos deste trabalho, é selecionar o combustível correto para a síntese dos materiais cerâmicos, pois este não deve permitir que a reação ocorra de forma violenta.

Tabela 4.2 – Propriedades físico-químicas dos agentes combustíveis utilizados.

Propriedades	Agentes Combustíveis		
	Ácido Cítrico	Alanina	Etilenoglicol
Massa Molar (g.mol ⁻¹)	192,1	89,1	62,1
Calor de Combustão (KJ.g ⁻¹)	9,3	18,2	17,0
Ponto de Fusão (°C)	153	258	-12,9

4.1.2. Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

A Figura 4.4 mostra a perda de massa para cada agente combustível em suas diferentes proporções de combustível/oxidante, enquanto que as figuras 4.5 a 4.7 são resultados da análise termodiferencial das seis amostras estudadas.

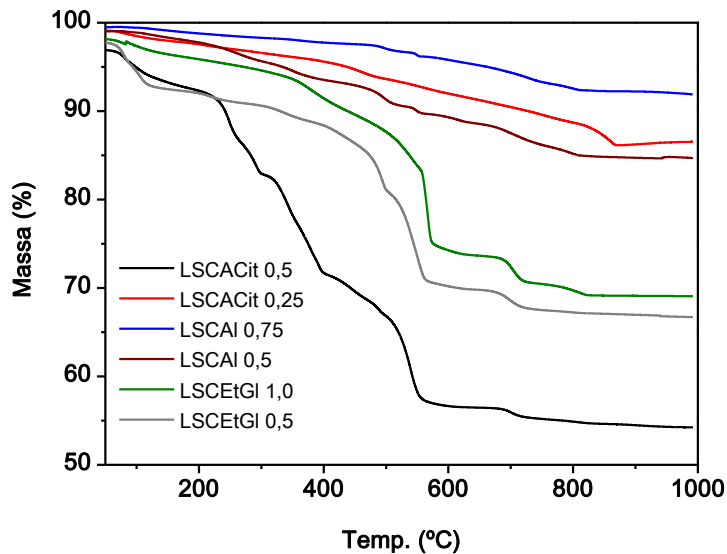


Figura 4.4 – TGA das amostras antes da calcinação.

Nota-se que há etapas de decomposição térmica em comum para as seis curvas. A primeira etapa é observada até 200° C aproximadamente, atribuída à perda de água das amostras. A segunda é entre 400 e 600° C e pode ser oriunda da decomposição dos resíduos orgânicos que não foram queimados totalmente durante a síntese.

Observa-se que a alanina tem perda de massa total de até 15%, enquanto que o etilenoglicol perde aproximadamente até 30% de sua massa. O ácido cítrico apresenta comportamentos bem diferentes ao mudar a proporção combustível/oxidante de suas amostras. O ácido cítrico 0,25 tem cerca de 10% de perda de massa, já o ácido cítrico 0,5 perde 45% de sua massa, indicando que a síntese com maior concentração de ácido cítrico gerou uma maior quantidade de materiais orgânicos, seja oriundos da combustão incompleta ou mesmo do agente combustível que não reagiu.

Em sua publicação, Silva et al. (2011) também obtiveram grandes perdas de massa com os combustíveis ácido cítrico e etilenoglicol, que foi associado a combustão incompleta na síntese dos materiais. A amostra preparada com ácido cítrico apresentou uma perda de 72% de sua massa, devido à ausência de ignição na síntese e baixa temperatura de combustão, com grandes quantidades de resíduos orgânicos.

BIAMINO et al. (2004) sintetizaram cromitas de lantânio com adição de nitrato de amônio pelo método de combustão e observaram 85% de perda de massa, aproximadamente. Os autores afirmam que quando o nitrato de amônio está presente nos reagentes, a temperatura reacional aumenta mesmo após a ignição, explicando assim a alta porcentagem de perda mássica da amostra.

RIDA et al. (2007), ao sintetizar cromitas de lantânio pelo método Pechini (Sol-gel) com utilização do ácido cítrico para o preparo do gel, encontraram 15% de perda de massa e três picos importantes em seu TGA. O primeiro em 110° C, o autor associa à água de hidratação contida na amostra; o segundo pico em 515° C é associado à decomposição de carbonatos e oxicarbonatos remanescentes. E o último pico, em 700° C, corresponde principalmente à perda de oxigênio que resulta na geração das cromitas de lantânio.

ZUPAN et al. (2000) sintetizaram $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ através do método citrato-nitrato e perceberam nas análises de TGA que as perdas de massa estão associadas às diferentes proporções de citrato/nitrato (c/n) utilizadas e aos tipos de empacotamento que as amostras apresentavam antes da combustão. As amostras em forma de pastilhas e nas proporções c/n = 0,18 e 0,23 foram as que perderam menos massa, cerca de 2%.

Já YANG et al. (2000) sintetizaram $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ para $x = 0; 0,1; 0,15; 0,2$ e $0,3$ pelo método glicina-nitrato. E observaram que para $x=0,2$, há duas etapas de perda de massa. A primeira foi em 50-130° C e estava associada à eliminação de água adsorvida no pó. E a segunda em 160-370° C, associada à decomposição e descarbonização de compostos orgânicos residuais.

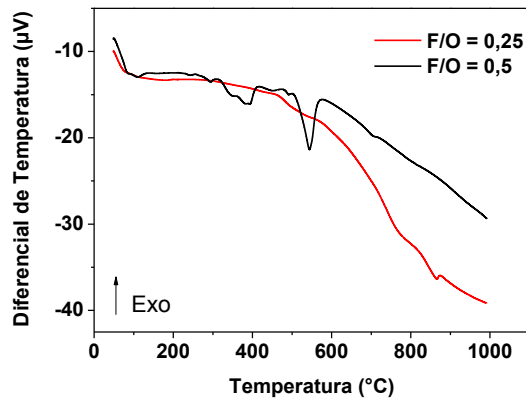


Figura 4.5 – DTA das amostras preparadas com Ácido Cítrico.

Na curva da análise termodiferencial do ácido cítrico 0,25, há apenas um discreto pico endotérmico em cerca de 850° C, que pode ser explicada pela decomposição completa dos carbonatos formados durante a reação de combustão.

E na curva do ácido cítrico 0,5, observam-se três grandes picos endotérmicos. O primeiro pico, em 100° C aproximadamente, pode ser oriundo da água de dessorção. O segundo, em cerca de 350° C, pode estar associado à decomposição dos resíduos orgânicos, principalmente do combustível remanescente da combustão. E o último, em 550° C aproximadamente, pode ser gerado pela dissociação completa dos carbonatos produzidos durante a síntese de combustão.

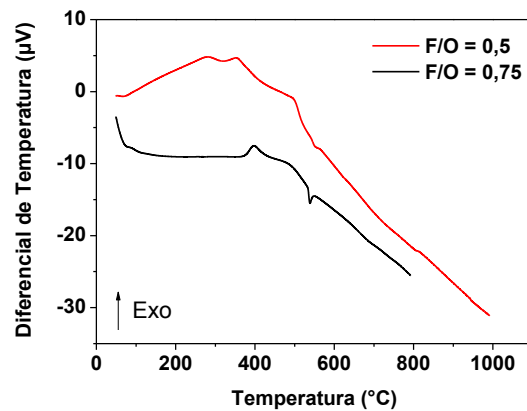


Figura 4.6 – DTA das amostras preparadas com Alanina.

Na curva da alanina, tanto na proporção combustível / oxidante igual 0,5 quanto na proporção combustível/oxidante igual 0,75, as amostras tiveram comportamentos muito semelhantes. No entanto, para que se entenda melhor os fenômenos que estão ocorrendo de fato, talvez fosse importante a análise do gráfico DTG correspondente, por exemplo.

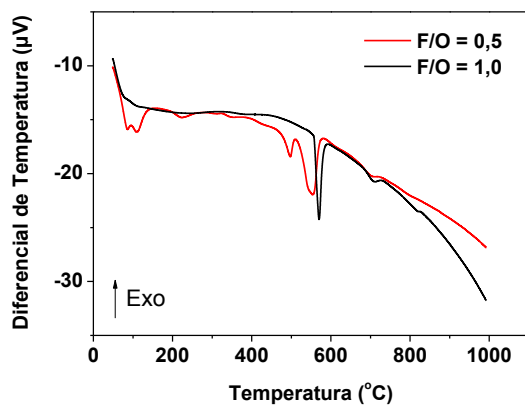


Figura 4.7 – DTA das amostras preparadas com Etilenoglicol.

Já para o combustível etilenoglicol, as curvas para cada proporção tiveram comportamentos bem distintos. O etilenoglicol 0,5 apresentou quatro picos endotérmicos, sendo que dois deles estavam próximos, entre 400° e 600° C, possivelmente por causa da queima incompleta dos reagentes que gera diversas matérias orgânicas. E o etilenoglicol 1,0 apresentou três picos endotérmicos, sendo um bem mais acentuado em cerca de 600° C.

4.1.3. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos dos pós sintetizados com diferentes proporções de agente combustível/oxidante estão nas Figuras 4.8 a 4.10.

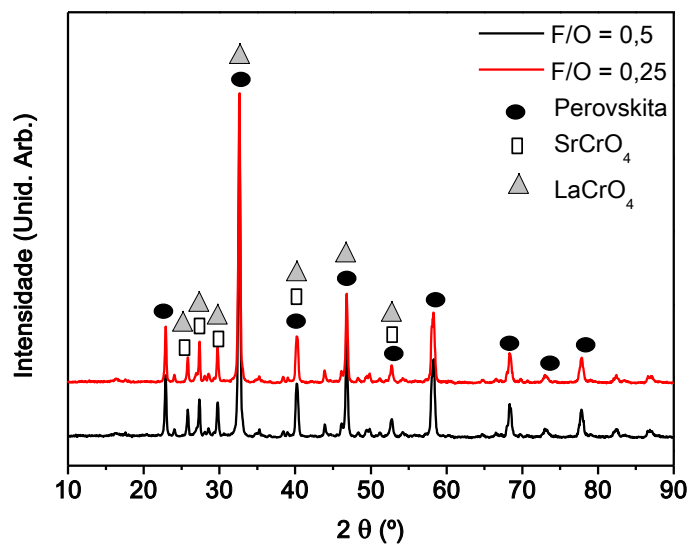


Figura 4.8 – Difratoigramas das amostras obtidas com o ácido cítrico como agente combustível.

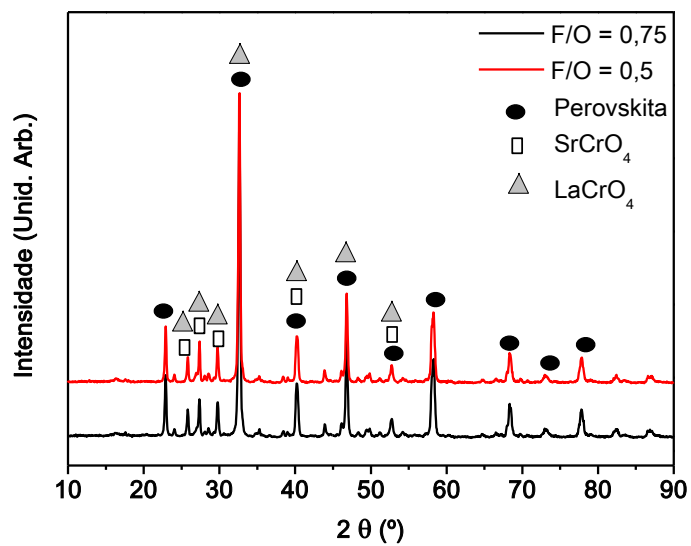


Figura 4.9 - Difratoigramas das amostras obtidas com a alanina como agente combustível.

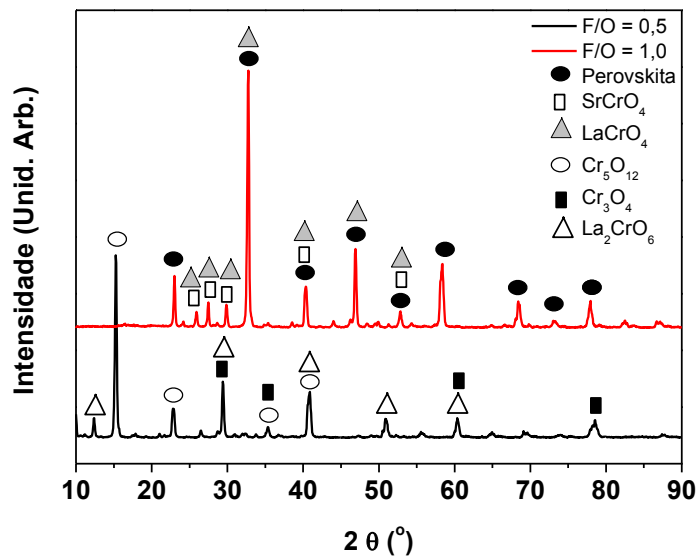


Figura 4.10 - Difratomogramas das amostras obtidas com o etilenoglicol como agente combustível.

Todas as amostras, com exceção do etilenoglicol 0,5, apresentaram picos característicos da fase principal, que é a perovskita (ficha JCPDS 32-1240). E também pequenos picos de impurezas, como o cromato de lantânio (JCPDS 36-0093) e o cromato de estrôncio (JCPDS 35-0743).

A amostra preparada com o agente combustível etilenoglicol na proporção 0,5 apresentou várias fases secundárias, como La_2CrO_6 (ficha JCPDS 26-0817), Cr_3O_4 (ficha JCPDS 12-0559) e Cr_5O_{12} (ficha JCPDS 18-0390).

Esses resultados corroboram com outros encontrados na literatura. Zupan et al. (2000) doparam cromitas de lantânio com estrôncio utilizando ácido cítrico como agente combustível, e em seus resultados de DRX também encontraram fases secundárias de La_2CrO_6 e SrCrO_4 .

El-Sheikh et al. (2010) realizaram dopagem de Sr^{2+} e Sm^{3+} em cromitas de lantânio, mas com agentes combustíveis diferentes, como trietanolamina (TEA), n-butilamina (NBA) e etilenodiamina (EDA). Por análise do DRX das cromitas dopadas com estrôncio, constataram a formação das impurezas La_2CrO_6 e SrCrO_4 com o combustível TEA.

Pelo fato do etilenoglicol 0,5 não ter a fase da perovskita, que é peça chave de estudo deste trabalho, foi decidido não dar continuidade às análises com esta proporção de combustível/oxidante para o etilenoglicol.

Os parâmetros de rede obtidos para cada uma das amostras encontram-se na Tabela 4.3. Observando os dados obtidos, nota-se que os parâmetros de rede das cinco amostras possuem valores muito próximos, com o tamanho de cristalito variando entre 34,7 e 39,3 nm.

Pode-se perceber que a proporção agente combustível/oxidante (F/O) para o ácido cítrico não influenciou no tamanho de cristalito dos pós.

Quanto à alanina, percebe-se que houve influência significativa da razão F/O. A alanina 0,5 apresentou um valor maior para o tamanho de cristalito em comparação com a alanina 0,75. Ambas as proporções tiveram queima completa de seus materiais, no entanto a proporção 0,5 obteve uma temperatura máxima de chama muito alta, que proporcionou uma pré-sinterização da amostra, gerando material agregado. Já a alanina 0,75 obteve o menor tamanho de cristalito, que é o desejado. Nesta proporção há uma quantidade maior de alanina e menor do nitrato de amônio, mostrando então que existe um limite para a quantidade de oxidante, não podendo baixar muito a proporção F/O.

O que pode explicar o tamanho grande de cristalito para o etilenoglicol 1,0 é que não houve queima no preparo dos pós e, além disso, deve-se considerar a perda por volatilização deste agente combustível já no momento de formação do gel.

Tabela 4.3 – Tamanho de cristalito e parâmetros de rede para cada pó analisado no DRX.

Amostras	Tamanho de cristalito (nm)	Estrutura	Parâmetros de Rede Teórico (Å)	Parâmetros de Rede Exp.(Å)
Ácido Cítrico 0,25	36,2 ± 1,3	Hexagonal	a = 5,403 b = 5,403 c = 13,301	a = 4,98873 b = 4,98873 c = 13,01394
Ácido Cítrico 0,5	36,3 ± 1,1			a = 4,99789 b = 4,99789 c = 13,0379
Alanina 0,5	39,3 ± 1,5			a = 4,98692 b = 4,98692 c = 13,04258
Alanina 0,75	34,7 ± 1,1			a = 4,99135 b = 4,99135 c = 13,02467
Etilenoglicol 1,0	39,1 ± 1,3			a = 4,98868 b = 4,98868 c = 13,05996

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias obtidas das amostras sintetizadas encontram-se nas Figuras 4.11 a 4.13.

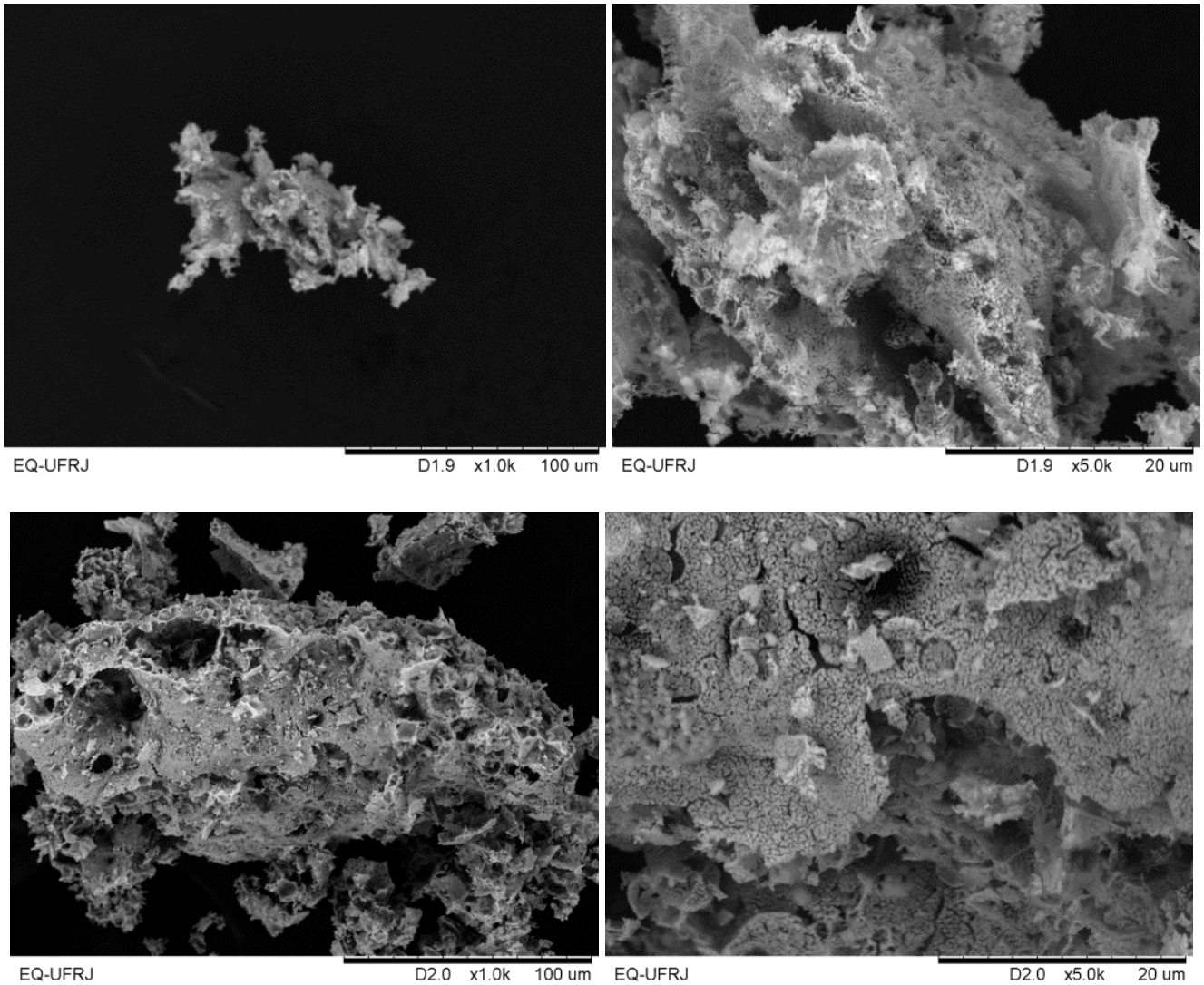


Figura 4.11 – Fotomicrografias das amostras do ácido cítrico 0,25 (superior) e do ácido cítrico 0,5 (inferior) na ampliação de 1.000 x e 5.000 x.

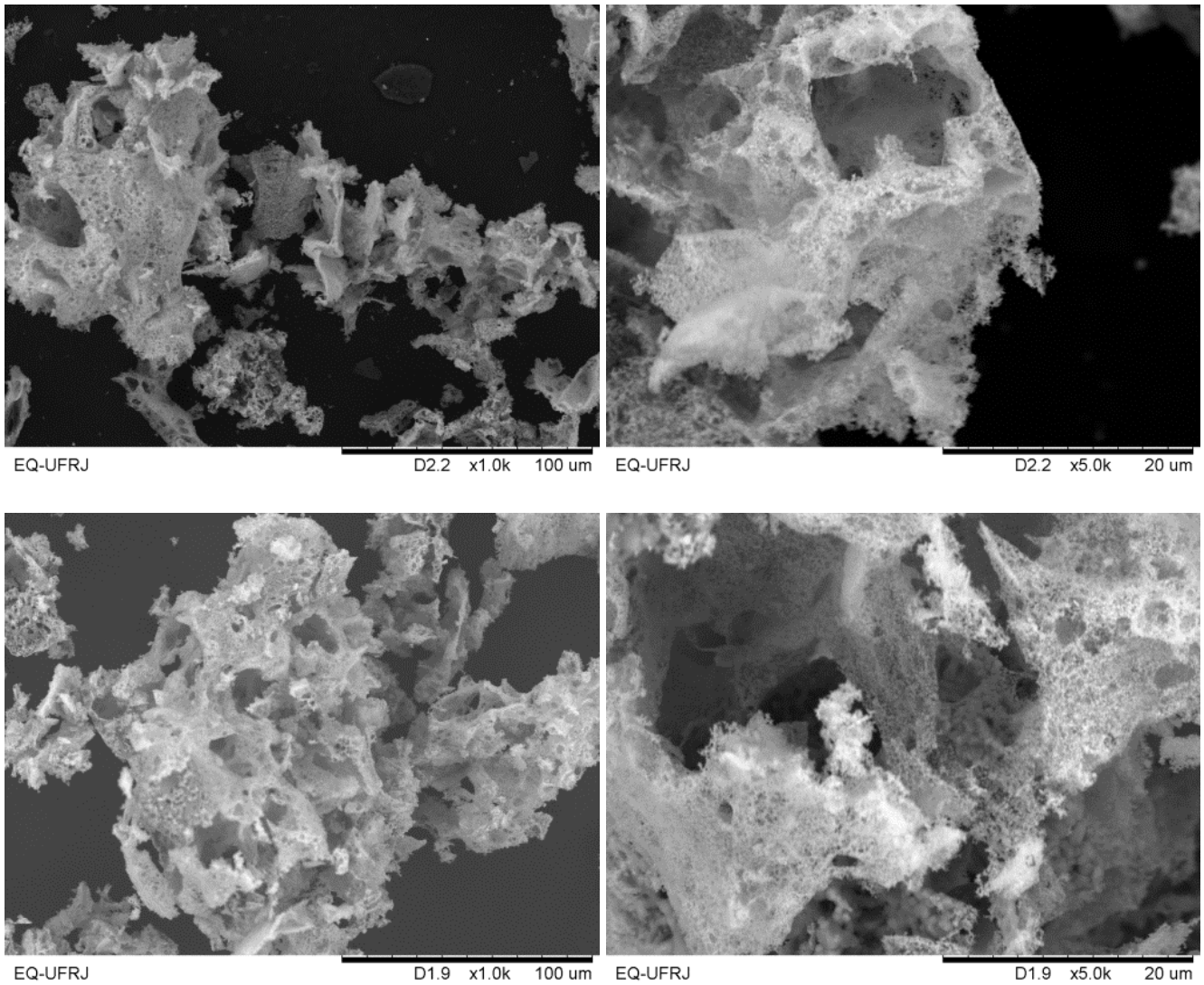


Figura 4.12 – Fotomicrografias das amostras da alanina 0,5 (superior) e da alanina 0,75 (inferior) na ampliação de 1.000 x e 5.000 x.

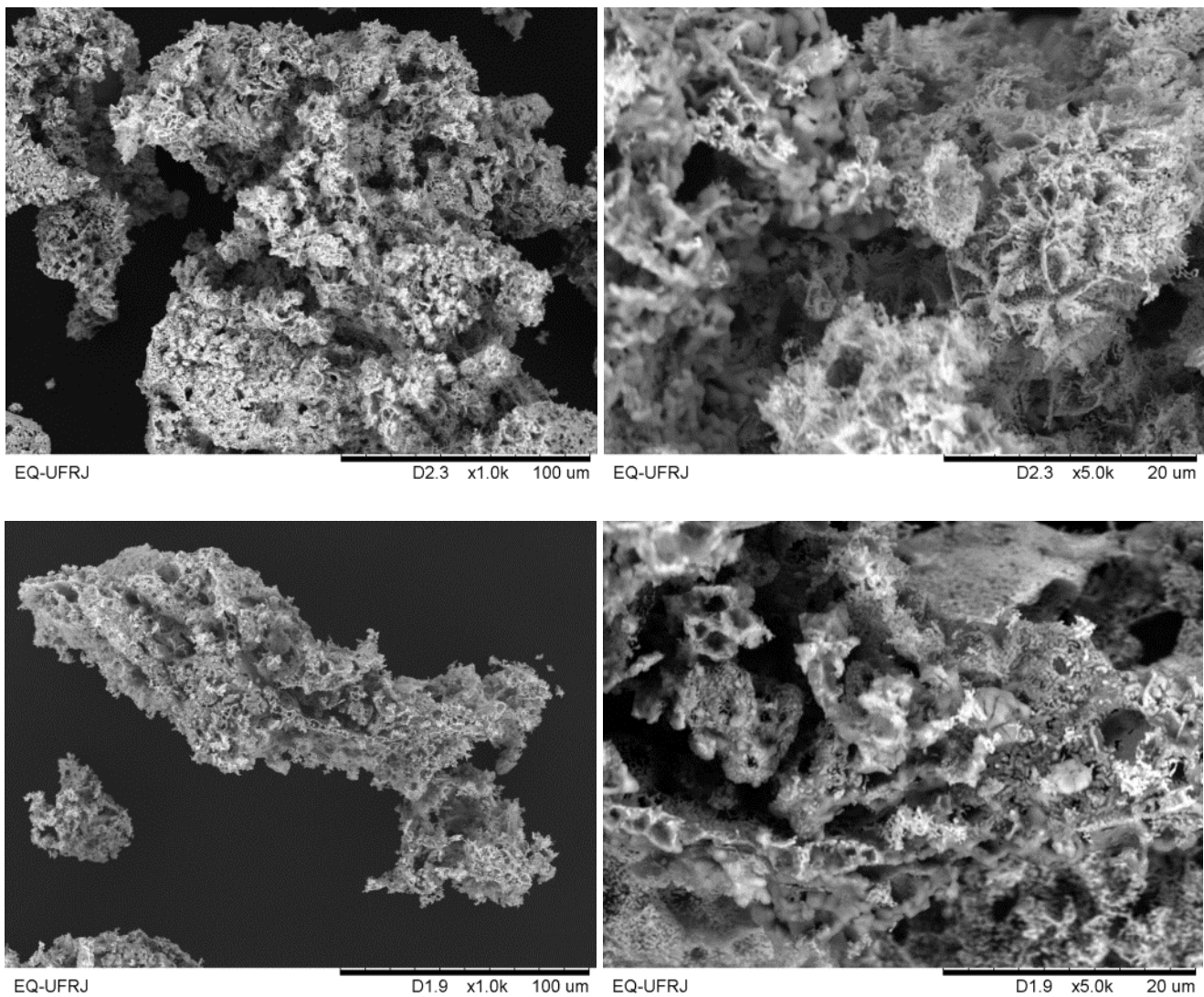


Figura 4.13 – Fotomicrografias das amostras do etilenoglicol 0,5 (superior) e etilenoglicol 1,0 (inferior) na ampliação de 1.000 x e 5.000 x.

Os pós com o agente combustível ácido cítrico apresentaram poucos poros em sua estrutura. Já as amostras com a alanina se mostraram mais porosas. No caso do etilenoglicol, obteve-se aparência esponjosa e um pouco porosa.

Estas fotomicrografias corroboram o que foi interpretado dos gráficos de temperatura máxima de chama e tempo de ignição. O ácido cítrico e o etilenoglicol não tiveram ignição efetiva, logo houve uma combustão incompleta desses pós, gerando menor formação de gases e materiais mais agregados, ou seja, pós menos porosos. Já a alanina obteve um perfil de reação de combustão completa com geração efetiva de gases durante a queima, consequentemente material mais poroso para ambas as proporções.

4.2. Caracterização das pastilhas

4.2.1. DRX

Os difratogramas das pastilhas sinterizadas a 1300° C se encontram nas Figuras 4.14 a 4.16.

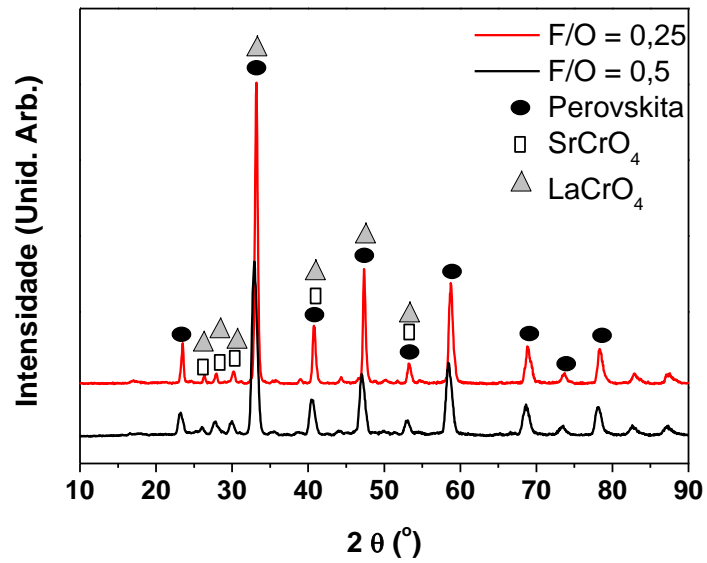


Figura 4.14 - Difratogramas das amostras obtidas com o ácido cítrico como agente combustível.

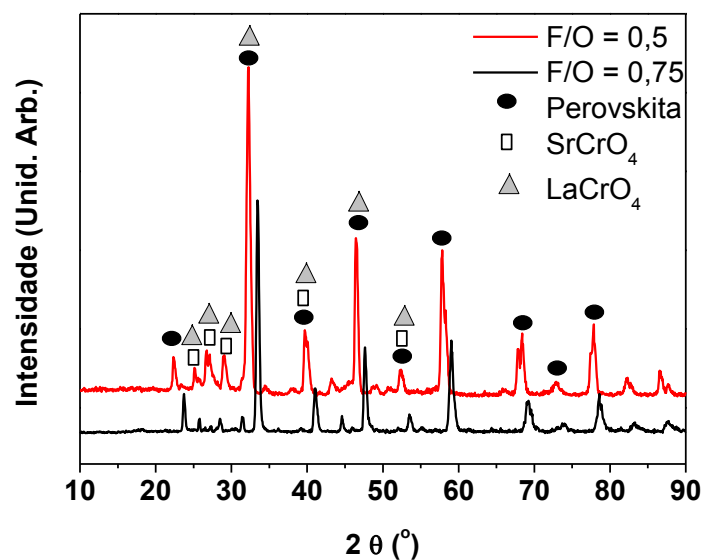


Figura 4.15 - Difratomogramas das amostras obtidas com a alanina como agente combustível.

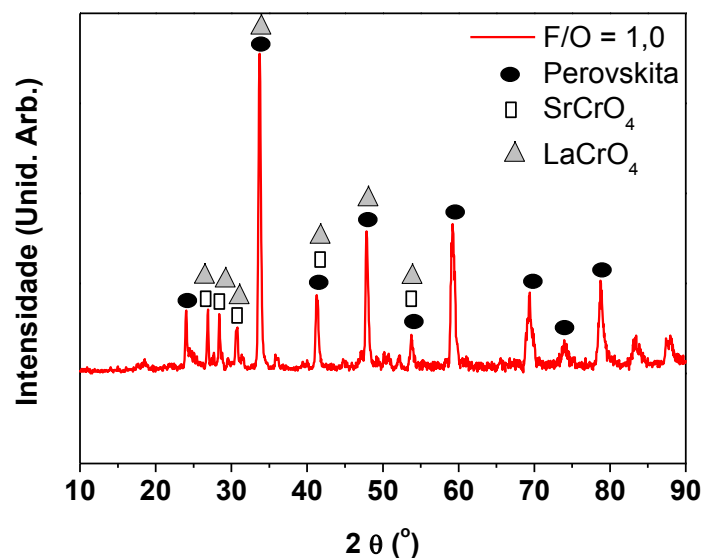
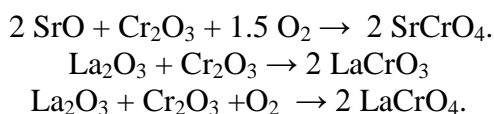


Figura 4.16 - Difratomogramas das amostras obtidas com o etilenoglicol como agente combustível.

Assim como os difratogramas dos pós, as pastilhas sinterizadas também apresentaram os picos característicos da fase perovskita (JCPDS 32-1240) com impurezas do tipo cromato de lantânio (JCPDS 36-0093) e cromato de estrôncio (JCPDS 35-0743).

Essas impurezas podem estar relacionadas com reações secundárias dos óxidos precursores das perovskitas sintetizadas. Kuznetsov et al. (2000) mostraram as reações que ocorrem e permitem o aparecimento das impurezas citadas acima:



Os parâmetros de rede obtidos a partir da análise dos difratogramas das amostras sinterizadas encontram-se na Tabela 4.4. De posse desses dados, é possível observar que os parâmetros de rede das cinco amostras possuem valores muito próximos e consistentes no que diz respeito à estrutura hexagonal das perovskitas dopadas. O tamanho de cristalito varia entre 12,1 e 27,8 nm. Para todos os agentes combustíveis, o tamanho de cristalito diminui em relação às amostras em pó, este comportamento pode ter sido ocasionado por possíveis flutuações de temperatura na programação da sinterização.

Tabela 4.4 – Resultados dos parâmetros de rede para cada pó analisado no DRX.

Amostras	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetros de Rede Teórico (Å)	Parâmetros de Rede Exp.(Å)
Ácido Cítrico 0,25	22,1 ± 0,4	a = 5,403 b = 5,403 c = 13,301	a = 4,97373 b = 4,97373 c = 13,02304
Ácido Cítrico 0,5	12,1 ± 0,3		a = 4,97892 b = 4,97892 c = 13,05515
Alanina 0,5	16,3 ± 0,5		a = 4,98475 b = 4,98475 c = 12,99474
Alanina 0,75	24,6 ± 0,9		a = 5,01519 b = 5,01519 c = 12,96757
Etilenoglicol 1,0	27,8 ± 1,5		a = 4,99975 b = 4,99975 c = 12,99803

4.2.2. Densidade Aparente e Porosidade

Para a determinação da densidade das pastilhas sinterizadas, foi utilizado o método de Arquimedes, como descrito anteriormente. Os pesos das pastilhas antes e depois do ensaio no sistema de Arquimedes são mostrados na Tabela 4.5. Já na Tabela 4.6, podem-se observar os valores finais de densidade aparente e porosidade das cinco pastilhas.

Tabela 4.5 – Valores da massa seca, úmida e imersa de cada pastilha analisada.

Amostras	Massa Seca (g)	Massa Úmida (g)	Massa Imersa (g)
Ácido Cítrico 0,25	0,6284	0,6444	0,3882
Ácido Cítrico 0,5	0,8886	0,9197	0,7229
Alanina 0,5	0,7325	0,7418	0,5889
Alanina 0,75	1,1603	1,2144	0,9283
Etilenoglicol 1,0	1,0839	1,1142	0,8432

Tabela 4.6 – Valores das densidades aparente e porosidades das pastilhas.

Amostra	Densidade Aparente (g/cm³)	Porosidade (%)
Ácido Cítrico 0,25	2,45	63,49
Ácido Cítrico 0,5	4,50	32,79
Alanina 0,5	3,99	40,48
Alanina 0,75	4,04	39,65
Etilenoglicol 1,0	4,78	28,69

De acordo com os dados obtidos, a amostra preparada com ácido cítrico 0,25 apresentou um valor muito alto de porosidade, provavelmente devido a algum problema durante a prensagem ou durante o tratamento térmico de sinterização.

As duas proporções de agente combustível/oxidante (F/O) da alanina apresentaram valores muito próximos de porosidade; enquanto que o etilenoglicol obteve o valor mais baixo.

Para utilização em células a combustível de óxido sólido (SOFC), a faixa de porosidade ideal é 30-40% (SILVA et al., 2011). Deste modo, com exceção do ácido cítrico 0,25, os outros valores de porosidade estão dentro da faixa - considerando imprecisões nas medidas - logo estão em condições de utilização em SOFC. A porosidade das pastilhas não pode ser pequena, senão não há passagem dos gases reagentes na SOFC e nem grande, porque não terá resistência mecânica.

A densidade do material sinterizado pode estar relacionada também com o teor de dopante utilizado. Yang et al. (2000) relataram que a densidade relativa de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, preparadas com glicina como combustível, dependem da concentração x de dopagem do estrôncio. A densidade relativa aumenta com o aumento do valor de x , logo quando $x = 0,3$ a densidade relativa aumenta 30% em comparação com as cromitas de lantânio com $x = 0$.

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 4.17 a 4.21 mostram as fotomicrografias da superfície e da transversal das cinco pastilhas.

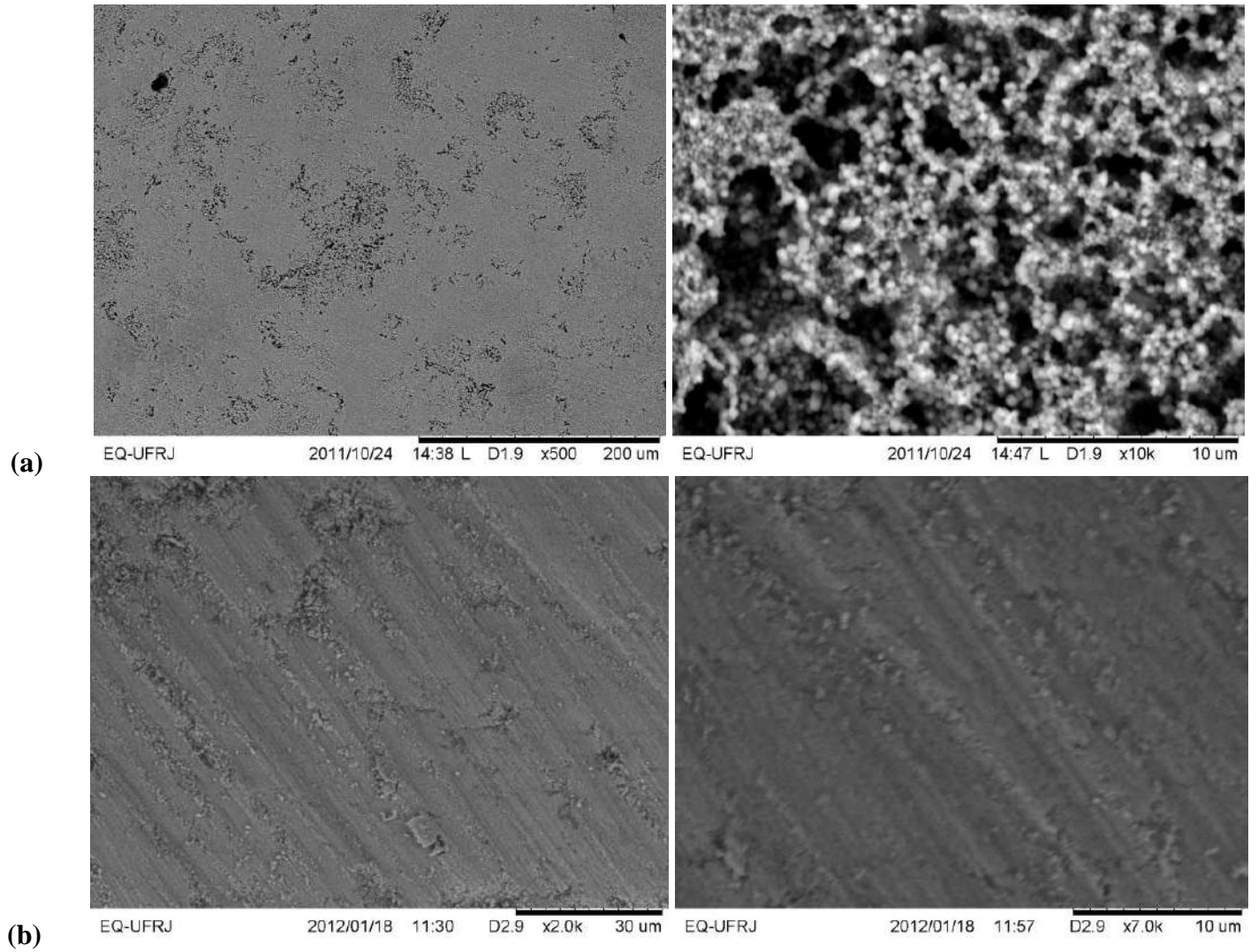


Figura 4.17 – Fotomicrografias superficial (a) da pastilha do ácido cítrico 0,25 na ampliação de 500 x e 10.000 x e transversal (b) na ampliação de 2.000 x e 7.000 x.

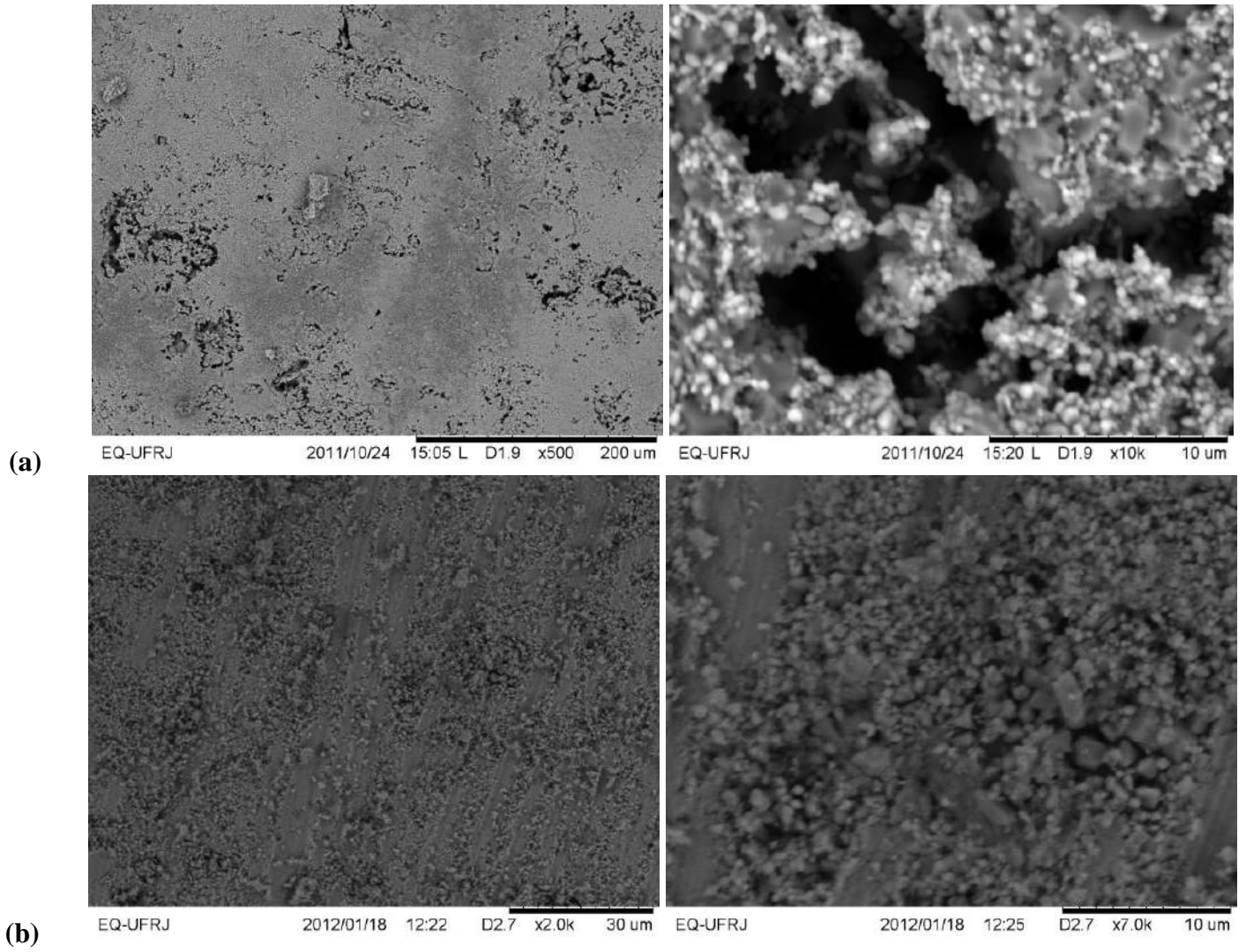


Figura 4.18 – Fotomicrografias superficial (a) da pastilha do ácido cítrico 0,5 na ampliação de 500 x e 10.000 x e transversal (b) na ampliação de 2.000 x e 7.000 x.

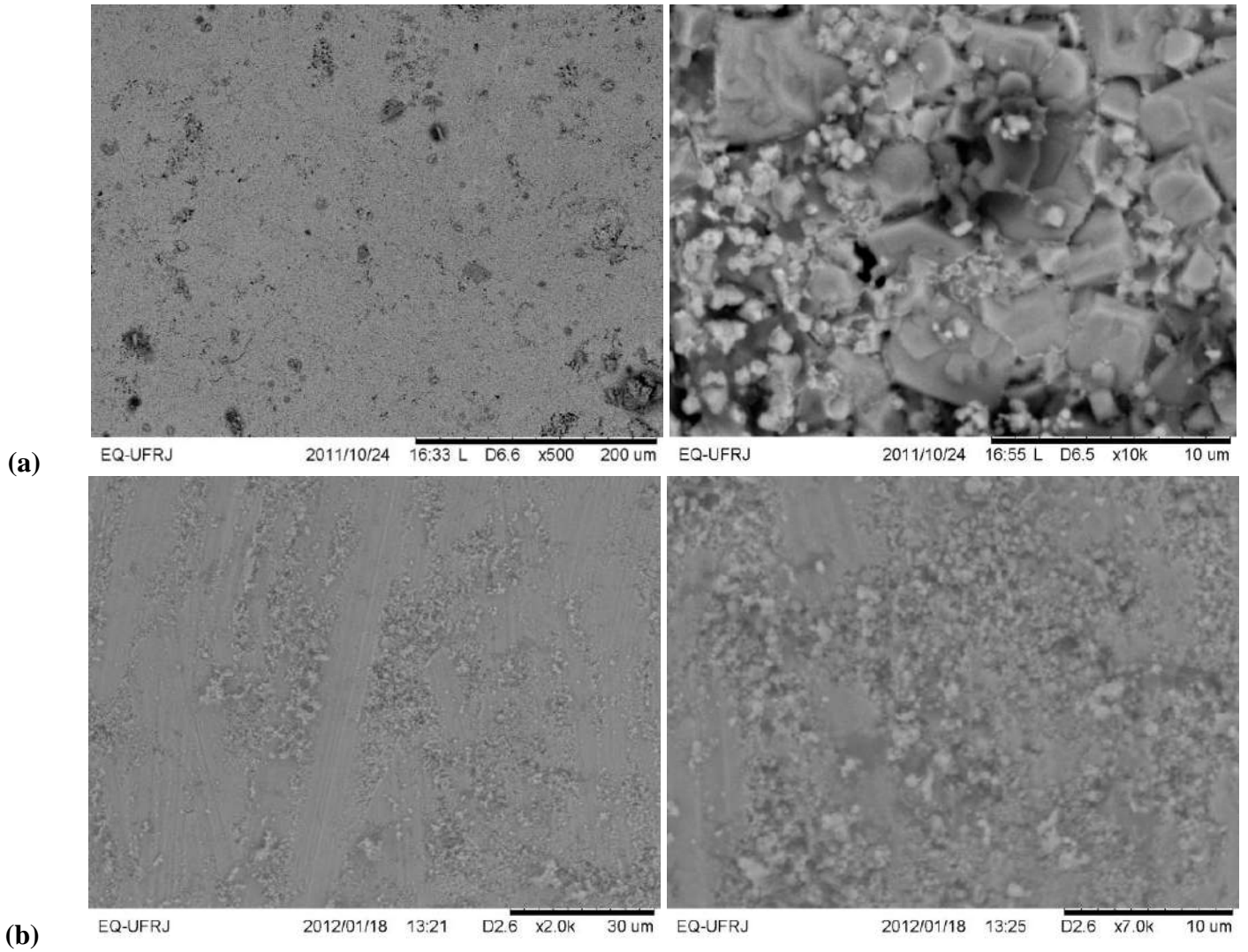


Figura 4.19 – Fotomicrografias superficial (a) da pastilha da alanina 0,5 na ampliação de 500 x e 10.000 x e transversal (b) na ampliação de 2.000 x e 7.000 x.

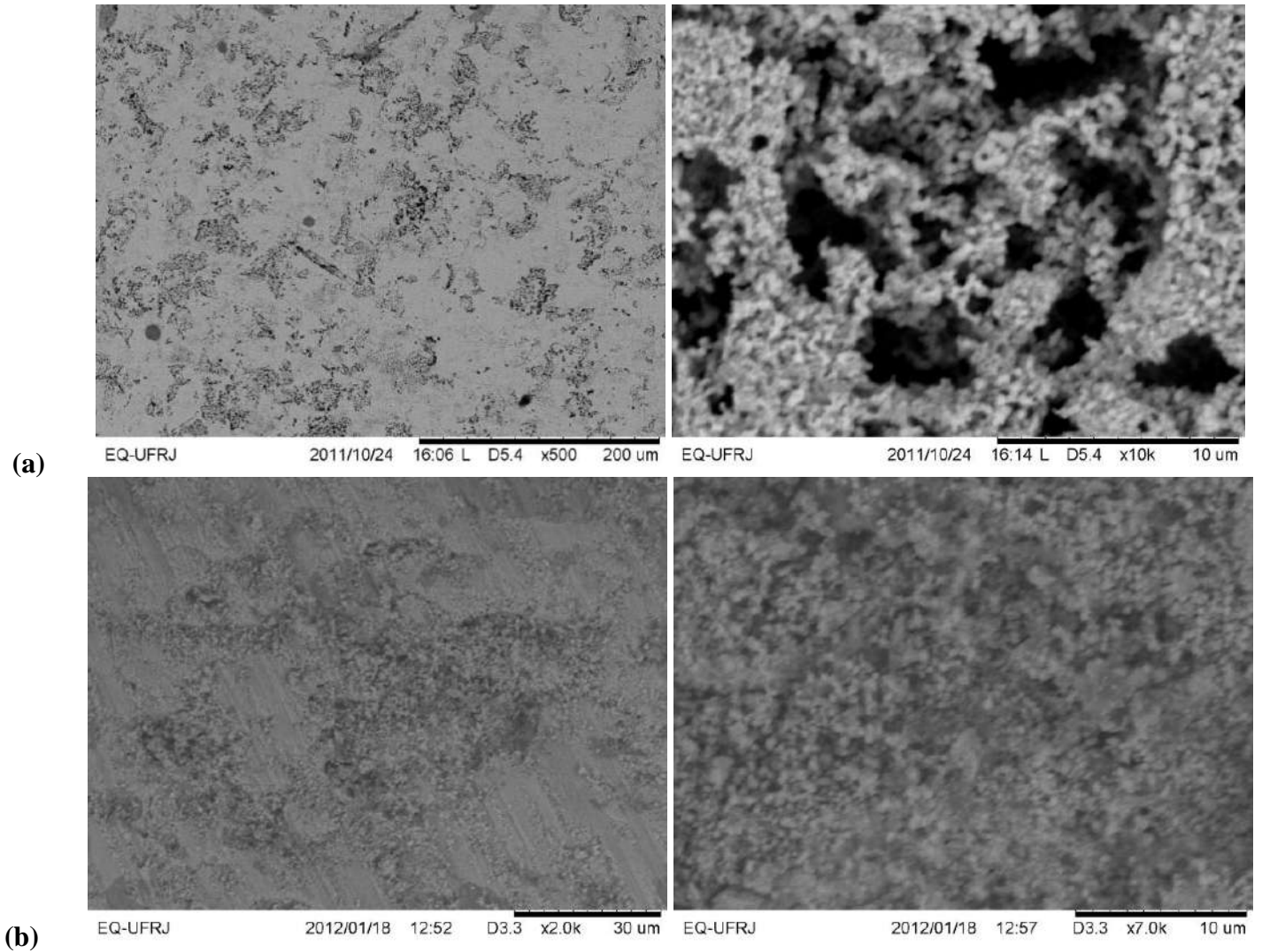


Figura 4.20 – Fotomicrografias superficial (a) da pastilha da alanina 0,75 na ampliação de 500 x e 10.000 x e transversal (b) na ampliação de 2.000 x e 7.000 x.

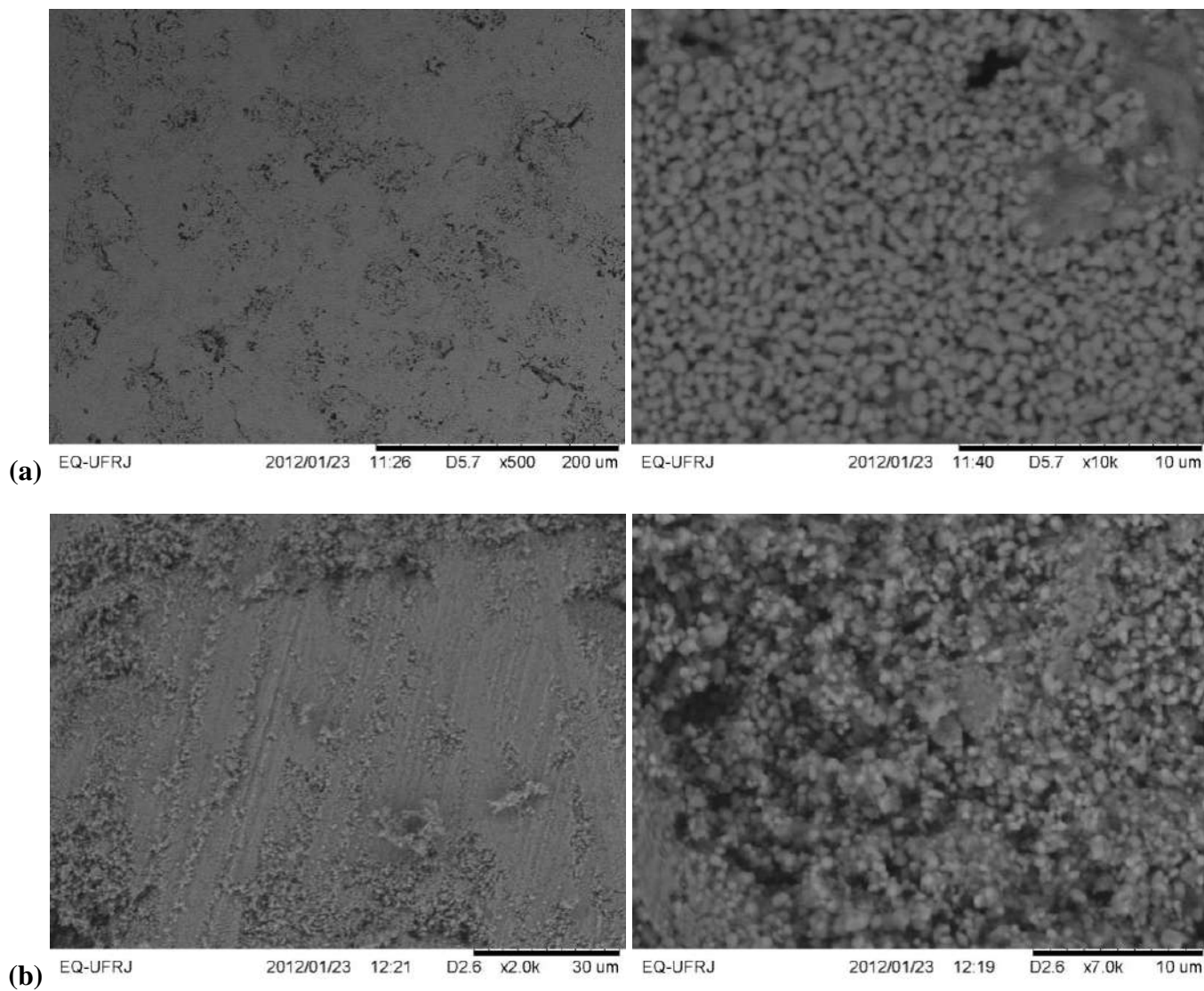


Figura 4.21 – Fotomicrografias superficial (a) da pastilha do etilenoglicol 1,0 na ampliação de 500 x e 10.000 x e transversal (b) na ampliação de 2.000 x e 7.000 x.

É notável que a pastilha que teve como agente combustível o etilenoglicol 1,0 apresentou pouquíssima porosidade aparente; enquanto que as com ácido cítrico (ambas as proporções) e alanina (proporção igual a 0,75) apresentaram uma maior quantidade de poros.

Na fotomicrografia superficial da alanina 0,5 pode-se perceber a diversidade de tamanho dos cristais, além da ausência de poros.

4.2.4. Condutividade Elétrica

Os valores de condutividade calculados para cada uma das pastilhas sinterizadas encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Valores das condutividades elétricas (S/cm) de cada pastilha.

Temp. (°C)	Ácido Cítrico 0,25	Ácido Cítrico 0,5	Alanina 0,5	Alanina 0,75	Etilenoglicol 1,0
400	0,319	1,065	1,310	5,471	13,694
500	0,936	2,601	3,262	11,070	23,464
600	2,043	4,922	6,565	17,344	33,597
700	3,453	8,527	14,894	24,848	44,532
800	5,921	14,015	22,565	33,929	59,213
900	9,688	22,973	45,499	45,600	78,956
1000	14,911	38,731	76,444	59,728	121,537

Observa-se que para todos os agentes combustíveis, há o aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura, típico de materiais semicondutores. A 1000° C, o etilenoglicol 1,0 apresentou a maior condutividade elétrica. Este comportamento pode ser explicado pela sua menor porosidade e pela presença de impurezas na pastilha uma vez que sua combustão não foi completa, o que pode estar conferindo condutividade elétrica ao material.

Este resultado indica que o etilenoglicol não deve ser descartado como agente combustível, pois mesmo com a perda deste agente por evaporação na etapa de aquecimento do preparo do pó, ele apresenta altos valores de condutividade.

No entanto, como os resultados dos ensaios anteriores deste trabalho têm apontado a alanina, como o único combustível que de fato sofreu combustão completa, esta será considerada a que possui uma maior condutividade elétrica. Um dos principais objetivos na pesquisa de novos materiais para a utilização como interconectores em SOFC é a diminuição da temperatura de operação da unidade em si, logo se pode afirmar que a amostra sintetizada com alanina com razão F/O = 0,75 apresentou os resultados mais promissores, sendo que a amostra utilizando o mesmo agente combustível com razão F/O = 0,5 também apresentou resultados interessantes.

Ao comparar os valores encontrados para a porosidade e condutividade, percebe-se que quanto mais densa for a pastilha, maior o valor da condutividade elétrica. Ressaltando os altos

valores de condutividade da alanina 0,5 e do etilenoglicol 1,0 a 1000° C, que possuem densidades na faixa ideal para a utilização em células a combustível de óxido sólido.

Zupan et al. (2000) mostraram que a condutividade elétrica de cromitas de lantânio, aumenta proporcionalmente com o teor de estrôncio (10 a 20%), devido ao efeito adicional de densificação. E que a resistividade elétrica diminui com o aumento da temperatura, um comportamento típico de semicondutores.

Já Yang et al. (2000) afirmaram em seu trabalho que a condutividade elétrica de $La_{1-x}Sr_xCrO_3$, preparada com glicina como combustível, é dependente da concentração x de dopagem do estrôncio. Para $x = 0$, $LaCrO_3$ é um semicondutor do tipo p, o transporte de carga obedece a um mecanismo de condução que envolve polarons e conseqüentemente, a condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura. Quando $x < 0,2$, a fim de manter a neutralidade elétrica, a concentração de buracos eletrônicos no sítio do cromo é aumentada, que gera um aumento na condutividade. Logo, $x < 0,2$, a condutividade elétrica aumenta proporcionalmente com a temperatura. Já para $x > 0,2$, a condutividade elétrica diminui, pois a concentração adicional de estrôncio forma vacâncias de oxigênio carregadas positivamente e impede o transporte elétrico.

Wang et al. (2009) sintetizaram cromitas de lantânio dopadas com cálcio ($La_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,97}O_3$) e observaram que a condutividade elétrica tem um comportamento linear para as amostras com temperaturas de sinterização na faixa de 500° a 850° C. E relata que o fato obedece ao mecanismo de condução envolvendo polarons.

As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 mostram as curvas de Arrhenius para cada agente combustível, onde é possível correlacionar a condutividade elétrica com a temperatura.

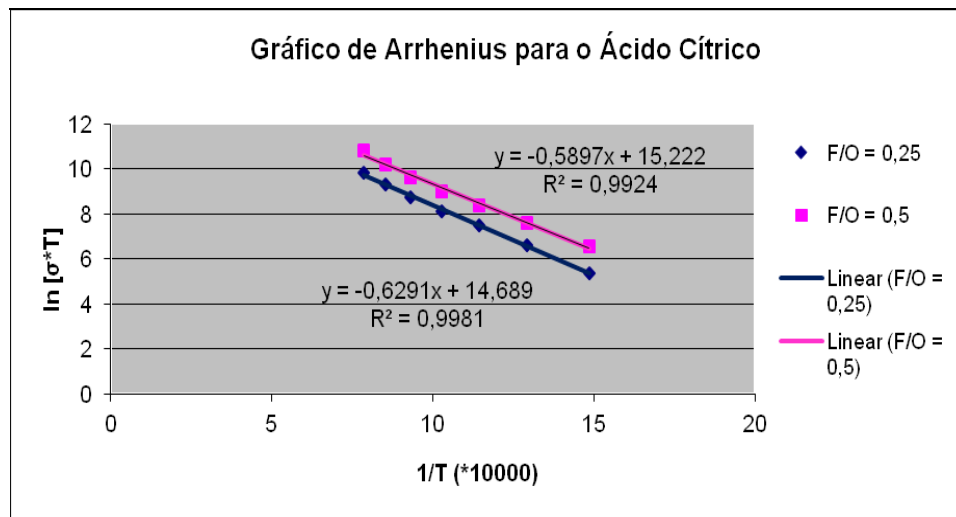


Figura 4.22 - Dependência da condutividade em função da temperatura para o ácido cítrico.

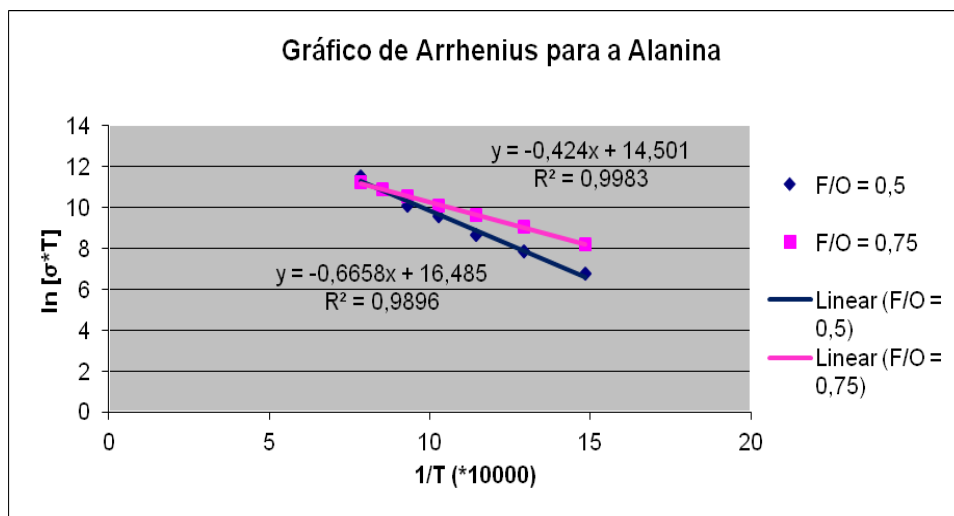


Figura 4.23 - Dependência da condutividade em função da temperatura para a alanina.

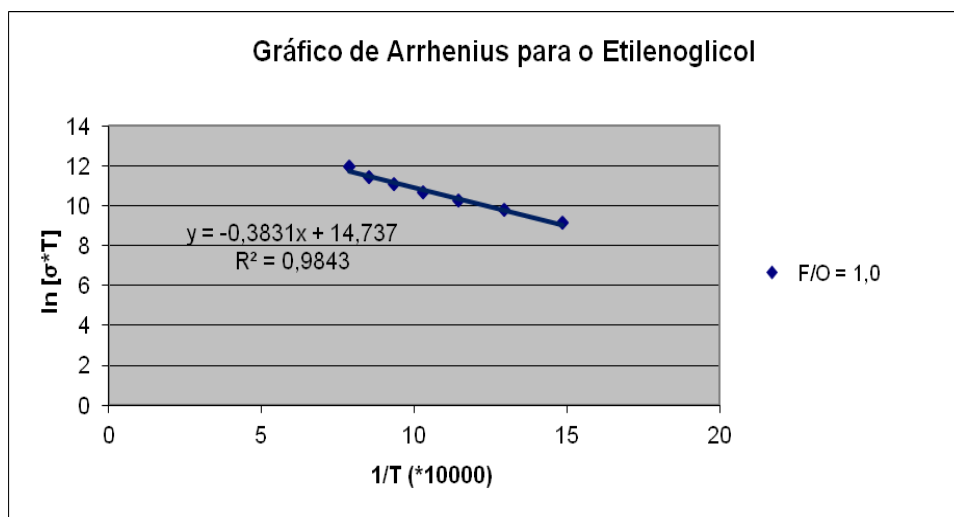


Figura 4.24 - Dependência da condutividade em função da temperatura para o etilenoglicol.

Ao analisar os gráficos, verifica-se que a condutividade elétrica dos três agentes combustíveis em questão é bem descrita pela equação de Arrhenius (equação 7) na faixa de temperatura adotada.

A condução elétrica nestes materiais pode ser explicada pela existência do par $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ e/ou formação de vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade, promovida pela substituição do La^{3+} por Sr^{2+} . Em altas temperaturas, o mecanismo de transporte elétrico é o salto de polarons, que atuam como portadores armadilhados em poços de potencial, provocando deformações locais na rede e por outro lado, o movimento de elétrons, buracos ou íons através

dos defeitos contribui fortemente com o componente condutivo em um largo intervalo de frequência, e é também termicamente ativado (CONCEIÇÃO, 2011).

A partir da equação da reta, pode-se calcular o valor da energia de ativação para cada uma das cinco amostras, como mostra a Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Valores de energia de ativação (E_a) para as diferentes proporções dos agentes combustíveis.

Agente Combustível	Energia de Ativação (eV)
Ácido Cítrico 0,25	0,5429
Ácido Cítrico 0,5	0,5089
Alanina 0,5	0,5746
Alanina 0,75	0,3659
Etilenoglicol 1,0	0,3306

Para que as reações ocorram de forma mais rápida em células a combustível de óxido sólido, a energia de ativação tem que ser a menor possível. A partir dos resultados encontrados da energia de ativação para cada agente combustível, a alanina 0,75 e etilenoglicol 1,0 são os agentes combustíveis mais indicados neste experimento, pois obtiveram os menores valores.

Capítulo 5 – Conclusões

Ao analisar os pós, quanto à temperatura máxima de chama e tempo de ignição, a alanina foi o agente combustível que alcançou a maior temperatura máxima de chama (aproximadamente 888°C) e o aumento de temperatura se deu em um pequeno intervalo de tempo. Possivelmente, a alanina foi o único agente combustível a ter sofrido de fato uma combustão completa.

Através da análise de difração de raios X (DRX), foi possível concluir que a perovskita é a fase principal dos pós, mas haviam impurezas presentes também, como os cromatos de lantânio e de estrôncio. Nesta etapa, o etilenoglicol com proporção agente combustível/ oxidante igual a 0,5 foi excluído do estudo por não obter a perovskita como fase principal. O mesmo perfil foi encontrado nas cinco amostras pastilhadas.

Os pós obtidos a partir da alanina possuíam estruturas mais porosas em relação aos pós com ácido cítrico e etilenoglicol.

Quanto às pastilhas, a única amostra que apresentou um valor muito alto para porosidade (63,49%) foi aquela preparada com ácido cítrico 0,25. Isto ocorreu, pois possivelmente esta proporção de ácido cítrico precise de uma temperatura de sinterização mais alta. Já as outras pastilhas apresentaram valores esperados para esta análise.

A partir das fotomicrografias do MEV, observou-se que a morfologia da amostra preparada com etilenoglicol é bem menos porosa, quando comparada com às do ácido cítrico e da alanina, ratificando os resultados da análise porosidade/densidade, anteriormente relatados.

Embora o etilenoglicol 1,0 tenha apresentado a maior condutividade elétrica, este valor pode estar associado à presença de impurezas, que conferem esta propriedade ao material. Como a alanina foi o único combustível que sofreu combustão completa e seu valor de condutividade elétrica foi o segundo maior, a alanina será considerada como o melhor combustível para esta análise.

Os resultados encontrados neste trabalho mostram que as cromitas de lantânio dopadas com estrôncio e especialmente aquelas sintetizadas com alanina são materiais promissores para aplicação em células a combustível de óxido sólido.

Referências Bibliográficas

ARUNA, S.T.; MUKASYAN, A.S.; 2008; “Combustion synthesis and nanomaterials”; Solid State and Materials Science; v. 12; pp. 44–50.

ATHAWALE, A.A.; DESAI, P.A.; 2011; “Silver doped lanthanum chromites by microwave combustion method”; Ceramics International; v.37; pp. 3037-3043

ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R.J.; IRVINE, J.T.S.; McEVOY, A.J.; MOGENSEN, M.B.; SINGHAL, S.; VOHS, J.M.; 2004; “Advanced Anodes for High Temperature Fuel Cells”; Nature Materials; v.3; pp. 17-27]

BHATT, H.; BAHADUR, J.; DEO, M.N.; RAMANATHAN, S.; PANDEY, K.K.; SEN, D.; MAZUMDER, S.; SHARMA, S.M.; 2011; “Effects of calcination on microscopic and mesoscopic structures in Ca- and Sr-doped nano-crystalline lanthanum chromites”; Journal of Solid State Chemistry; v. 184; pp. 204–213.

BIAMINO, S.; BADINI, C.; 2004; “Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by DTA–TGA–MS”; Journal of the European Ceramic Society; v. 24; pp. 3021–3034.

CANALES-VÁZQUEZ, J.; TAO, S.W.; IRVINE, J.T.S.; 2003; “Electrical properties in $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19-\delta}$: a potential anode for high temperature fuel cells”; Solid State Ionics; v. 159; pp. 159– 165.

CESAR, P.; “Célula Combustível”; Disponível em Portal de Estudos em Química; <http://www.profpc.com.br/Célula_combustível.htm>. Acesso em Fevereiro de 2012.

CHENG, J.; NAVROTSKY, A.; 2005; “Energetics of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ perovskites (A= Ca or Sr)”; Journal of Solid State Chemistry; v. 178; pp. 234–244.

CONCEIÇÃO, L.; “Catodos a base de manganita de lantânio”. Editora Blucher; São Paulo; 2011.

EL-SHEIKH, S.M.; RASHAD, M.M.; 2010; “Effect of Sm^{3+} and Sr^{2+} dopants on the FT-IR, photoluminescence and surface texture of lanthanum chromite nanoparticles”; Journal of Alloys and Compounds; v. 496; pp.723–732.

FERGUS, J.W.; 2004; “Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects”; Solid State Ionics; v. 171; pp. 1 –15.

FLORIO, D.Z.; VARELA, J.A.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R.; 2007; “Direcionamento da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos”; Química Nova; v. 30; nº 5; pp. 1339-1346.

GUARANY. “Cerâmicas”. Disponível em Ferroelétricos.com <<http://ferroeletricos.com/index.html>>. Acesso em Fevereiro de 2012.

HWANG, C.C.; TSAI, J.S.; HUANG, T.H.; PENG, C.H.; CHEN, S.Y.; 2005; “Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite powder—influence of oxygen balance value”; *Journal of Solid State Chemistry*; v.178; pp. 382–389.

IANOS, R.; PĂCURARIU, C.; LAZĂU, I; IANOSEV, S.; ECSEDI,Z.; LAZĂU, R.;BARVINSCHI, P.; 2008; “Comparative study regarding the formation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ perovskite using unconventional synthesis methods”; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; v. 94; pp. 343–348.

JIANG,S.P.; ZHANG, L.; ZHANG, Y.; 2007; “Lanthanum strontium manganese chromite cathode and anode synthesized by gel-casting for solid oxide fuel cells”; *Journal of Materials Chemistry*, v. 17, pp. 2627–2635.

KUZNETSOV, M.V.; BAKHTAMOV, S.G.; MOROZOV, Y.G.; PARKIN, I.P.; PANKHURST, Q.A.; Affleck, L.; Hardy, A.M.E.; 2000; “Self-propagating high-temperature synthesis of strontium-doped lanthanum Chromites”; *Mendeleev Community*; v. 10, pp. 136–137.

MEADOWCROFT, D.B.; 1968; “Electronically-Conducting, Refractory Ceramic Electrodes for Open Cycle MHD Power Generation”; *Energy Conversion*; v. 8, pp. 185-190.

MIZUSAKI, J.; YAMAUCHI,S.; FUEKI, K.; ISHIKAWA, A.; 1984; “Nonstoichiometry of the perovskite – type oxide $\text{La}_{1-x}\text{SrCrO}_{3-\delta}$ ”; *Solid State Ionics*; v. 12; pp. 119-124.

MONTROSS, C.S.; 1997; “Elastic Modulus Versus Bond Length in Lanthanum Chromite Ceramics”; *Journal of the European Ceramic Society*; v. 18; pp. 353-358.

ORTIZ-VITORIANO, N.; LARRAMENDI, I.R.; LARRAMENDI, J.I.R.; ARRIORTUA, M.I.; ROJO, T.; 2011; “Optimization of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3\text{--Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”; *Journal of Power Sources*; v. 196; pp.4332–4336.

RASHAD, M.M.; EL-SHEIKH, S.M.; 2011; “Magnetic properties of nano-clusters lanthanum chromite powders doped with samarium and strontium ions synthesized via a novel combustion method”; *Materials Research Bulletin*; v.46; pp. 469-477.

RIDA, K.; BENABBAS, A.; BOUREMMAD, F.; PEÑA, M.A.; SASTRE, E.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; 2007; “ Effect of calcination temperature on the structural characteristics and catalytic activity for propene combustion of sol-gel derived lanthanum chromite perovskite”; *Applied Catalysis A: General*; v. 327; pp. 173-179.

SAKAI, N.; YAMAJI, K.; HORITA, T.; NEGISHI, H.; YOKOKAWA, H.; 2000; “Chromium diffusion in lanthanum chromites”; *Solid State Ionics*; v. 135; pp. 469–474 .

SEGADÃES, A.M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.G.A.; 1998; "Combustion Synthesis of Aluminium Titanate"; Journal of the European Ceramic Society; v. 18; pp. 771-781.

SETZ, L.F.G.; SANTACRUZ, I.; MELLO-CASTANHO, S.R.H.; COLOMER, M.T.; MORENO, R.; 2011; "Fabrication of Sr- and Co-doped lanthanum chromite interconnectors for SOFC"; Materials Research Bulletin; v. 46; pp. 983–986.

SILVA, A.L.A.; CASTRO, G.G.G.; SOUZA, M. M. V. M.; 2011; "Synthesis of Sr-doped LaCrO₃ powders by combustion method: influence of the fuel agent"; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; DOI 10.1007/s10973-011-1527-4.

SHINGAL, S.C.; 2000; "Advances in solid oxide fuel cell technology"; Solid State Ionics; v. 135; pp. 305 –313

SIMMER, S.P.; HARDY, J.S.; STEVENSON, J.W.; ARMSTRONG, T.R.; 2000; "Sintering of lanthanum chromite using strontium vanadate"; Solid State Ionics; v. 128; pp. 53–63.

SOUZA, M.M.V.M.; "Tecnologia do Hidrogênio"; Editora Synergia; Rio de Janeiro; 2009.

SUDA, E.; PACAUD, B.; SEGUELONG, T.; TAKEDA, Y.; 2002; "Sintering characteristics and thermal expansion behavior of Li-doped lanthanum chromite perovskites depending upon preparation method and Sr doping"; Solid State Ionics; v. 151; pp. 335– 341.

TANAKA, H.; MISONO, M.; 2001; "Advances in designing perovskite catalysts"; Solid State and Materials Science; v. 5; pp. 381–387.

WANG, S.; LIN, B.; XIE, K.; DONG, Y.; LIU, X.; MENG, G.; 2009; "Low temperature sintering ability and electrical conductivity of SOFC interconnect material La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.97}O₃"; Journal of Alloys and Compounds; v. 468; pp. 499–504.

YAMAMOTO, T.; ITCHA, H.; MORI, M.; MORI, N.; WATANABE, T.; IMANISHI, N.; TAKEDA, Y.; YAMAMOTO, O. ; 1996; "Chemical stability between NiO/8YSZ cermet and alkaline-earth metal substituted lanthanum chromite"; Journal of Power Sources; v. 61; pp. 219-222.

YANG, Y.J.; WEN, T.L.; TU, H.; WANG, D.Q.; YANG, J.; 2000; "Characteristics of lanthanum strontium chromite prepared by glycine nitrate process"; Solid State Ionics; v. 135; pp. 475–479.

YASUDA, I.; HISHINUMA, M.; 1995; "Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of Sr-doped lanthanum chromites"; Solid State Ionics; v. 80; pp. 141-150.

ZUPAN, K.; KOLAR, D.; MARINSEK, M.; 2000; "Influence of citrate–nitrate reaction mixture packing on ceramic powder Properties"; Journal of Power Sources; v. 86; pp. 417–422.

ANEXO

Massa Molecular dos reagentes utilizados e do produto:

Nitrato de Lantânio: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 138,90547 + 3 \times (14,0067 + 3 \times 15,9994) + 6 \times (15,9994 + 2 \times 1,00794) = 433,01185$ gramas/mol

Nitrato de Estrôncio: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = 87,62 + 2 \times (14,0067 + 3 \times 15,9994) = 211,6298$ gramas/mol

Nitrato de Cromo: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} = 51,9961 + 3 \times (14,0067 + 3 \times 15,9994) + 9 \times (15,9994 + 2 \times 1,00794) = 400,14832$ gramas/mol

Nitrato de Amônio: $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 14,0067 + (4 \times 1,00794) + 14,0067 + (3 \times 15,9994) = 80,04336$ gramas/mol

Perovskita: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3 = (138,90547 \times 0,7) + (87,62 \times 0,3) + 51,9961 + (3 \times 15,9994) = 223,514129$ gramas/mol

Ácido Cítrico: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = (6 \times 12,0107) + (8 \times 1,00794) + (7 \times 15,9994) = 192,12352$ gramas/mol

Alanina: $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 = (3 \times 12,0107) + (7 \times 1,00794) + 14,0067 + (2 \times 15,9994) = 89,09318$ gramas/mol

Etilenoglicol: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 = (2 \times 12,0107) + (4 \times 1,00794) + 2 \times (1,00794 + 15,9994) = 62,06784$ gramas/mol

Cálculo do número de oxidação (NOx) dos reagentes de acordo com a teoria do propelente:

Nitrato de Estrôncio: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = (+2) + 6 \times (-2) = -10$

Nitrato de Cromo: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} = (+3) + 9 \times (-2) = -15$

Nitrato de Lantânio: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = (+3) + 9 \times (-2) = -15$

Ácido Cítrico: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 6 \times (+4) + 8 \times (+1) + 7 \times (-2) = +18$

Alanina: $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 = 3 \times (+4) + 7 \times (+1) + 2 \times (-2) = +15$

Etilenoglicol: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 = 2 \times (+4) + 4 \times (+1) + 2 \times (-2+1) = +10$

Cálculo da massa dos reagentes utilizados para a síntese das cromitas de lantânio dopadas com estrôncio:

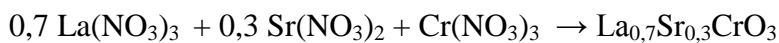
Para dois gramas de amostra final, calculou-se o número de moles de perovskita:

$$1 \text{ mol} - 223,514129 \text{ gramas}$$

$$x - 2 \text{ gramas}$$

$$x = 8,95 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Depois, foram calculados os números de moles dos reagentes a partir do número do mol da perovskita encontrado. E em seguida, multiplicou-se pela massa molecular para achar a massa de cada um dos reagentes a ser utilizado:



$$0,7 \text{ moles} - 0,3 \text{ moles} - 1 \text{ mol} - 1 \text{ mol}$$

$$y \text{ moles} - z \text{ moles} - k \text{ moles} - 8,95 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$y = 6,26 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$z = 2,68 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$k = 8,95 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

La(NO₃)₃ :

$$1 \text{ mol} - 433,01185 \text{ gramas}$$

$$6,26 \times 10^{-3} \text{ moles} - w \text{ gramas}$$

$$w = 2,7122 \text{ gramas}$$

Sr(NO₃)₂ :

1 mol – 211,6298 gramas

2,68 x 10⁻³ moles - q gramas

$$q = 0,5681 \text{ gramas}$$

Cr(NO₃)₃ :

1 mol – 400,14832 gramas

8,95 x 10⁻³ moles - t gramas

$$t = 3,5805 \text{ gramas}$$

Cálculo da massa dos agentes combustíveis utilizados para a síntese das cromitas de lantânio dopadas com estrôncio:

Primeiro, é preciso saber o número de moles dos agentes combustíveis através dos nox de cada reagente, de acordo com a teoria do propelente. E a partir deste valor, multiplicar com a massa molecular para achar a massa necessária.

Ácido Cítrico:

$$0,7 (-15) + 0,3 (-10) + 1 (-15) + x (18) = 0$$

$$x = 1,583 \text{ moles de ácido cítrico}$$

1,583 moles de ácido cítrico – 1 mol de perovskita

y moles de ácido cítrico - 8,95 x 10⁻³ moles de perovskita

$$y = 1,4171 \times 10^{-2} \text{ moles de ácido cítrico}$$

1 mol – 192,12352 gramas

1,4171 x 10⁻² moles - z gramas

$$z = 2,7226 \text{ gramas de ácido cítrico}$$

Porém, como é 2:1 => 5,4452 gramas

Alanina:

$$0,7 (-15) + 0,3 (-10) + 1 (-15) + x (15) = 0$$

$$x = 1,9 \text{ moles de alanina}$$

1,9 moles de alanina - 1 mol de perovskita

y moles de alanina - $8,95 \times 10^{-3}$ moles de perovskita

$$y = 1,701 \times 10^{-2} \text{ moles de alanina}$$

1 mol – 89,09318 gramas

$1,701 \times 10^{-2}$ moles - z gramas

$$z = 1,5150 \text{ gramas de alanina}$$

Porém, como é 2:1 => 3,03 gramas

Etilenoglicol:

$$0,7 (-15) + 0,3 (-10) + 1 (-15) + x (10) = 0$$

$$x = 2,85 \text{ moles de etilenoglicol}$$

2,85 moles de etilenoglicol – 1 mol de perovskita

y moles de etilenoglicol - $8,95 \times 10^{-3}$ moles de perovskita

$$y = 2,551 \times 10^{-2} \text{ moles de etilenoglicol}$$

1 mol – 62,06784 gramas

$2,551 \times 10^{-2}$ moles - z gramas

$z = 1,5832$ gramas de etilenoglicol

Porém, como é 2:1 \Rightarrow 3,1664 gramas. E sua densidade é 1,1132 g/mL \Rightarrow 2,8444 mL

Cálculo da massa do nitrato de amônio para cada razão de agente combustível/oxidante utilizada para a síntese das cromitas de lantânio dopadas com estrôncio:

Ácido Cítrico:

✓ F/O = 0,25 \leftrightarrow O = 1,583 / 0,25 = 6,33 moles de oxidante

Moles de NH_4NO_3 = Moles de oxidante – Moles dos outros reagentes ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$ + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) = 6,33 – (0,7+0,3+1) = 4,33 moles de NH_4NO_3

Para 2,0 gramas finais de perovskita:

1 mol – 223,514129 gramas

x - 2 gramas

$x = 8,95 \times 10^{-3}$ moles

4,33 moles de NH_4NO_3 – 1 mol de perovskita

$x - 8,95 \times 10^{-3}$ moles de perovskita

$x = 3,88 \times 10^{-2}$ moles de NH_4NO_3

1 mol de NH_4NO_3 – 80,04336 gramas de NH_4NO_3

$3,88 \times 10^{-2}$ moles de NH_4NO_3 - y

$y = 3,1044$ gramas de NH_4NO_3

$$\checkmark F/O = 0,5 \leftrightarrow O = 1,583 / 0,5 = 3,17 \text{ moles de oxidante}$$

$$\text{Moles de } \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{Moles de oxidante} - \text{Moles dos outros reagentes } (\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3) = 3,17 - (0,7+0,3+1) = 1,17 \text{ moles de } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

Para 2,0 gramas finais de perovskita:

$$1 \text{ mol} - 223,514129 \text{ gramas}$$

$$x - 2 \text{ gramas}$$

$$x = 8,95 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$1,17 \text{ moles de } \text{NH}_4\text{NO}_3 - 1 \text{ mol de perovskita}$$

$$x - 8,95 \times 10^{-3} \text{ moles de perovskita}$$

$$x = 1,04 \times 10^{-2} \text{ moles de } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

$$1 \text{ mol de } \text{NH}_4\text{NO}_3 - 80,04336 \text{ gramas de } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

$$1,04 \times 10^{-2} \text{ moles de } \text{NH}_4\text{NO}_3 - y$$

$$y = 0,8358 \text{ gramas de } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

Alanina:

$$\checkmark F/O = 0,5 \leftrightarrow O = 1,9 / 0,5 = 3,8 \text{ moles de oxidante}$$

$$\text{Moles de } \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{Moles de oxidante} - \text{Moles dos outros reagentes } (\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3) = 3,8 - (0,7+0,3+1) = 1,8 \text{ moles de } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

Para 2,0 gramas finais de perovskita:

$$1 \text{ mol} - 223,514129 \text{ gramas}$$

$$x - 2 \text{ gramas}$$

$$x = 8,95 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

1,8 moles de NH_4NO_3 – 1 mol de perovskita

$$x - 8,95 \times 10^{-3} \text{ moles de perovskita}$$

$$x = 1,61 \times 10^{-2} \text{ moles de } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

1 mol de NH_4NO_3 – 80,04336 gramas de NH_4NO_3

$$1,61 \times 10^{-2} \text{ moles de } \text{NH}_4\text{NO}_3 - y$$

$$y = 1,2895 \text{ gramas de } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

$$\checkmark \text{ F/O} = 0,75 \leftrightarrow \text{O} = 1,9 / 0,75 = 2,53 \text{ moles de oxidante}$$

$$\text{Moles de } \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{Moles de oxidante} - \text{Moles dos outros reagentes } (\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3) = 2,53 - (0,7+0,3+1) = 0,53 \text{ moles de } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

Para 2,0 gramas finais de perovskita:

$$1 \text{ mol} - 223,514129 \text{ gramas}$$

$$x - 2 \text{ gramas}$$

$$x = 8,95 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

0,53 moles de NH_4NO_3 – 1 mol de perovskita

$$x - 8,95 \times 10^{-3} \text{ moles de perovskita}$$

$$x = 4,77 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

1 mol de NH_4NO_3 – 80,04336 gramas de NH_4NO_3

$$4,77 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{NH}_4\text{NO}_3 - y$$

$$y = 0,3821 \text{ gramas de } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

Etilenoglicol:

$$\checkmark F/O = 0,5 \leftrightarrow O = 2,85 / 0,5 = 5,7 \text{ moles de oxidante}$$

$$\text{Moles de NH}_4\text{NO}_3 = \text{Moles de oxidante} - \text{Moles dos outros reagentes (La(NO}_3)_3 + \text{Sr(NO}_3)_2 + \text{Cr(NO}_3)_3) = 5,7 - (0,7+0,3+1) = 3,7 \text{ moles de NH}_4\text{NO}_3$$

Para 2,0 gramas finais de perovskita:

$$1 \text{ mol} - 223,514129 \text{ gramas}$$

$$x - 2 \text{ gramas}$$

$$x = 8,95 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$3,7 \text{ moles de NH}_4\text{NO}_3 - 1 \text{ mol de perovskita}$$

$$x - 8,95 \times 10^{-3} \text{ moles de perovskita}$$

$$x = 3,3 \times 10^{-2} \text{ moles de NH}_4\text{NO}_3$$

$$1 \text{ mol de NH}_4\text{NO}_3 - 80,04336 \text{ gramas de NH}_4\text{NO}_3$$

$$3,3 \times 10^{-2} \text{ moles de NH}_4\text{NO}_3 - y$$

$$y = 2,6506 \text{ gramas de NH}_4\text{NO}_3$$

$$\checkmark F/O = 1,0 \leftrightarrow O = 2,85 / 1,0 = 2,85 \text{ moles de oxidante}$$

$$\text{Moles de NH}_4\text{NO}_3 = \text{Moles de oxidante} - \text{Moles dos outros reagentes (La(NO}_3)_3 + \text{Sr(NO}_3)_2 + \text{Cr(NO}_3)_3) = 2,85 - (0,7+0,3+1) = 0,85 \text{ moles de NH}_4\text{NO}_3$$

Para 2,0 gramas finais de perovskita:

$$1 \text{ mol} - 223,514129 \text{ gramas}$$

$$x - 2 \text{ gramas}$$

$$x = 8,95 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

0,85 moles de NH_4NO_3 – 1 mol de perovskita

$x - 8,95 \times 10^{-3}$ moles de perovskita

$x = 7,61 \times 10^{-3}$ moles de NH_4NO_3

1 mol de NH_4NO_3 – 80,04336 gramas de NH_4NO_3

$7,61 \times 10^{-3}$ moles de NH_4NO_3 - y

$y = 0,6089$ gramas de NH_4NO_3
