



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CLÁUDIO TARANTO LIMA BRAGA

**EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE**  
**CATALISADORES ANÓDICOS DE CÉRIA PARA CÉLULAS A**  
**COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Salvador

2022

**CLÁUDIO TARANTO LIMA BRAGA**

**Efeito do método de preparação nas propriedades de catalisadores anódicos de céria para células a combustível de óxido sólido**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria do Carmo Rangel  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Zênis Novais da Rocha

Salvador

2022



## TERMO DE APROVAÇÃO

CLÁUDIO TARANTO LIMA BRAGA

### "“EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE CATALISADORES ANÓDICOS DE CÉRIA PARA SOFC’S”"

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Rangel Santos Varela (Orientadora) *Maria do Carmo Rangel*  
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Zenis Novais da Rocha (Coorientadora) \_\_\_\_\_  
Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNIFESP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires \_\_\_\_\_  
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** CARLOS AUGUSTO DE MORAES PIRES  
Data: 03/11/2022 08:20:23-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lilian Maria Tosta Simplicio Rodrigues \_\_\_\_\_  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Raldo Alves Fiúza Junior \_\_\_\_\_  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

*Raldo Alves Fiúza Junior*  
Prof. Raldo Alves Fiúza Junior  
Instituto de Química - UFBA  
SIAPE: 2362069

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alexilda Oliveira de Souza \_\_\_\_\_  
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

*Alexilda*  
Prof<sup>a</sup>. Alexilda Oliveira de Souza  
Prof<sup>a</sup> Plena DCEN-UESB  
Matricula: 72334492-5

Salvador, 09 de setembro de 2022.

B813 Braga, Cláudio Taranto Lima

Efeito do método de preparação nas propriedades de catalisadores anódicos de céria para células a combustível de óxido sólido/ Cláudio Taranto Lima Braga. – Salvador, 2022.

96 f.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Maria do Carmo Rangel Santos Varela

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2022.

1. Célula a combustível. 2. Hidrogênio. 3. Gadolínio. 4. Combustão. I. Varela, Maria do Carmo Rangel Santos. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 544.4

“Os sonhos são como uma bússola, indicando os caminhos que seguiremos e as metas que queremos alcançar. São eles que nos impulsionam, nos fortalecem e nos permitem crescer.”

*Augusto Cury*

## AGRADECIMENTOS

Obrigado a Deus, a meus Orixás e a todas as forças positivas que me ajudaram nesta conquista.

Obrigado a minha Mãe, Vera Braga, que sempre me apoiou e me educou com dignidade, e é a grande responsável pelo que sou hoje.

Obrigado a meu Pai (*in memoriam*), Carlos Taranto, que do seu jeito, torcia pelo meu sucesso.

Obrigado a minha orientadora, a Prof<sup>a</sup> Maria do Carmo Rangel, pelos 17 anos de aprendizagem, desde a iniciação científica até o doutorado, que sempre me valorizou, me deu oportunidades de crescimento e me permitiu a honra de absorver seu exemplo de profissionalismo, de caráter e conhecimentos acadêmicos.

Obrigado a minha coorientadora, a Prof<sup>a</sup> Zênis Novais da Rocha, por todo apoio, orientação, e análises de espectroscopia na região do ultravioleta visível.

Obrigado, a Prof<sup>a</sup> Dra Doris Ruiz Vásquez, pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão, dessorção de amônia a temperatura programada e redução a temperatura programada.

Obrigado, aos pesquisadores Dra. Sirlene Barbosa e Erlan Pacheco, por todo apoio e análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

Obrigado, ao pesquisador, Vilberto Nascimento, pelas análises de difração de raios X.

Obrigado, a pesquisadora Dra. Sarah Maria, pelas análises de espectroscopia Raman.

Meu muito obrigado a todos meus amigos do GECCAT que contribuíram para a realização dessa conquista, que contribuíram muito para o meu crescimento nesta jornada, em especial à Caio Luís, Maria Luíza, Saulo Grecco e Peterson Querino.

Obrigado aos meus colegas do Colégio Estadual Clériston Andrade (CECA) que sempre me apoiaram e incentivaram meu crescimento profissional, em especial à diretora Maria Madalena por todo apoio dado.

Obrigado ao prof. José Roque por ter cedido o laboratório 108 do IQ para a preparação dos catalisadores.

Obrigado aos professores que participaram da banca examinadora.

## RESUMO

Considerando a atual necessidade de energia, em todos os aspectos da vida moderna, torna-se fundamental atender às crescentes demandas dentro de uma óptica de sustentabilidade do planeta. As fontes fósseis usadas para o suprimento de energia causam severos impactos ambientais, tornando urgente a busca por fontes de energia renovável, bem como a geração eficiente de energia. Entre as tecnologias propostas para superar essas dificuldades, as células a combustível de óxido sólido (SOFCs) são reconhecidas como as mais adequadas para a produção de energia limpa em larga escala, especialmente em lugares remotos. Esses dispositivos são versáteis e apresentam a vantagem de utilizar diversos combustíveis, incluindo o biogás, um combustível renovável, constituído por metano e dióxido de carbono. Essa mistura gasosa pode ser alimentada diretamente do ânodo da SOFC, sobre um catalisador adequado e produzir hidrogênio e gás de síntese, reagentes da reação eletroquímica, que irá produzir eletricidade. Neste trabalho, foram estudados catalisadores de níquel (10% m/m) suportado em óxido de cério dopado, ou não, com gadolínio (10% m/m), preparados por diferentes métodos, com vistas a obter catalisadores destinados à reforma seca (reação entre metano e dióxido de carbono), diretamente no ânodo da SOFC. Foram empregados os métodos sol-gel, da combustão e Marcilly para a obtenção dos suportes que foram impregnados com soluções de nitrato de níquel (10% m). Os suportes e catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, redução à temperatura programada, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do UV-Visível, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, dessorção à temperatura programada com amônia e microscopia eletrônica de transmissão. Observou-se a formação da fase cúbica do óxido de cério, em todas as amostras, independentemente do método de preparação e da presença de gadolínio. Foi identificada a presença do óxido de níquel, mas o gadolínio formou uma solução sólida com o óxido de cério. Na rede desse óxido, o gadolínio induziu a formação de vacâncias de oxigênio, aumentando a mobilidade dos íons no sólido e facilitando o processo de redução. Este efeito foi mais acentuado nas amostras preparadas pelos métodos de Marcilly e combustão. O método de preparação diminuiu a interação do níquel com o suporte na ordem combustão < Marcilly < sol-gel, dificultando a redução do níquel, independentemente da presença de gadolínio. Em todos os casos, observou-se apenas a formação de sítios ácidos fracos e moderados, relacionados à presença de defeitos estruturais, que favorecem a estocagem de oxigênio com alta capacidade de doação de elétrons. O método de Marcilly conduziu à formação de sítios ácidos mais fracos, em relação aos materiais obtidos pelos outros métodos. Os tamanhos médios de partículas dos catalisadores foram dependentes do método de preparação na ordem Marcilly < combustão < sol-gel. Considerando as propriedades geradas nos sólidos, como resultado dos diferentes métodos, o catalisador contendo gadolínio e preparado pelo método de Marcilly é o mais promissor para conduzir a reforma seca no ânodo de uma SOFC. Ele possui o mais baixo teor de nitrato, as partículas menores e a acidez mais baixa, que são propriedades adequadas para essa aplicação.

**Palavras-chave:** célula a combustível, hidrogênio, céria dopada com gadolínio, sol-gel, combustão, Marcilly.

## ABSTRACT

Considering the current need for energy, in all aspects of modern life, it is essential to meet the growing demands within a perspective of sustainability of the planet. Fossil sources used for energy supply cause severe environmental impacts, making the search for renewable energy sources urgent, as well as the efficient generation of energy. Among the technologies proposed to overcome these difficulties, solid oxide fuel cells (SOFCs) are recognized as the most suitable for large-scale clean energy production, especially in remote places. These devices are versatile and have the advantage of using different fuels, including biogas, a renewable fuel made up of methane and carbon dioxide. This gaseous mixture can be fed directly in the SOFC anode, over a suitable catalyst and produce hydrogen and syngas, reactants of the electrochemical reaction, which will produce electricity. In this work, nickel catalysts (10% w/w) supported on cerium oxide, doped or not, with gadolinium (10% w/w), prepared by different methods, were studied in order to obtain catalysts for dry reforming (reaction between methane and carbon dioxide), directly at the anode of the SOFC. Sol-gel, combustion and Marcilly methods were used to obtain the supports that were impregnated with nickel nitrate solutions (10% m). The supports and catalysts were characterized by X-ray diffraction, temperature programmed reduction, Raman spectroscopy, UV-Visible spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, temperature programmed desorption with ammonia and transmission electron microscopy. The formation of the cubic phase of cerium oxide was observed for all samples, regardless of the preparation method and the presence of gadolinium. Nickel oxide was identified, but gadolinium formed a solid solution with cerium oxide. In the lattice of this oxide, gadolinium induced the formation of oxygen vacancies, increasing the mobility of ions in the solid and facilitating the reduction process. This effect was more pronounced in samples prepared by the Marcilly and combustion methods. The preparation method decreased the interaction of nickel with the support in the combustion<Marcilly<sol-gel order, making difficult nickel reduction, regardless of the presence of gadolinium. In all cases, only the formation of weak and moderate acid sites was observed, related to structural defects, which favor the storage of oxygen with a high capacity for electron donation. The Marcilly method led to the formation of weaker acid sites, in relation to the materials obtained by the other methods. The average particle sizes of the catalysts were dependent on the preparation method in the order Marcilly<combustion<<sol-gel. Considering the properties generated in the solids as a result of the different methods, the gadolinium-containing catalyst prepared by the Marcilly method is the most promising to perform dry reforming at the anode of a SOFC. It has the lowest nitrate content, the smallest particles size and the lowest acidity, which are suitable properties for this application.

**Keywords:** fuel cell, hydrogen, gadolinium-doped ceria, sol-gel, combustion, Marcilly.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Esquema ilustrativo as alternativas de produção do hidrogênio (CENEH – Centro Nacional de Referência de Hidrogênio).....	20
Figura 02	Esquema ilustrativo do funcionamento de um biodigestor.....	22
Figura 03	Esquema ilustrativo do funcionamento de uma PACOS.....	24
Figura 04	Esquema mostrando o conjunto de componentes de uma PACOS.....	25
Figura 05	Estrutura fluorita do óxido de cério (grupo espacial Fm3m).....	30
Figura 06	Representação esquemática da passagem de um sol para um gel.....	34
Figura 07	Interação entre o nitrato de cério com excesso de etileno glicol.....	38
Figura 08	Interação do complexo inicial do cério com o hidróxido de amônio, formando o complexo intermediário.....	38
Figura 09	Complexo intermediário após tratamento térmico eliminando a fase orgânica e formando nanopartículas de óxido de cério.....	38
Figura 10	Estrutura do ácido cítrico.....	41
Figura 11	Estrutura do ácido maleico.....	41
Figura 12	Estrutura do ácido tartárico.....	41
Figura 13	Estrutura do ácido glicólico.....	41
Figura 14	Estrutura do ácido láctico.....	42
Figura 15	Tipos de microemulsões: A (água)/O (óleo) e O (óleo)/A (água).....	43
Figura 16	Espectros de FTIR dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C) e dos catalisadores sem (NC10-C) e com gadolínio (NCG10-C), preparados pelo método da combustão antes da calcinação.....	55
Figura 17	Espectros de FTIR dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C) e dos catalisadores sem (NC10-C) e com gadolínio (NCG10-C), preparados pelo método de Marcilly, antes da calcinação.....	56
Figura 18	Espectros de FTIR dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C) e dos catalisadores sem (NC10-C) e com gadolínio (NCG10-C), preparados pelo método sol-gel, antes da calcinação.....	56
Figura 19	Espectros de FTIR dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C) e dos	

	catalisadores sem (NC10-C) e com gadolínio (NCG10-C), preparados pelo método da combustão, após a calcinação.....	58
Figura 20	Espectros de FTIR dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-M), dopado com gadolínio 10% (CG-M) e dos catalisadores sem (NC10-M) e com gadolínio (NCG10-M), preparados pelo método de Marcilly, após a calcinação.....	58
Figura 21	Espectros de FTIR dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-S), dopado com gadolínio 10% (CG-S) e dos catalisadores sem (NC10-S) e com gadolínio (NCG10-S), preparados pelo método sol-gel, após a calcinação.....	59
Figura 22	Difratogramas de raios X dos suportes e dos catalisadores contendo, ou não, gadolínio, preparados pelo método da combustão. (▲) picos de difração característicos da estrutura cúbica do tipo fluorita do óxido de cério. (●) picos de difração característicos do óxido de níquel.....	60
Figura 23	Difratogramas de raios X dos suportes e dos catalisadores contendo, ou não, gadolínio, preparados pelo método de Marcilly. (▲) picos de difração característicos da estrutura cúbica do tipo fluorita do óxido de cério. (●) picos de difração característicos do óxido de níquel.....	61
Figura 24	Difratogramas de raios X dos suportes e dos catalisadores contendo, ou não, gadolínio, preparados pelo método sol-gel. (▲) picos de difração característicos da estrutura cúbica do tipo fluorita do óxido de cério. (●) picos de difração característicos do óxido de níquel.....	61
Figura 25	Espectros Raman dos suportes baseados em óxido de cério sem dopante (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C), impregnado com níquel 10% (NC10-C) e com os dois dopantes (NCG10-C), preparados pelo método da combustão.....	65
Figura 26	Espectros Raman dos suportes baseados em óxido de cério sem dopante (Amostra C-M), dopado com gadolínio 10% (CG-M), impregnado com níquel 10% (NC10-M) e com os dois dopantes (NCG10-M), preparados pelo método de Marcilly.....	65
Figura 27	Espectros Raman dos suportes baseados em óxido de cério sem dopante (Amostra C-S), dopado com gadolínio 10% (CG-S), impregnado com níquel 10% (NC10-S) e com os dois dopantes (NCG10-S), preparados pelo método Sol-gel.....	66
Figura 28	Espectros na região do UV-Vis do óxido de cério sintetizado pelo método sol-gel.....	67
Figura 29	Espectro na região UV-Vis do óxido de cério sintetizado pelo método de Marcilly antes e após a decomposição dos picos.....	68

Figura 30	Espectros na região UV-Vis de suportes de óxido de cério dopado com gadolínio obtidos pelos métodos: (a) - sol-gel. (b) - combustão. (c) - Marcilly.....	69
Figura 31	Espectros na região UV-Vis dos catalisadores de níquel suportado em óxido de cério obtidos pelo método sol-gel (NC10-S) combustão (NC10-C) e Marcilly (NC10-M).....	70
Figura 32	Espectros na região UV-Vis do catalisador de níquel suportado em óxido de céria sintetizado pelo método sol-gel.....	70
Figura 33	Espectros na região do UV- Visível para: CeO <sub>2</sub> modificado com Ni e Ga (a) – método sol-gel. (b) - combustão. (c) - Marcilly.....	71
Figura 34	Termogramas de redução dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C), impregnado com níquel 10% (NC10-C) e com os dois dopantes (NCG10-C), preparados pelo método da combustão.....	71
Figura 35	Termogramas de redução dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-M), dopado com gadolínio 10% (CG-M), impregnado com níquel 10% (NC10-M) e com os dois dopantes (NCG10-M), preparados pelo método de Marcilly.....	72
Figura 36	Termogramas de redução dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-S), dopado com gadolínio 10% (CG-S), impregnado com níquel 10% (NC10-S) e com os dois dopantes (NCG10-S), preparados pelo método sol-gel.....	72
Figura 37	Curvas de TPD dos suportes baseados em óxido de cério sem dopante (Amostra C-C) e dopado com gadolínio (CG-C) e dos catalisadores sem gadolínio (NC10-C) e dopados com gadolínio (NCG10-C), preparados pelo método da combustão.....	75
Figura 38	Curvas de TPD dos suportes baseados em óxido de cério sem dopante (Amostra C-M) e dopado com gadolínio (CG-M) e dos catalisadores (NCG10-M), preparados pelo método de Marcilly.....	75
Figura 39	Curvas de TPD dos suportes baseados em óxido de cério puro (Amostra C-S) e dopado com gadolínio (CG-S) e dos catalisadores isentos de gadolínio (NC10-S) e dopados com gadolínio (NCG10-S), preparados pelo método sol-gel.....	76
Figura 40	Histogramas de distribuição gaussiana do tamanho médio de partículas e diâmetro médio das partículas do óxido de cério dopado com gadolínio em escala nanométrica, preparados pelos métodos da combustão (CG-C), Marcilly (CG-M) e sol-gel (CG-S).....	78
Figura 41	Histogramas de distribuição gaussiana do tamanho médio de partículas e diâmetro médio das partículas dos catalisadores dopados com	

gadólíno, em escala nanométrica, preparados pelo método de combustão (NCG-C), Marcilly (NCG-M) e sol-gel (NCG-S)..... 80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Tipos de Células a Combustível.....	25
Tabela 2	Composição, procedência e pureza dos reagentes e gases utilizados na preparação, caracterização e avaliação dos catalisadores.....	45
Tabela 3	Nomenclatura e descrição das amostras obtidas.....	48
Tabela 4	Distâncias interplanares (d) do suporte baseado em óxido de cério puro (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C), impregnado com níquel 10% (NC10-C) e com os dois dopantes (NCG10-C), preparados pelo método da combustão.....	62
Tabela 5	Distâncias interplanares (d) dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-M), dopado com gadolínio 10% (CG-M), impregnado com níquel 10% (NC10-M) e com os dois dopantes (NCG10-M), preparados pelo método de Marcilly.....	62
Tabela 6	Distâncias interplanares (d) dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-S), dopado com gadolínio 10% (CG-S), impregnado com níquel 10% (NC10-S) e com os dois dopantes (NCG10-S), preparados pelo método sol-gel.....	63
Tabela 7	Distâncias interplanares (d) dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C), impregnado com níquel 10% (NC10-C) e com os dois dopantes (NCG10-C), preparados pelo método da combustão.....	63
Tabela 8	Distâncias interplanares (d) dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-M), dopado com gadolínio 10% (CG-M), impregnado com níquel 10% (NC10-M) e com os dois dopantes (NCG10-M), preparados pelo método de Marcilly.....	64
Tabela 9	Distâncias interplanares (d) dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-S), dopado com gadolínio 10% (CG-S), impregnado com níquel 10% (NC10-S) e com os dois dopantes (NCG10-S), preparados pelo método sol-gel.....	64

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>15</b>
1.1	INTRODUÇÃO.....	15
1.2	OBJETIVOS GERAIS.....	18
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
2.1	APLICAÇÕES E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	18
2.1.1	APLICAÇÕES DO HIDROGÊNIO.....	18
2.1.2	PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO BIOHIDROGÊNIO.....	19
2.2	BIOGÁS: CARACTERÍSTICAS, PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO.....	21
2.3	PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL....	23
2.4	CATALISADORES EMPREGADOS NA REFORMA DO BIOGÁS NO ÂNODO DAS PACOS.....	29
2.5	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES ANÓDICOS BASEADOS EM CÉRIA.....	32
2.5.1	MÉTODO SOL-GEL.....	33
2.5.2	MÉTODO DA COMBUSTÃO.....	38
2.5.3	MÉTODO DE MARCILLY.....	40
2.5.4	MÉTODO DA MICROEMULSÃO.....	43
<b>3.</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>45</b>
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	45
3.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	45
3.2.1	MÉTODO SOL-GEL.....	45
3.2.1.1	SÍNTESE DOS SUPORTES DE ÓXIDOS DE CÉRIO CONTENDO OU NÃO GADOLÍNIO.....	45
3.2.1.2	SÍNTESE DOS CATALISADORES DE ÓXIDOS DE CÉRIO CONTENDO NÍQUEL.....	46
3.2.2	MÉTODO DA COMBUSTÃO.....	46
3.2.2.1	SÍNTESE DOS SUPORTES DE ÓXIDOS DE CÉRIO CONTENDO OU NÃO GADOLÍNIO.....	46
3.2.2.2	SÍNTESE DOS CATALISADORES DE ÓXIDOS DE CÉRIO CONTENDO NÍQUEL.....	47
3.2.3	MÉTODO DE MARCILLY.....	47
3.2.3.1	SÍNTESE DOS SUPORTES DE ÓXIDOS DE CÉRIO CONTENDO OU NÃO GADOLÍNIO.....	47
3.2.3.2	SÍNTESE DOS CATALISADORES DE ÓXIDOS DE CÉRIO CONTENDO NÍQUEL.....	48

3.3	NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS OBTIDAS.....	48
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	49
3.4.1	ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	49
3.4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	50
3.4.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	51
3.4.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL.....	51
3.4.5	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA.....	52
3.4.6	DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA COM AMÔNIA.....	53
3.4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	54
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
4.1	ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	55
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	60
4.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	65
4.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL.....	67
4.5	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA.....	71
4.6	DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA COM AMÔNIA.....	74
4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	77
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>81</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>83</b>

# 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 INTRODUÇÃO

A energia é um tópico fundamental em nossa vida cotidiana, principalmente nos tempos atuais. O rápido crescimento da população e o aumento da renda pessoal são os principais impulsionadores da crescente demanda de energia. Há a expectativa de que até 2035, mais 1,6 bilhão de pessoas irão necessitar cada vez de mais energia, especialmente quando a população mundial atingir 8,7 bilhões (ZHANG et al, 2016).

O principal problema enfrentado, atualmente, é o conflito entre o aumento da demanda de energia e a dificuldade de aquisição de combustível fóssil, juntamente com as preocupações ambientais associadas à utilização de combustíveis. As emissões de gases de efeito estufa levam a mudanças climáticas, além de impactar negativamente sobre a saúde humana de outros poluentes associados. Além disso, a dependência de países da energia de outros, têm gerados graves conflitos internacionais. Portanto, existe uma necessidade urgente da busca por combustíveis alternativos limpos e sustentáveis, para substituir os combustíveis fósseis não renováveis (ZHANG et al, 2016), bem como de tecnologias que possam gerar energia de forma eficiente, atendendo rapidamente essa demanda crescente.

Neste contexto, a tecnologia de células a combustível vêm recebendo muita atenção, nos últimos anos, devido à sua alta eficiência e baixas emissões. Esses dispositivos eletroquímicos convertem a energia química armazenada no combustível (gás ou líquido) em energia elétrica. Sua eficiência pode atingir até 60% na conversão de energia elétrica e, em geral, 80% na cogeração de energia elétrica e térmica com redução de 90% nos principais poluentes (WANG et al, 2011). Além disso, as células a combustível produzem apenas água, quando alimentadas com hidrogênio e podem ser usadas tanto em aplicações móveis como estacionárias, de pequeno e grande porte. Devido à versatilidade desses dispositivos, eles são adequados para uso em automóveis, computadores, telefones e outros equipamentos móveis, assim como na geração local de energia elétrica, promovendo o desenvolvimento de regiões remotas (FARRAUTO, 2011).

As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito empregado. Entre a grande variedade desses dispositivos, as características das pilhas a combustível de óxido sólido (PACOS) são consideradas as mais adequadas para a produção estacionária de energia em larga escala. Isto se deve, principalmente, à sua alta eficiência,



confiabilidade, modularidade, baixos níveis de emissões de óxidos de nitrogênio e de enxofre, além da ausência dos ruídos normalmente associados aos sistemas geradores de energia (SINGHAL, 2000). Além de ser adequada a operações estacionárias, a PACOS apresenta a vantagem de permitir a utilização de diversos combustíveis. Embora o hidrogênio seja o combustível mais comumente utilizado nesses dispositivos, ele possui baixa densidade energética e é volátil e inflamável, dificultando o seu manuseio. Além disso, há dificuldades no seu transporte e armazenamento, devido ao tamanho e peso do cilindro e outros requisitos de segurança, além do alto custo. Portanto, a geração de hidrogênio no interior da célula a combustível (geração a bordo), através da reforma de combustíveis, é uma opção prática e viável para solucionar esses problemas (BARNETT, 2004).

O biogás constitui uma das alternativas mais viáveis e promissoras de fonte de energia sustentável, na produção local de eletricidade empregando as PACOS, uma vez que ele não contribui para emissões de dióxido de carbono em um ciclo de crescimento anual. Devido ao seu elevado teor de metano, o biogás apresenta um elevado potencial químico para ser convertido em hidrogênio. Ele é composto tipicamente por 50 – 60% de metano, 40% de dióxido de carbono, 1% de água e traços de amônia, ácido sulfídrico e compostos aromáticos e organoclorados. O biogás é produzido nos processos de digestão anaeróbica da biomassa, proveniente de lixos municipais e resíduos animais e da agricultura (MURADOV, 2008). As vantagens inerentes ao uso desse combustível incluem o baixo custo e a disponibilidade em diversas localidades, evitando o seu transporte, além da geração de empregos locais.

Atualmente, considera-se que a identificação de uma via adequada para a produção de hidrogênio, a partir do biogás, representa uma etapa significativa no avanço da tecnologia das células a combustível. Por essa razão, muitos esforços vêm sendo empreendidos para viabilizar o uso do biogás na produção de hidrogênio de alta pureza para emprego em células a combustível (CHIODO, 2012). Neste caso, o biogás pode ser convertido em hidrogênio diretamente no ânodo, sobre um catalisador adequado. Entretanto, o alto teor de carbono no biogás representa um potencial significativo para a formação de coque sobre o catalisador, no interior da PACOS, resultando na sua desativação (ARAÚJO, 2008). Dessa forma, existe a necessidade de se desenvolver catalisadores que possam atuar nas PACOS alimentadas com biogás, sem causar a formação de coque.

Nos últimos anos, o óxido de cério (ou céria) tem sido apontado como o suporte mais conveniente para preparar catalisadores anódicos, por possuir propriedades físicas e

químicas adequadas a esse emprego. Uma das mais importantes está relacionada à capacidade de adsorver, estocar e liberar oxigênio sob condições reversíveis de oxidação e redução, uma propriedade conhecida como estocagem de oxigênio. Ela é consequência de uma transformação contínua e reversível entre o sesquióxido e o dióxido de cério ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ , respectivamente) (GONÇALVES, 2013). Além disso, essa propriedade pode ser aumentada pela inserção de dopantes, com valência próxima ( $M^{x-1}$ ) àquela do cério e com raio iônico próximo ( $\pm 15\%$  do íon substituído); isto gera um maior número de vacâncias de oxigênio, quando comparado ao mesmo material sem dopante. Um dos íons metálicos que pode ser utilizado como dopante da céria é o íon gadolínio. O óxido de gadolínio possui a mesma estrutura cúbica da céria, o que facilita a formação de soluções sólidas (GONÇALVES, 2013). Outra propriedade da céria é que, em presença de um metal de transição, o cério favorece a formação de espécies de oxigênio altamente reativas. Por essa razão, a céria tem sido empregada em diversas reações de oxidação, incluindo a reforma de vários tipos de combustíveis fósseis e não fósseis. Essas propriedades, aliadas àquela de condução iônica da céria, tem despertado interesse na sua aplicação como eletrólito em células a combustível do tipo óxido sólido (DOMINGUES, 2007).

As propriedades da céria estão intimamente relacionadas com sua estrutura cristalina e textura, que dependem do processo de síntese usado na sua obtenção. Por isso, é necessário garantir a confiabilidade e a reprodutibilidade dos métodos de produção, bem como escolher adequadamente o método que permita obter o produto com as propriedades desejadas. É conhecido (PINTON, 2017) que o método de preparação influencia a área superficial específica e as fases cristalinas e, conseqüentemente, a atividade, estabilidade e vida útil dos catalisadores.

Diversos métodos estão disponíveis na literatura científica sobre a preparação da céria, entre os quais destacam-se o método de hidrólise, a deposição térmica, o sol-gel, a combustão, o método hidrotermal, o da microemulsão, a síntese sonoquímica e a precipitação, entre outros (CALVACHE-MUÑOZ, 2017).

Neste trabalho, objetiva-se preparar catalisadores anódicos, empregados nas células a combustível de óxido sólido, bem como avaliar diferentes métodos de preparação sobre as propriedades de catalisadores anódicos baseados em óxido de cério.

## **1.2 OBJETIVOS GERAIS**

Desenvolver catalisadores baseados em níquel suportados em céria dopada com gadolínio para serem empregados em ânodos das pilhas a combustível tipo óxido sólido (PACOS), na reforma seca do biogás.

## **1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

**1.3.1** Avaliar o efeito da presença de gadolínio sobre as propriedades de catalisadores de níquel suportado em céria, na reforma seca do biogás.

**1.3.2** Avaliar o efeito do método de preparação sobre as propriedades de catalisadores baseados em níquel suportados em céria dopada, ou não, com gadolínio.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 APLICAÇÕES E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

#### **2.1.1 Aplicações do hidrogênio**

A cada ano, o consumo de energia vem aumentando em todo o mundo. Segundo pesquisas realizadas pelo Fórum de Economia Mundial, esta demanda teve um crescimento de quase 28%, do ano 2000 aos dias de hoje. A maior parte desta energia, cerca de 87%, provém de combustíveis fósseis, utilizada principalmente na locomoção da frota mundial automobilística que cresce a cada ano (VIANA, 2015).

O desenvolvimento de combustíveis limpos e de fontes energéticas alternativas é um dos maiores desafios a ser enfrentado neste novo século. O aumento da demanda energética mundial, aliado à crescente pressão pelo controle de emissões poluentes responsáveis por mudanças climáticas globais, torna necessária a busca por soluções compatíveis com a meta de desenvolvimento sustentável (ZHANG, 2016). Neste caso, pressupõe-se atender às necessidades atuais da humanidade sem comprometer a capacidade das gerações futuras, ou seja, manter a capacidade do planeta sustentar sua evolução, buscando uma harmonia entre sociedade, economia e meio ambiente (SOUZA, 2009). A crescente demanda por combustíveis fósseis levou a intensos esforços de pesquisa e desenvolvimento para fontes de energia limpas e renováveis (PAPURELLO, 2015).

O hidrogênio tem sido apontado como a maior fonte de energia do futuro, devido a vários fatores. O primeiro deles é a sua disponibilidade, pois ele é o elemento mais abundante do universo, constituindo 75 % da sua massa. No nosso planeta, o hidrogênio

está presente em 70 % da superfície terrestre, seja na forma de água ou compostos orgânicos. Outra vantagem é a sua flexibilidade de produção, pois ele pode ser obtido a partir de diferentes matérias-primas e processos. Além disso, ao contrário dos outros combustíveis, ele produz apenas água na combustão com oxigênio, sendo considerando ambientalmente amigável (CELLEK, 2018). Outra vantagem é que o hidrogênio apresenta uma elevada densidade energética (da ordem de 142 kJ/g), sendo aproximadamente três vezes superior àquelas de combustíveis baseados em hidrocarbonetos pesados. Esses aspectos têm estimulado o uso crescente de hidrogênio. Segundo as previsões do Departamento de Energia dos Estados Unidos da América, o hidrogênio deve estar contribuindo com cerca de 8-10% do mercado total de energia já em 2025 e essa participação deve atingir 35% em 2050 (SOUZA, 2009).

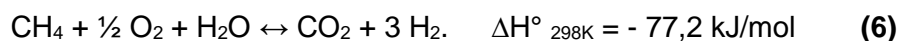
Atualmente, a maior utilização do hidrogênio é como reagente em indústrias químicas e petroquímicas, na produção de fertilizantes (50%) e no refino do petróleo bruto (aproximadamente 37%). Além destes processos, o hidrogênio é também utilizado como reagente nos processos de hidrogenação, como combustível em motores de foguete e como fluido de refrigeração em geradores elétricos (DE SÁ et al., 2014).

### **2.1.2 Processos de produção do biohidrogênio**

O hidrogênio, assim como a eletricidade, não é uma fonte de energia primária, como os combustíveis fósseis e a biomassa, pois não existe isoladamente na natureza. Por essa razão, o hidrogênio é chamado de fonte de energia secundária, sendo a sua produção dependente de insumos energéticos.

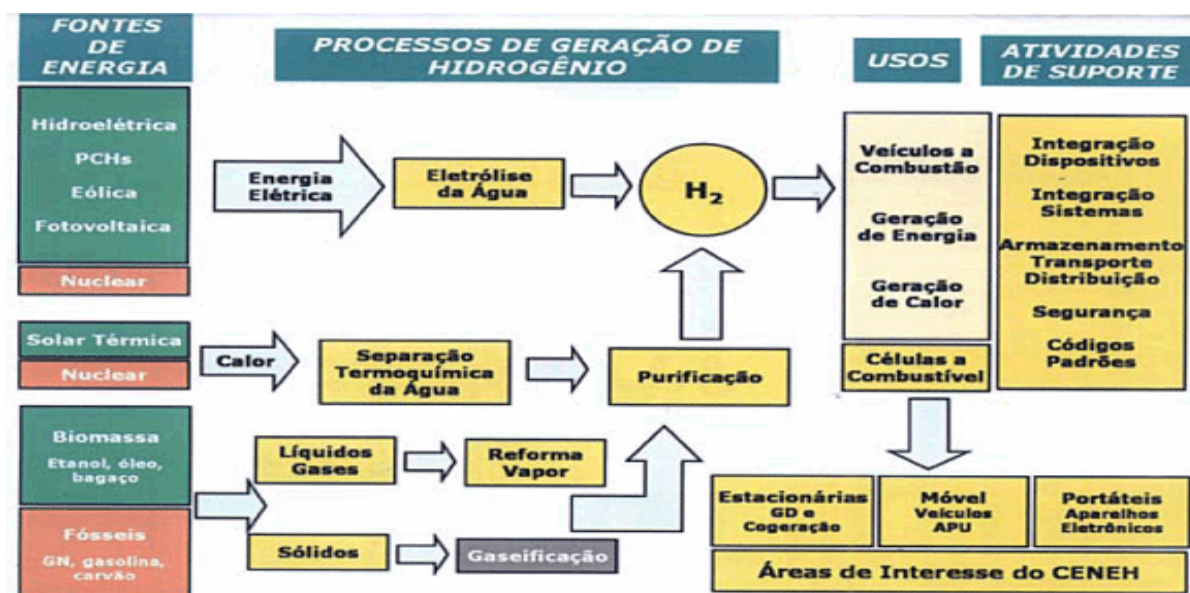
Esse combustível pode ser produzido a partir de um grande número de matérias-primas, que podem ser classificadas, em renováveis e não renováveis, incluindo água, gás natural, biomassa, sulfeto de hidrogênio, hidretos de boro, biogás e outros. Dessa forma, o hidrogênio deve ser extraído dessas fontes, através de vários processos de obtenção tais como eletrólise da água, reforma termocatalítica de compostos orgânicos ricos em hidrogênio e processos biológicos (KARGI, 2010), entre outros.

Entretanto, quase 95% do hidrogênio produzido comercialmente provém das reações do gás natural (YOON, 2010). As tecnologias empregadas na reforma do biogás são as mesmas usadas com o gás natural: tais como: (i) reforma a vapor do metano (AGRAFIOTIS, 2014); (ii) e do metanol (DING, 2022); (iii) reforma seca (ALVES, 2013); (iv) oxidação parcial do metano (ARAÚJO, 2005) e (v) do propano (WANG, 2019) e (vi) reforma autotérmica (CARAPELLUCCI, 2020).



Dessa forma, as rotas mais empregadas envolvem os combustíveis fósseis obtidos através do petróleo e do gás natural, como mostra a Figura 01 (coluna em cor rosa). Entretanto, as precauções com a preservação do meio ambiente, bem como a expectativa de diminuição dos recursos fósseis, exigem, cada vez mais, a utilização de rotas envolvendo matérias primas renováveis, na produção do biohidrogênio. Além do uso de energia renovável para produzir biohidrogênio ter o potencial de produzir menos emissões, ele envolve custos mais baixos e processos mais eficientes.

Entre as diversas alternativas de matéria prima renovável, para a obtenção de biohidrogênio, destaca-se o biogás, que pode ser obtido pela decomposição anaeróbica de resíduos orgânicos, tais como lixos municipais. Ele pode ser processado, através da reforma seca, (*dry reforming*) (REZAEI, 2008) e, quando utilizado nas células a combustível, evita a emissão de gases tóxicos na atmosfera, como metano, dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), promissora pela simplicidade de constituição do sistema e consequente, custo menor e produz eletricidade de forma limpa e sustentável (SAADABADI et al., 2021).



**Figura 01:** Esquema ilustrativo as alternativas de produção do hidrogênio (CENEH – Centro Nacional de Referência de Hidrogênio). (MARVULLE, 2006).

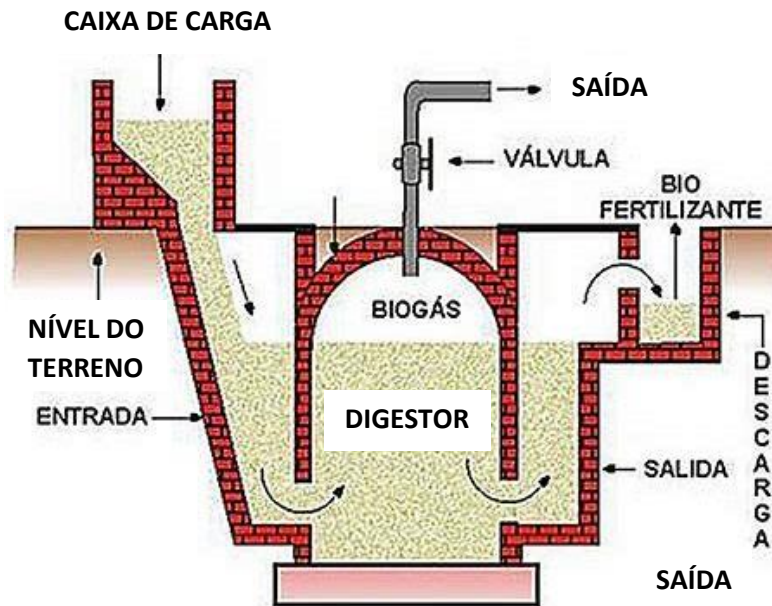
## 2.2 BIOGÁS: CARACTERÍSTICAS, PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO

O biogás é a designação dada ao gás produzido pela decomposição da matéria orgânica por ação de bactérias, em ausência de oxigênio e em condições adequadas de temperatura, umidade e acidez. Constitui-se principalmente de metano (60%), dióxido de carbono (35%) e 5% de uma mistura de hidrogênio, nitrogênio, amônia, ácido sulfídrico, monóxido de carbono, aminas e oxigênio. Dependendo das condições da matéria orgânica, pressão e temperatura durante a fermentação, o biogás pode conter de 40% a 80% de metano (WEREKO-BROBBY; HAGEN, 2000).

O biogás apresenta-se como um combustível bastante promissor para aplicações em células a combustível, principalmente nas PACOS. É um combustível renovável, pois deriva da biomassa e diferencia-se do gás natural por apresentar apenas o metano como hidrocarboneto, enquanto o gás natural apresenta compostos como o etano, propano e outros hidrocarbonetos de cadeia mais longa, em sua composição. O gás carbônico, presente no biogás, pode atuar como reagente na reforma do metano; há a produção de hidrogênio e monóxido de carbono na chamada reforma seca do metano (VAN HERLE et al., 2004). A reação de reforma seca está representada na Equação 07.



A produção do biogás é conduzida através da biodigestão de matéria orgânica advinda de dejetos de animais, resíduos vegetais como a biomassa, lixos orgânicos, efluentes e qualquer outra substância que apresente essencialmente compostos de carbono. A Figura 02 ilustra o funcionamento de um biodigestor, equipamento onde ocorre essa reação. A mistura orgânica é alimentada por ductos que leva à câmara de digestão, onde ocorrem as reações bioquímicas. Os produtos gasosos são recolhidos em ductos superiores, enquanto os produtos sólidos são recolhidos na parte inferior, para serem usados como fertilizantes.



**Figura 02:** Esquema ilustrativo do funcionamento de um biodigestor (BARREIRA, 2011).

O potencial de geração de biogás a partir de resíduos sólidos no Brasil, considerando apenas resíduos orgânicos, pode chegar à  $9 \times 10^8$  m<sup>3</sup>/ano; se aproveitado através da queima, pode gerar 289,13 MW e deixar de emitir  $4 \times 10^6$  t de carbono por ano na atmosfera. Isto corresponde a cerca de dez vezes menos do que é emitido através de aterros onde o biogás é liberado diretamente para a atmosfera (ISMAIL, 2012). Dessa forma, o biogás configura-se como uma alternativa que não gera impactos socioambientais como o gás natural. Em um estudo sobre o potencial de geração de energia elétrica a partir de aterros sanitários, constatou-se que o biogás pode contribuir com cerca de 15% da energia elétrica utilizada no Brasil. (BARROS et al., 2014).

A produção de biogás através de resíduos da criação e abatimento das culturas de animais é amplamente estudada em todo mundo, sendo bastante avançada em diversos países. Os dejetos animais são considerados insumos adequados para os biodigestores, por já conterem bactérias anaeróbias (BONTURI; DIJK, 2012). O Brasil destaca-se mundialmente na produção animal, sendo o líder em exportações de carne bovina e, também, um grande criador de aves e de suínos. Esta característica lhe confere elevada capacidade de produção de biogás (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2014).

Os processos de reforma do biogás têm contribuído efetivamente para a maior utilização das células a combustível, pois, através destes processos, aumentam as possibilidades da utilização de combustível nestes dispositivos, além de minimizar

problemas característicos dessas células (KUHN; KESLER, 2015). O desenvolvimento de células de combustível pode substituir os motores de combustão interna e as fontes de energia de combustão devido à sua maior eficiência de conversão e menores impactos ambientais. É possível que substituam as baterias na alimentação de telefones celulares, computadores e no armazenamento de energia estacionária (WINTER; BRODD, 2004).

A combinação do biogás e as pilhas a combustível de óxido sólido configura-se como uma das alternativas mais econômicas para a produção local de eletricidade. Entretanto, essa alternativa ainda é pouco utilizada, existindo comparativamente poucas tecnologias em uso, na maioria dos países em desenvolvimento. Por outro lado, o biogás é amplamente utilizado na geração local de energia, em diversas plantas de tratamento de efluentes, nos Estados Unidos na América, embora ainda sejam empregadas turbinas a gás, que possuem baixa eficiência (30-40%). Entretanto, a eficiência das PACOS acopladas a biodigestores vêm sendo cada vez mais reconhecida e estudada, para a geração local de energia elétrica (VAN HERLE et al., 2004) e alguns sistemas já são empregados em plantas de tratamentos de resíduos, nos EUA (MURPHY et al., 2012).

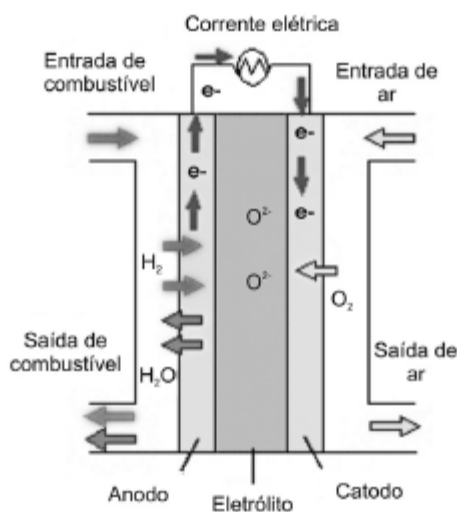
### **2.3 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos de conversão de energia, que usam hidrogênio ou combustíveis ricos em hidrogênio e um oxidante, como o oxigênio ou ar. Elas apresentam alta eficiência elétrica e baixos níveis de emissão de poluentes sendo bastante estudadas no meio científico e tecnológico. Há a expectativa de que, assim como o século XIX foi a era das máquinas a vapor e o século XX foi a era do motor à combustão interna, o século XXI será a era das células a combustível (COOK, 2003).

A energia química armazenada no hidrogênio, e demais combustíveis utilizados nas células a combustível, é significativamente superior à energia armazenada em baterias comuns, aumentando a aplicabilidade desses dispositivos (WINTER; BRODD, 2004). Nesses sistemas o hidrogênio, suprido constantemente no ânodo, reage eletroquimicamente com o oxidante, que pode ser oxigênio puro ou do ar, que é suprido através do cátodo. O cátodo e o ânodo são separados por um eletrólito, composto de um material condutor iônico e isolante elétrico, que conduz os elétrons através da célula, dirigindo-os a um circuito externo e, assim, gerando corrente elétrica, como mostrado



na Figura 03. Além do calor gerado pela reação eletroquímica, ocorre a formação de água que é resultante da combinação do hidrogênio e o oxigênio (OGUNGBEMI et al., 2019).



**Figura 03:** Esquema ilustrativo do funcionamento de uma PACOS (TARÔCO et al., 2009).

As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado e cada tipo opera em uma faixa de temperatura, apresentando desempenhos distintos. As principais células disponíveis e suas peculiaridades são mostradas na Tabela 1.

As células de combustível alcalinas (AFC) utilizam um eletrólito alcalino, tal como hidróxido de potássio em água e são geralmente alimentadas por hidrogênio e oxigênio puro, uma vez que são muito sensíveis ao envenenamento por monóxido de carbono. As primeiras AFCs operavam na faixa de 100 a 250 °C, mas atualmente já podem operar em temperaturas próximas a 70 °C. Esses dispositivos apresentam altas eficiências de conversão a energia elétrica, chegando a 60%, em algumas aplicações (GUPTA, 2008).

As células a combustível com membrana de troca de prótons (PEMFC) usam uma membrana de polímero ácido baseado em água, como eletrólito e eletrodos recobertos por platina. As PEMFCs operam em temperaturas relativamente baixas (abaixo de 100 °C) e, normalmente, são alimentadas com hidrogênio puro, embora também haja a possibilidade da utilização de combustíveis reformados. Entretanto, eles devem ser previamente purificados para remover o monóxido de carbono, uma vez que ele envenena os catalisadores de platina (DA SILVA, 2011).

**Tabela 1.** Tipos de Células a Combustível (WENDT, 2000).

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC, <i>Alkaline Fuel Cell</i> )	KOH (OH <sup>-</sup> )	60 – 90	Alta eficiência (83% teórica)	Sensível a CO <sub>2</sub> .  Gases ultra puros, sem reforma do combustível.	Espaçonaves  Aplicações Militares
Membrana (PEMFC, <i>Proton Exchange Membran Fuel Cell</i> )	Polímero: Nafion® (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	80 – 90	Altas densidade de potência e eficiência	Custo da Membrana  Contaminação do catalisador com CO	Veículos automotores e catalisador  Espaçonaves  Mobilidade.
Ácido fosfórico (PAFC, <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> )	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	160 – 200	Maior desenvolvimento tecnológico	Controle da porosidade do eletrodo  Sensibilidade a CO.  Eficiência limitada pela corrosão	Unidades estacionárias (100 KW a alguns MW)  Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC, <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> )	Carbonatos fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	650 – 700	Tolerância a CO, CO <sub>2</sub> .  Eletrodos baseado em Ni	Problemas de materiais  Necessidade da reciclagem de CO <sub>2</sub> .  Interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias de algumas centenas de KW  Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (PACOS, Pilhas a Combustível de Óxido Sólido)	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>2-</sup> )	800 – 900	Alta eficiência  A reforma do combustível pode ser feita na célula	Problemas de materiais  Expansão térmica  Necessidade de pré-reforma	Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de KW  Cogeração eletricidade/calor

As células a combustível de ácido fosfórico (PAFC) consistem em um ânodo e de um cátodo formado por um catalisador de platina finamente disperso em carbono e uma estrutura de carboneto de silício, que contém o eletrólito de ácido fosfórico. Estes dispositivos tendem a ser menos eficientes que outros tipos de células de combustível, operando em temperaturas intermediárias, em torno de 200 °C (KUTZ, 2007).

As células a combustível de carbonato fundido (MCFC) caracterizam-se pela utilização de eletrólitos formados por uma mistura, ou uma solução, de carbonatos fundidos de metais alcalinos em uma matriz suporte de aluminato de lítio. Os dois eletrodos têm uma estrutura baseada em níquel; O ânodo consiste de uma mistura de níquel e cromo (10%) e o cátodo consiste em um *cermet* (compósito formado por uma cerâmica e um metal) de óxido de níquel e lítio, com porosidade entre 70 e 75% e espessura entre 0,4 e 0,6 mm. A condutividade depende do conteúdo de lítio. São necessárias altas temperaturas (em torno de 600 °C) para alcançar uma condutividade do eletrólito suficiente para a operação satisfatória da célula (LINARDI, 2010).

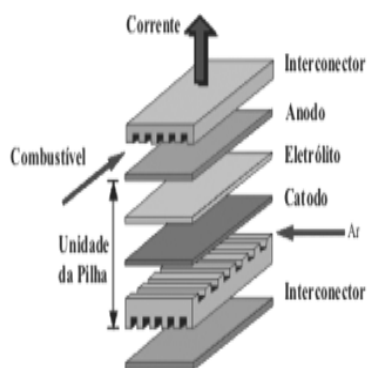
As pilhas a combustível de óxido sólido (Figura 03) usam um eletrólito cerâmico sólido, como por exemplo, óxido de zircônio estabilizado com óxido de ítrio, em vez de um líquido ou membrana. Sua elevada temperatura de funcionamento (800 a 1000 °C) permite o uso da reforma interna, na célula de combustível. Elas são resistentes ao enxofre, aumentando ainda mais a gama de combustíveis possíveis. As PACOS apresentam uma tecnologia de conversão adequada para o biogás, atingindo eficiências elétricas razoáveis (30-40%) ainda na menor faixa de potência (5-20 kW).

Essa tecnologia é, talvez, a única capaz de converter diretamente o biogás de baixa qualidade dos aterros, em hidrogênio. Em testes de laboratório, foram observadas altas taxas de conversão elétrica com níveis muito baixos de metano (5%) (VAN HERLE et al., 2004). Entretanto, apesar dos grandes benefícios gerados pela operação em altas temperaturas, há o inconveniente do tempo de vida e, também, o maior obstáculo deste tipo dispositivo: o alto custo. Os materiais e processos de fabricação utilizados na fabricação desses dispositivos são de custo elevado e requerem altos investimentos. Por isso, têm surgido muitos estudos voltados para o desenvolvimento de células de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC), que operam na faixa de 500 a 700 °C, diminuindo os custos de fabricação, pelo uso de materiais avançados (CERES POWER, 2014).

A utilização de células a combustível de óxido sólido é uma opção bastante promissora, por apresentar vantagens em relação a outros tipos de células. Uma delas é o fato de operar no estado sólido, o que permite a utilização de processos de fabricação em camadas finas. Outra vantagem é que estes dispositivos utilizam catalisadores de metais não preciosos e apresentam alta eficiência de conversão, além de possuírem a capacidade de cogeração de eletricidade e calor.

A sua elevada temperatura de operação favorece a cinética das reações químicas e eletroquímicas e permite a conversão do combustível no interior da própria célula, no catalisador do ânodo (YAMAMOTO, 2000). Esses dispositivos apresentam também a vantagem de não utilizarem um meio corrosivo, característico de alguns eletrólitos líquidos e são, desta forma, mais estáveis, apresentando maior facilidade de manuseio se comparadas com as células a combustível de carbonato fundido (MCFC), que comumente apresentam problemas de vazamento (AMADO et al., 2007).

Uma célula de óxido sólido, assim como qualquer outra célula a combustível, consiste essencialmente de interconector, ânodo, cátodo e eletrólito. A cada repetição destes quatro componentes tem-se uma unidade de célula. A Figura 04 ilustra os componentes de uma PACOS.



**Figura 04:** Esquema mostrando o conjunto de componentes de uma PACOS (CAMBRIDGE, 2015).

Independentemente da configuração, é necessário o empilhamento de células unitárias para se obter potências elevadas e, portanto, o contato elétrico entre as células unitárias deve ser feito através de um material interconector (YAMAMOTO, 2000). Nesses sistemas, são requeridas as seguintes características: alta condutividade eletrônica, estabilidade em atmosferas oxidante e redutora na temperatura de operação, expansão térmica próxima àquela do eletrólito, baixa permeabilidade ao oxigênio e hidrogênio e inércia química. Os materiais mais utilizados nesses sistemas são: cromitas

de lantânio ( $\text{LaCrO}_3$ ) com estrutura tipo perovskita, níquel, ligas de cromo ou de ferro ou metal/*cermet* como o  $\text{CrFe/Y}_2\text{O}_3$  (AMADO et al., 2007).

O cátodo de uma célula a combustível pode ser definido como a interface catalítica entre o ar (ou o oxigênio) e o eletrólito e tem, como principais funções, promover a redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução (FLORIO et al., 2004). Nas PACOS, são requeridas as seguintes características: alta condutividade eletrônica, estabilidade química e estrutural, expansão térmica compatível com o eletrólito, porosidade, compatibilidade e reatividade mínima com o eletrólito e interconector. Os materiais mais utilizados são cerâmicas com estrutura cristalina do tipo perovskita: manganitas, cobaltitas e ferritas de lantânio dopadas. (FLORIO et al., 2004).

O ânodo, por sua vez, é a interface catalítica entre o combustível rico em hidrogênio (ou hidrogênio puro) e o eletrólito. Em uma célula de óxido sólido, o combustível é oxidado e dissociado; os prótons são conduzidos através da membrana para o cátodo e os elétrons são forçados a percorrer um circuito externo. As principais características exigidas para um material atuar como ânodo são a estabilidade em ambientes redutores, a porosidade e a condução elétrica e os materiais utilizados são metais como níquel, cobalto, platina, paládio, rutênio ou titânio (BADWAL, 2001).

A principal função do eletrólito da PACOS é conduzir ânions  $\text{O}^{2-}$  entre o ânodo e o cátodo. O eletrólito transporta os íons produzidos em um eletrodo para o outro, a fim de equilibrar a carga do fluxo de elétrons e completar o circuito elétrico na célula a combustível. O íon de condução deve ser ou conter um dos os elementos presentes no combustível e/ou oxidante. O eletrólito também possui a função de separar o combustível do oxidante na célula a combustível (AMADO et al., 2007).

Os eletrólitos sólidos são basicamente condutores iônicos que são aplicados não apenas nas células a combustível, mas também em outros dispositivos eletroquímicos como sensores, medidores de oxigênio e baterias. As vantagens dos eletrólitos sólidos sobre os líquidos, como dispositivos eletroquímicos, são: longa vida útil; operação em amplas faixas de temperatura devido à sua alta estabilidade, principalmente no caso dos cerâmicos e a possibilidade de miniaturização.

Tais vantagens tornam estes materiais uma ótima opção para aplicação em células a combustível (YAMAMOTO et al. 2000). Nesses sistemas, são requeridas as seguintes características: estabilidade em ambientes redutores e oxidantes, impermeabilidade aos gases reagentes, alta condutividade iônica e compatibilidade

química e térmica com os outros componentes da célula. O material mais utilizado nesses sistemas é a zircônia estabilizada, especialmente com ítria.

## **2.4 CATALISADORES EMPREGADOS NA REFORMA DO BIOGÁS NO ÂNODO DAS PACOS**

Os eletrólitos utilizados na PACOS são, geralmente, os principais componentes que determinam o desempenho de uma célula de combustível. A principal função do eletrólito PACOS é conduzir ânions  $O^{2-}$  entre o ânodo e o cátodo. O material comumente utilizado é a zircônia estabilizada com ítria, que operando em altas temperaturas, como  $1000^{\circ}C$  adquirem um nível adequado de condutividade iônica (ARABACI, 2018).

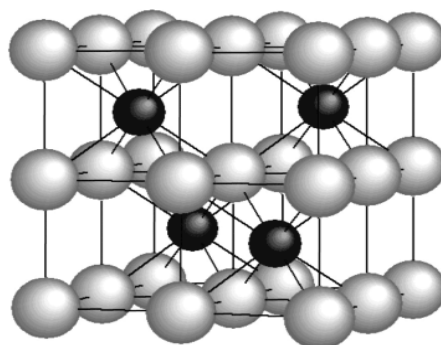
No entanto, a operação em temperaturas elevadas gera uma série de inconvenientes, como alto custo, incompatibilidade térmica entre os componentes da célula, dentre outros. Por esse motivo, várias pesquisas visam a melhorar o desempenho de PACOS em temperaturas intermediárias, aprimorando as propriedades estruturais, mecânicas e elétricas da interface eletrodo/eletrólito (SHAIKH, 2015).

Os eletrólitos de cério apresentam a estrutura fluorita em seu estado natural, apresentando condutividade de íons de oxigênio em temperaturas inferiores, aproximadamente  $600^{\circ}C$  (MORI, 2007). Em seu estado puro, apresentam grande instabilidade em condições de baixa pressão parcial de oxigênio quando em altas temperaturas (STEELE, 2001). A dopagem com elementos de terras raras busca a estabilização do eletrólito nestas condições. A substituição dos cátions de cério por cátions de terras raras como gadolínio e samário proporciona a formação das vacâncias de oxigênio. A múltipla dopagem proporciona uma melhora nas condições e distribuições destas vacâncias, aumentando a condutividade (CAJAS, 2017). Entretanto, esses materiais foram selecionados com base nas condutividades iônicas e eletrônicas e não nas propriedades catalíticas.

Dessa forma a maioria dos materiais, utilizados como ânodos, não apresenta propriedades catalíticas otimizadas. O uso de ânodos formados por compósitos cerâmicos tem sido sugerido como uma tentativa de otimizar as propriedades de transporte (iônica e eletrônica) e catalíticas. Embora tenham sido desenvolvidos ânodos catalíticos que permitem a operação das PACOS diretamente com hidrocarbonetos, a sua performance ainda está no estado da arte. Dessa forma, ainda existe muito a ser desenvolvido para melhorar as propriedades catalíticas dos ânodos de PACOS para usar hidrocarbonetos (ATKINSON et al, 2004).

As cerâmicas baseadas em céria apresentam propriedades de condução seletiva de íons oxigênio, quando submetidas a temperaturas próximas a 500 °C. A condução é atribuída à existência de vacâncias de oxigênio, provocadas por defeitos nesse material. A inserção de dopantes com valência próxima ( $M^{x-1}$ ) a do íon a ser substituído e também com raio iônico próximo ( $\pm 15\%$  do íon substituído), aumenta o número de vacâncias que vão contribuir para uma maior condução iônica no material comparado ao mesmo material sem dopante (DIKMEN, 2002).

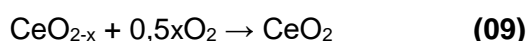
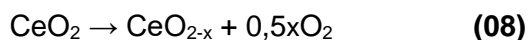
O óxido de cério ( $CeO_2$ ) é o mais estável, entre os compostos de cério, em virtude de sua estrutura cúbica de face centrada tipo fluorita (Figura 05). Tal estrutura lhe confere uma estabilidade maior que aquela do sesquióxido,  $Ce_2O_3$ , com cério trivalente (estrutura hexagonal) (MOELLER, 1975). Numa estrutura fluorita típica, os números de coordenação do íon oxigênio e do cátion da matriz (Ce, Zr, Hf ou Th) são 4 e 8, respectivamente (MUCCILLO, 2002). A dopagem da matriz com cátions de baixa valência induz à criação de mais vacâncias de oxigênio, para efeito de compensação de carga; por esse motivo, a condutividade pode variar de acordo com o tipo e concentração de dopante (YUGAMI, 1991).



**Figura 05:** Estrutura fluorita do óxido de cério (grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ) (DOMINGUES et al., 2007).

O óxido de cério ( $CeO_2$ ) pode ser obtido a partir de sais precursores por calcinação em ar ou em um meio que contém oxigênio; o óxido de cério não estequiométrico,  $CeO_{2-x}$  ( $x > 0,3$ ), também pode ser obtido; neste caso, utilizam-se dopantes, tais como óxidos de outras terras raras, como por exemplo, ítrio ou lantânio. A introdução desses elementos, na rede cristalina do dióxido de cério, faz com que ocorra uma compensação de cargas, gerando vacâncias de oxigênio; a mobilidade do oxigênio depende do tipo de dopante empregado (MARTINS, 2007).

Devido a essa propriedade, o óxido de cério assume um papel importante nas reações em que atua como catalisador, fornecendo oxigênio de sua própria rede cristalina quando a mistura reacional está deficiente ou quando há falta de oxigênio; por outro lado, quando há excesso de oxigênio, esta superfície é reoxidada (Equações 08 e 09). Além dessa função reguladora de oxigênio, a presença da céria também evita que os catalisadores percam a eficiência em altas temperaturas, pois ela inibe/desloca as transições de fase de outros materiais (MUCCILLO, 2002).



As células com eletrólito de óxido sólido baseiam-se em um eletrólito condutor de íons oxigênio, por meio do qual os íons  $\text{O}^{2-}$  migram do cátodo até o ânodo, onde reagem com um combustível, gerando uma corrente elétrica no sistema. Existem vários outros tipos de condutores de íons  $\text{O}^{2-}$ , sendo aqueles baseados em zircônia os mais tradicionais (WANG, 2005).

No caso do cério, esta condução iônica se dá em virtude dos efeitos das vacâncias de oxigênio existentes na estrutura cristalina do  $\text{CeO}_2$ . Os eletrólitos de  $\text{CeO}_2$  têm sido preferidos, devido à alta condutividade iônica, elevada compatibilidade com outros materiais constituintes das células e capacidade de operar em uma faixa de temperatura mais baixa (entre 500 e 700 °C, contra cerca de 1000 °C necessários quando se utilizam eletrólitos tradicionais) (MARTINS, 2007).

A adição de íons do lantânio, zircônio, bário e silício à estrutura da céria pode contribuir para aumentar a quantidade de defeitos na rede cristalina e aumentar a capacidade de armazenagem de oxigênio, melhorando o desempenho dos catalisadores suportado em céria (TROVARELLI, 2001).

A céria dopada com cálcio ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{O}_{1,8}$ ), por exemplo, foi estudada por Liu e colaboradores. Neste caso, o sólido foi preparado em escala nanométrica, pelo método glicina-nitrato (*glycine-nitrate process*, GNP), concluindo-se que o cálcio não alterava a estrutura fluorita do óxido de cério. Entretanto, a substituição de íons  $\text{Ce}^{+4}$  por  $\text{Ca}^{+2}$ , diminuía as vacâncias de oxigênio na estrutura e o sólido com sequentemente, apresentava baixa condutividade iônica (LIU, 2007).

Outros estudos (TADOKORO, 2004), envolvendo espectroscopia de perda de energia de elétrons (Electron Energy Loss Spectroscopy – EELS), mostraram que a céria dopada com gadolínio apresentava um aumento no número de portadores de carga (vacâncias de oxigênio) na fronteira do grão. A solução sólida de céria dopada



com gadolínio (GDC) foi, então, considerada como um dos eletrólitos mais promissores, operando em temperaturas inferiores a 700 °C, em PACOS, especialmente naquelas que usam combustíveis baseados em hidrocarbonetos (CHAN, 2000).

Além disso, a substituição parcial do gadolínio por outros íons trivalentes (codopagem), na céria dopada com gadolínio ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ), levou a um aumento na condutividade iônica do sólido, através da associação de vacâncias (LEE, 2000). Como o raio iônico do  $\text{Gd}^{3+}$  ou  $\text{Sm}^{3+}$  são próximos àqueles do íon  $\text{Ce}^{+4}$ , sua incorporação cria mais vacâncias de oxigênio e produzem menos distorções na rede evitando a instabilidade. Esses excessos de vacâncias de oxigênio tornam a condutividade iônica mais elevada do que aquela da céria não dopada.

Além do gadolínio, outros dopantes como praseodímio (WANG, 2002), zircônio (LIN, 2003), ítrio (HERLE, 1998), alumínio (LEE, 1997) e samário (ZHA, 2003) são também utilizados na síntese de eletrólitos sólidos, apresentando as condutividades iônicas de oxigênio mais altas nos materiais com concentrações de 15% de dopante. Além disso, Balazs e Glass (1995) mostraram que os materiais baseados em gadolínio, samário e ítrio exibiram condutividades mais altas que aqueles contendo neodímio, disprósio e érbio. Steele (2000), por sua vez, mostrou que a condutividade iônica do  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  foi superior àquela do  $\text{Ce}_{0,887}\text{Y}_{0,113}\text{O}_{1,9435}$ ,  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ , e  $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ , a 500 °C.

## **2.5 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES ANÓDICOS BASEADOS EM CÉRIA**

As propriedades redox e texturais da céria estão intimamente relacionadas com sua estrutura cristalina, que depende do processo usado na sua obtenção; por isso, é necessário garantir a confiabilidade e a reprodutibilidade dos métodos de produção. Diversos métodos estão disponíveis na literatura científica sobre a preparação da céria, entre os quais destacam-se o método de hidrólise, a deposição térmica, o sol-gel, a combustão, o método hidrotermal, o da microemulsão, a síntese sonoquímica e a precipitação, entre outros (CALVACHE-MUÑOZ, 2017). Além disso, a necessidade de obter sólidos mais homogêneos, quanto à forma e tamanho das partículas, tem levado à busca por rotas alternativas de obtenção do óxido de cério.

Dessa forma, outros métodos de preparação têm sido utilizados, tais como a decomposição ultrassônica (XIA, 2001), a combustão (PUROHIT, 2001), a mecano-síntese (TSUZUKI, 2001), o método dos precursores poliméricos (DURÁN, 2002), o método da condensação de gás inerte (CHIANG, 1997), a síntese hidrotérmica (SREEJA E JOY, 2007), a decomposição térmica (SIMEONIDIS et al., 2007),

microemulsão (LI, 2008; ZHANG, 2008) e a cristalização hidrotérmica com ácido cítrico (MASUI, 2002), entre outros.

A seguir, serão apresentados os métodos mais comumente empregados na obtenção de óxido de cério.

### **2.5.1 Método sol-gel**

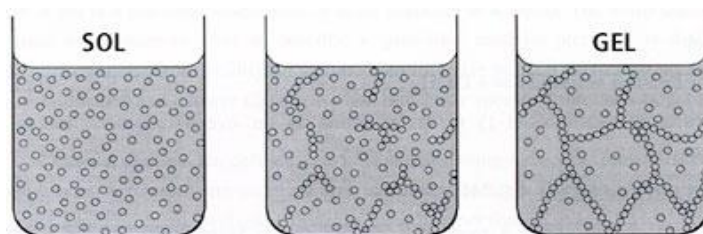
O interesse pelo processamento sol-gel começou em meados de 1845 com estudos de Ebelman (1846) e Graham (1864), empregando géis de sílica. Estes primeiros investigadores observaram que a hidrólise de tetraortossilicato (TEOS), sob condições ácidas, produzia sílica ( $\text{SiO}_2$ ) na forma de um material vítreo. Em 1954, Roy e colaboradores reconheceram o potencial desse método para alcançar níveis muito elevados de homogeneidade química em géis coloidais. Eles sintetizaram um grande número de novas cerâmicas, com composições de óxido, envolvendo alumínio, silício, titânio e zircônio, que não poderiam ser obtidas a partir de métodos tradicionais. Desde então, o interesse pelo método sol-gel tem crescido progressivamente, na comunidade científica.

O termo sol-gel é uma denominação aplicada a qualquer processo que envolva uma solução ou um sol que passa por uma transição chamada sol-gel. Nessa transição, a solução ou sol transforma-se em gel pela formação de ligações químicas entre as partículas ou entre as espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional (HIRATSUKA, 1995). Assim, o método sol-gel inclui uma variedade de etapas, que permitem a obtenção de composições de elevada pureza química com homogeneidade molecular. Ele é frequentemente utilizado na preparação de pós finos, devido ao baixo custo, simplicidade e temperatura de síntese relativamente baixa. Além disso, o método oferece a possibilidade de preparação de compostos nanométricos e altamente reativos, com distribuição estreita de tamanho de grão (NESHEVA, 2018).

Existem essencialmente três diferentes tipos de tecnologias sol-gel: (i) sol-gel coloidal; (ii) sol-gel polimérico e (iii) sol-gel envolvendo a formação de uma resina polimérica. Em todos os casos, o objetivo é preparar uma solução precursora homogênea, a partir da qual um gel semirrígido pode ser isolado com um nível de homogeneidade atômica (KAKIHANA, 1996).

No caso do método do sol gel coloidal, são obtidos sóis pela dispersão, e/ou pela formação de partículas carregadas ou não, com diâmetros típicos de 1-100 nm, em um meio líquido. A união entre as partículas, pelo processo de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, formando géis ou precipitados

(ILER, 1979). A transição sol-gel começa com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até que se estendam por todo o sol. A Figura 06 representa esquematicamente este processo (LIMA, 1998). Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais (sol), que resultam da polimerização do monômero. Estas partículas se unem, formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais e regiões de microgel, cujo índice de refração e densidade são próximos aos da dispersão e, portanto, não decantam. O sistema passa a apresentar um comportamento elástico, quando o crescimento destas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel. A partir deste ponto, as regiões estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (LIMA, 1998).



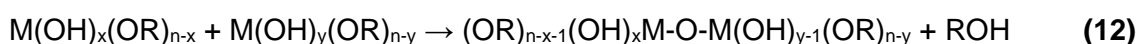
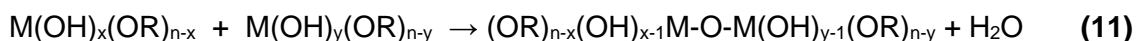
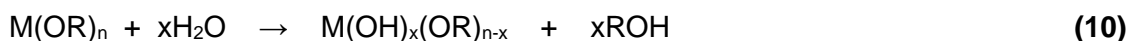
**Figura 06:** Representação esquemática da passagem de um sol para um gel (LIMA, 1998).

Esse processo tem sido amplamente utilizado na preparação de catalisadores anódicos. Zhu et al. (2019), por exemplo, utilizaram o método sol-gel na preparação de cerâmicas de óxido de cério dopadas com gadolínio, a fim de investigar as propriedades dielétricas desses materiais. Essa característica está intrinsecamente relacionada com as vacâncias de oxigênio, que podem maximizar a condutividade iônica em eletrólitos para SOFCs. O método permitiu a síntese de materiais com diferentes teores de dopante e concluiu-se que, tanto o teor do dopante como a faixa de temperatura influenciam nas propriedades dielétricas desses materiais.

Accardo et. al (2016) também prepararam nanopartículas de céria dopadas com gadolínio, pelo método sol-gel. Eles concluíram que o método foi eficaz na obtenção de partículas com maior condutividade iônica, sendo adequado para emprego em células IT-SOFCs. Além disso, Mokrushin et al. (2019) estudaram o preparo de soluções sólidas de óxido de cério e óxido de zinco, na forma de nanoestruturas de filmes finos e determinaram a composição de fase e a sensibilidade e seletividade na detecção de oxigênio para uso em SOFCs.

No caso do método sol gel polimérico, ocorre a dissolução de compostos organometálicos em um solvente adequado, seguido de uma série de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização, para produzir um gel com uma rede inorgânica contínua. Os géis são obtidos, em geral, a partir de alcóxidos metálicos estabilizados apenas em meio orgânico isento de água ou a partir de metal quelatado, estabilizado mesmo em soluções aquosas. A hidrólise é rapidamente iniciada mediante a adição de água, no primeiro caso enquanto, no último, o processo de hidrólise, que é muito mais lento do que aqueles com os alcóxidos metálicos, é promovido com a evaporação da água (KAKIHANA, 1996).

A hidrólise é representada pela Equação 10. Simultaneamente à hidrólise, ocorrem a condensação e polimerização, por oxolação entre as espécies hidrolisadas, formando a ligação -M-O-M- via desidratação ou dealcolização, como mostrado nas Equações 11 e 12. As cadeias dos óxidos poliméricos são construídas progressivamente e a presença do grupo alquila evita que as condensações sucessivas resultem na formação de colóides. O tipo de solvente, a concentração dos alcóxidos, a temperatura, o pH e a quantidade de água determinam as velocidades das reações de hidrólise, de condensação e de polimerização e, dependendo do ajuste desses fatores, pode ser formado um gel polimérico linear ou um gel reticulado (THIM et al., 1998).



A outra maneira de se formar géis, a partir do método polimérico, é a utilização de soluções precursoras que podem ser convertidas a um estado vítreo amorfo, quando o solvente é removido. Porém, a concentração de soluções contendo sais de metais inorgânicos simples, como nitrato, sem complexantes orgânicos não permite a obtenção de homogeneidade em escala atômica. Uma mistura heterogênea de precipitados, como o sal de forma original ou como hidróxidos coloidais, é geralmente obtida a partir de tais sistemas de soluções depois da evaporação do solvente (KAKIHANA, 1996).

A dificuldade na construção de uma rede de gel a partir de sais de metais inorgânicos opõe-se, desta maneira, à sua classificação dentro do método sol-gel. A utilização de ácidos orgânicos quelantes de íons metálicos adequados pode resolver este problema. A ideia básica do método, para a formação do gel por metais quelatados, é reduzir a concentração de íons metálicos livres (principalmente hidratados em soluções aquosas) na solução precursora, através da formação de quelatos solúveis.

Deste ponto de vista, os agentes quelantes fortes, tais como ácido cítrico, são preferencialmente utilizados na síntese dos materiais. Isto expande as possibilidades de variação das condições experimentais, tais como o pH da solução, temperatura e as concentrações dos metais. Neste caso, a gelificação pode ocorrer após a evaporação do solvente (KAKIHANA, 1996).

Esse método tem sido amplamente utilizado na preparação de componentes de células a combustível. Lee et al. (2017), por exemplo, realizaram estudos de pós finos (filmes) de catalisadores de céria dopada com gadolínio (GDC) para aplicação em eletrólitos de PACOS através do método sol-gel modificado com PVP (polyvinylpyrrolidone). Eles concluíram que a microestrutura da superfície apresentava poros, que aumentavam a atividade do catalisador.

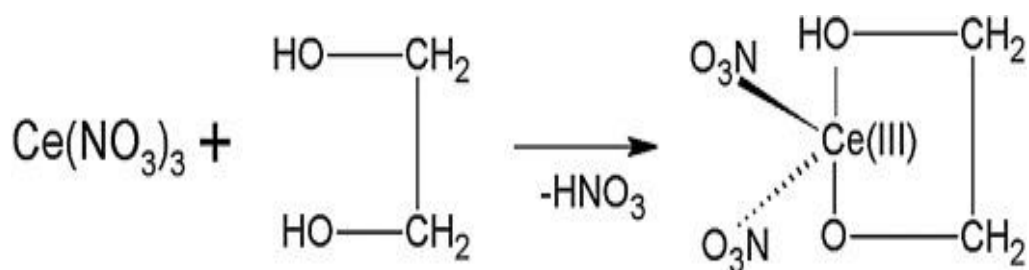
O terceiro método sol-gel, envolvendo a formação de uma resina polimérica, é uma rota que consta na formação de uma rede orgânica polimérica. Isto pode ser realizado basicamente em duas formas. A primeira é a polimerização *in situ*, em que a rede de gel é formada pela polimerização de monômeros orgânicos, em presença de íons metálicos, que podem ser homoganeamente distribuídos na rede do polímero orgânico. A segunda via envolve a preparação de uma solução viscosa contendo íons metálicos, polímeros e um solvente adequado. A ideia básica desse método é reduzir as individualidades dos diferentes íons metálicos, circundando-os com complexos estáveis de metais quelatados e, constantemente, por uma rede de polímero em crescimento. A imobilização dos complexos de metais quelatados na rede rígida de polímero orgânico pode reduzir as segregações dos metais durante o processo de decomposição do polímero em temperaturas elevadas (KAKIHANA, 1996).

Um exemplo representativo desta abordagem é o método de Pechini (LI, 1990). Esse método consiste na quelatação de cátions metálicos, formando complexos metálicos estáveis ao reagir com ácido cítrico. Na sequência, ocorre uma reação de poliesterificação, a partir do etilenoglicol (reação de polimerização), resultando numa rede rígida de um polímero orgânico altamente ramificado. Assim, o processo consiste na formação de um sol e, em seguida, de um gel, cuja rigidez aumentará com o grau de polimerização do sistema. A presença de três grupos carboxila no ácido cítrico leva à formação de polímeros randomicamente ramificados, fazendo com que a resina possua uma elevada viscosidade, impedindo a segregação dos cátions (KAKIHANA, 1999). O aquecimento da resina, em aproximadamente 300 °C, provoca a ruptura do polímero (combustão de parte da matéria orgânica), resultando na formação do pó precursor, um

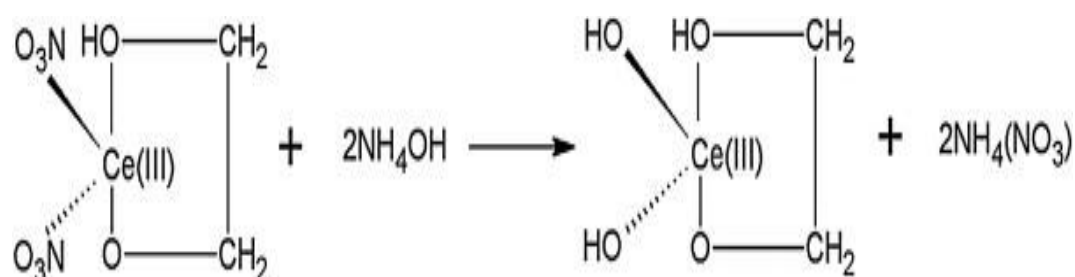
material semi-carbonizado de cor escura. Em seguida, o material é aquecido para a eliminação do material orgânico e a obtenção da fase desejada (MARTINELLI, 2011).

O etilenoglicol, por exemplo, proporciona uma imobilização do complexo metal-ácido cítrico (quelato), em uma rígida rede polimérica altamente ramificada, reduzindo a segregação dos metais durante o processo de pirólise em altas temperaturas e garantindo uma composição final estequiométrica (POPA, 2002). A ideia principal do método é manter a estequiometria dos íons metálicos na resina polimérica, ou seja, manter os íons metálicos distribuídos em escala atômica, por toda a estrutura polimérica, de forma que a ruptura da rede do polímero não comprometa a distribuição homogênea dos íons metálicos, uma vez que essa distribuição determina a homogeneidade do óxido final (KAKIHANA, 1996).

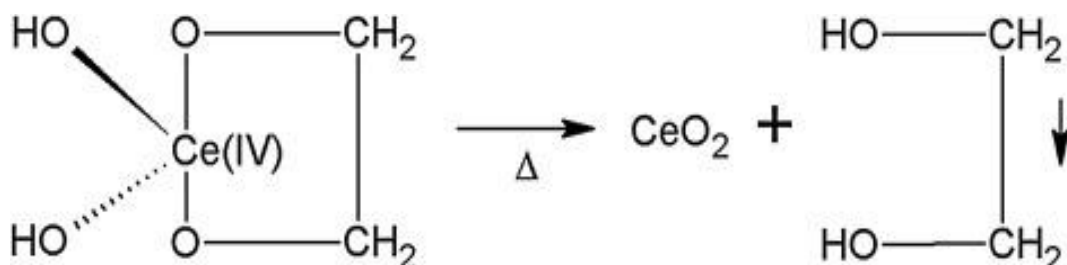
Em relação a outras técnicas, o método dos precursores poliméricos apresenta diversas vantagens, como homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica, temperaturas de calcinações relativamente baixas, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos, obtenção de partículas muito finas de pós-cerâmicos, simplicidade de processamento e maior reprodutibilidade (KAKIHANA, 1999). Devido a essas vantagens, o método Pechini tem sido extensivamente utilizado para preparar uma variedade de pós multicomponentes. Arabaci (2012), por exemplo, mostrou que o método de Pechini é eficiente na síntese de céria dopada com gadolínio na forma de pós ultra finos para aplicação em PACOS em baixas temperaturas. Por outro lado, J. Calvache-Muñoz et al. (2017) observaram que o comportamento da céria, como por exemplo suas propriedades redox, está intimamente relacionado à sua estrutura cristalina, que depende do processo de síntese utilizado para obtê-la. Neste trabalho, as nanopartículas de céria (ceria-NPs) foram sintetizadas usando um processo complexo de polímero modificado (Pechini modificado), variando o pH do sistema, uma metodologia que permitiu a obtenção de nanopartículas de céria de forma controlada e reprodutível com alta pureza, em baixas temperaturas. Os autores propuseram um mecanismo de formação do óxido de cério. O precursor do cério (nitrato de cério) forma um complexo quando reage com o etilenoglicol (Figura 07). A adição de hidróxido de amônio e água formam um complexo intermediário (Figura 08), que é posteriormente eliminado durante o tratamento térmico, obtendo-se o óxido de cério (Figura 09).



**Figura 07:** Interação entre o nitrato de cério com excesso de etileno glicol.



**Figura 08:** Interação do complexo inicial do cério com o hidróxido de amônio, formando o complexo intermediário.



**Figura 09:** Complexo intermediário após tratamento térmico eliminando a fase orgânica e formando nanopartículas de óxido de cério.

### 2.5.2 Método da Combustão

Os primeiros registros de obtenção de produtos, através de processos envolvendo altas temperaturas, datam de 1825. Os experimentos foram realizados pelo notável pesquisador Berzelius. Desde fins do século XIX, vários outros pesquisadores desenvolveram técnicas de síntese de vários compostos, utilizando algum combustível no meio reacional (ANURADHA et al. 2001).

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica em que reações exotérmicas produzem uma variedade de

pós cerâmicos. O processo é baseado no princípio de que, uma vez iniciado o processo, por uma fonte externa de aquecimento (placa de aquecimento, mufla ou forno de micro-ondas), ocorre uma reação exotérmica muito rápida, que se torna auto-sustentável, resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo (JAIN et al, 1981).

A técnica é uma maneira fácil, segura e rápida na produção de pós cerâmicos, tendo como principais vantagens a baixa demanda energética, em relação aos processos convencionais de síntese de materiais cerâmicos e tempo de processamento mais curto (poucos minutos), já que a reação de combustão é exotérmica e rápida. Além disso, o processo é de baixo custo, pois não utiliza equipamentos sofisticados e, geralmente, se obtém produtos monofásicos e com partículas em escala manométrica (PORTELA et al. 2003).

A base da técnica de síntese, através da reação de combustão, deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química de propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes e um combustível, geralmente a ureia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) como agente redutor (JAIN et al, 1981). O calor liberado pela queima do combustível deve ser suficiente para formar os produtos desejados. Dentre os combustíveis mais usados, pode-se destacar a hidrazina maleica, o tetraformol, a sacarose, a carboidrazina e a glicina, além da ureia. O ajuste da quantidade de combustível mínimo necessário para o sucesso da síntese, deve considerar alguns fatores como a entalpia de formação do produto, a evaporação dos compostos orgânicos e as perdas de calor para o ambiente (ANURADHA, 2001).

Com o intuito de atender estas e outras considerações, foi sugerido (Jain e colaboradores, 1981) um cálculo da quantidade de combustível, que consiste em estabelecer um balanço das valências dos elementos presentes como oxidantes e redutores, como mostra a Equação 13. Como exemplo do cálculo da quantidade de ureia na síntese do óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), a partir do nitrato de níquel (Ringuedé e colaboradores, 2001), deve-se encontrar as razões estequiométricas do nitrato de níquel e de uréia. No cálculo das valências oxidantes e redutoras, deve-se partir das valências dos elementos químicos como se apresentam nos produtos da combustão. Assim, como no produto da combustão, o nitrogênio possui valência zero ( $\text{N}_2$ ), o carbono possui valência **+4** ( $\text{CO}_2$ ), o oxigênio possui valência **-2** e o hidrogênio possui valência **+1** ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Assim, são calculadas as valências oxidantes e redutoras (do nitrato de níquel e da ureia) como mostram-se nas Equações 14 e 15. Obtém-se a Equação



16, em que **n** é o coeficiente estequiométrico que define a quantidade molar de ureia que se deve usar a fim de garantir a combustão do nitrato de níquel. Utilizando-se a expressão do somatório das valências oxidantes e redutoras (Equação 13), calcula-se **n** pela Equação 17 e obtém-se a Equação 18. Porém, ajustando os coeficientes estequiométricos a fim de se obter números inteiros, obtém-se a equação balanceada (Equação 19). Então, deve-se usar cinco mols de ureia para conduzir a reação de combustão do nitrato de níquel.

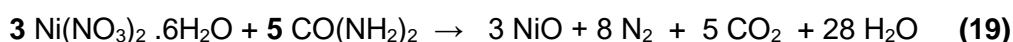
$$\sum \text{valências oxidantes} + \sum \text{valências redutoras} = 0 \quad (13)$$

$$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow +2 + (0 - 2 \times 3) \times 2 + 6 \times (1 \times 2 - 2) = -10 \quad (14)$$

$$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow +4 - 2 + (0 + 1 \times 2) \times 2 = +6 \quad (15)$$



$$1 \times (-10) + n(+6) = 0 \quad n = 5/3 \quad (17)$$



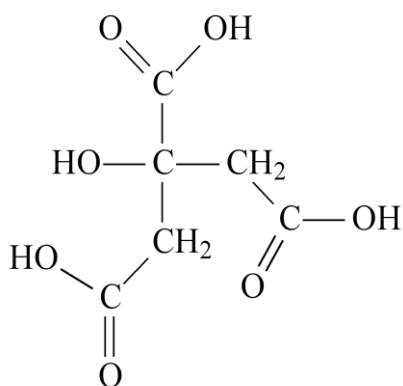
Em 2010, Prasad e colaboradores descreveram os resultados da síntese da céria dopada com gadolínio ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ), utilizando diferentes razões nitrato/glicina. Após a síntese dos compostos pelo método da combustão, seguiu-se uma etapa de calcinação a 600 °C, por 2 h. Os resultados das análises do tamanho médio dos cristais indicaram que a céria dopada apresentou comportamento similar ao do óxido de cério puro, publicado por Purohit (2001). Além disso, as misturas pobres em glicina resultaram em pós constituídos de cristais menores e menos aglomerados. Por outro lado, Pecchi et al. (2014) prepararam perovskitas do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$  pelo método da combustão, observando que o material obtido apresentou modificações na estrutura e aumento de atividade catalítica, quando comparado ao material isento de cério ( $\text{LaCoO}_3$ ).

### 2.5.3 Método de Marcilly

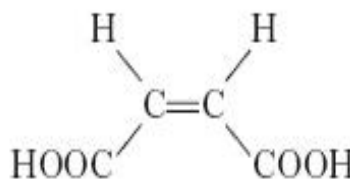
A técnica de complexação de cátions, também conhecida como método do citrato amorfo, permite sintetizar materiais cerâmicos de alta qualidade, pois produz a mistura homogênea dos constituintes, podendo-se utilizar um número qualquer de elementos metálicos em proporções diversas. Além disso, a técnica permite o controle da estequiometria e da produção de partículas em escala manométricas, através de um processo relativamente rápido (DUNN, 1987).

Essa técnica, proposta por P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly e A. Sugier (1968), se baseia no uso de óxidos com, pelo menos, dois elementos e a adição de uma substância orgânica que forma complexos com os cátions, o que impede ou retarda a difusão dos cátions. Em seguida, a substância orgânica se decompõe sob a ação do calor ocorrendo, no início, uma concentração da solução, depois uma desidratação e, por último, uma decomposição térmica (COURTY et al., 1968).

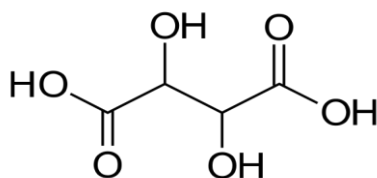
A fim de se obter misturas amorfas na síntese de cerâmicas avançadas, os materiais orgânicos de partida retêm os íons metálicos com homogeneidade adequada. Esta mistura pode ser obtida a partir de soluções contendo os íons e um ácido orgânico polifuncional que tenha, no mínimo, uma função hidroxila e uma função carboxila, como por exemplo o ácido cítrico (Figura 10), o ácido maleico (Figura 11), o ácido tartárico (Figura 12), o ácido glicólico (Figura 13) e o ácido láctico (Figura 14) (COURTY et al., 1970).



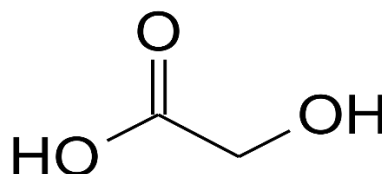
**Figura 10:** Estrutura do ácido cítrico.



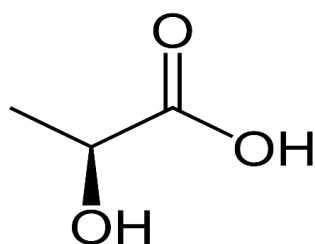
**Figura 11:** Estrutura do ácido maleico.



**Figura 12:** Estrutura do ácido tartárico.



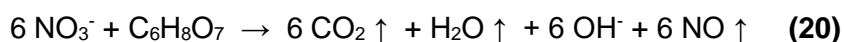
**Figura 13:** Estrutura do ácido glicólico.



**Figura 14:** Estrutura do ácido láctico.

Tomando o ácido cítrico como exemplo, para cada três moléculas de ácido cítrico presentes na solução inicial, uma permanece sem se combinar com nenhum elemento e pode ser removida da mistura por evaporação ou decomposição. A formação dos complexos libera íons  $\text{NO}_3^-$ , que ficam livres para produzir ácido nítrico e vários óxidos de nitrogênio. A quantidade de ácido cítrico, utilizada nesta técnica, está relacionada ao metal: um equivalente grama de ácido cítrico para cada equivalente grama total de metal, sendo esta a quantidade mínima de ácido cítrico necessária para que todos os íons metálicos sejam complexados, garantindo que os íons metálicos se fixem ao ácido, caso todos os íons  $\text{NO}_3^-$  sejam eliminados. A quantidade do composto complexante depende da composição do material que será produzido. (BAYTHOUN, 1982).

A eliminação do ácido cítrico, mostrada na Equação 20, é acompanhada pela eliminação de dióxido de carbono e indica o grau de oxidação do agente complexante. A decomposição do precursor pode ser realizada em atmosfera controlada, ou não, em temperatura superior a 200 °C e, em particular, próxima a 600 °C. Em geral, é aconselhável uma rápida calcinação para evitar a segregação dos elementos antes da formação do óxido desejado (COURTY et al., 1968).



A técnica é eficaz na obtenção de nanopartículas do óxido de interesse. Muccillo et al. (2010), por exemplo, sintetizaram pós manométricos de céria contendo 20% em mol de gadolínio com, ou sem, adição de manganês pela técnica de complexação de cátions, usando ácido cítrico como agente complexante. Os resultados evidenciaram o efeito de manganês nas características físicas e morfológicas dos pós sintetizados. A técnica de complexação de cátions mostrou ser adequada para a síntese de nanopartículas de compostos de céria com alto rendimento e características físicas adequadas a diversas aplicações, tais como nas PACOS.

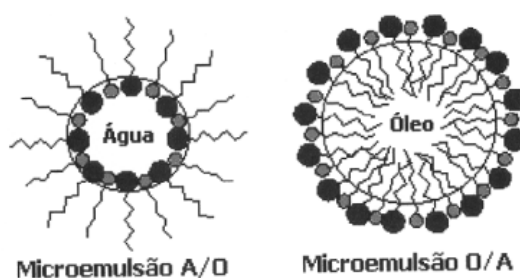
#### 2.5.4 Método da Microemulsão

As microemulsões são sistemas coloidais, assim como o sol e o aerosol, cuja característica básica é a dispersão de uma fase em outra. No caso da microemulsão, estas fases são líquidas, sendo uma aquosa e uma orgânica. Para manter a estabilidade deste sistema, é necessário a presença de uma substância anfifílica ou surfactante e, muitas vezes, de um coadjuvante para a surfactação, chamado de cosurfactante, formando sistemas ternários e pseudoternários, respectivamente (FERNANDES, 2010).

Devido às interações intermoleculares, as moléculas da fase aquosa tendem a se isolar da fase orgânica. Isto ocorre com a interposição de moléculas de surfactante, originando os nanorreatores, dentro dos quais pode ocorrer uma reação química, promovendo a geração de nanopartículas. Para isso, os materiais de interesse são sintetizados a partir de reagentes precursores solubilizados em fase aquosa, sob agitação vigorosa, possibilitando a troca de matéria por colisão e a coalescência dos nanorreatores (FERNANDES, 2010).

As microemulsões foram introduzidas na literatura por Hoar e Shulman, em 1943, ao descreverem sistemas transparentes formados espontaneamente quando óleo e água eram misturados com quantidades de tensoativos iônicos misturado a um álcool de cadeia média.

As microemulsões podem ser de dois tipos: O (óleo)/A (água) e A/O como mostrado na Figura 15. Geralmente, os sistemas do tipo O/A são formados em presença de baixa concentração de fase oleosa e com emulsionantes que apresentam equilíbrio hidrófilo – lipófilo. As microemulsões do tipo A/O são formadas quando a concentração da fase aquosa é baixa e com emulsionantes (OLIVEIRA et al., 2004).



**Figura 15:** Tipos de microemulsões: A (água)/O (óleo) e O (óleo)/A (água) (OLIVEIRA et al., 2004).

Existem duas formas principais de obtenção de nanopartículas a partir de microemulsões: (i) através da mistura de duas microemulsões, uma contendo o precursor e o outro o agente de precipitação ou (ii) pela adição de um agente de

precipitação diretamente à microemulsão contendo o precursor de metal (ERIKSSON et al., 2004). Pournajaf et al. 2014, por exemplo, sintetizaram nanopartículas de céria via microemulsão reversa, usando éter laurílico de polioxietileno (23), (polyoxyethylenelauryl ether), como surfactante. O método foi eficiente na formação das nanopartículas de céria e os resultados mostraram a formação da céria, na estrutura cúbica de face centrada. O tamanho e o grau de cristalinidade das partículas foram influenciados pela temperatura de calcinação. As nanopartículas preparadas por microemulsão reversa foram menores e menos aglomeradas do que aquelas preparadas por precipitação direta. Os autores observaram que o material obtido tinha potencial de aplicação, em catálise e como aditivo óptico, assim como componente de condução iônica de células a combustível de óxido sólido, sensores de gás, absorventes e filtros ultravioleta e dispositivos microeletrônicos, entre outros.

Em outros estudos (López-Quintela et al., 2004), foi revisada a dinâmica das microemulsões. Foi observado que a razão água/surfactante ( $W = [\text{água}] / [\text{surfactante}]$ ), empregada na síntese, determinava o tamanho das gotículas que se formavam na microemulsão, permitindo o controle do tamanho das partículas, durante a síntese de partículas. Quando a razão  $W$  era aumentada, o tamanho das gotículas também aumentava. Por outro lado, aumentando-se a concentração do surfactante, aumentava-se o número de gotículas, levando a uma diminuição do tamanho de partícula.

### 3.0 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiais utilizados

A composição, procedência e pureza dos reagentes e gases utilizados na preparação, caracterização e avaliação dos catalisadores são mostradas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Composição, procedência e pureza dos reagentes e gases utilizados na preparação, caracterização e avaliação dos catalisadores.

Reagente / Gás	Composição	Procedência	Pureza
Nitrato de cério (III) hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	Sigma-Aldrich	99%
Nitrato de gadolínio (III) hexahidratado	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	Sigma-Aldrich	99%
Nitrato de níquel	$Cu(NO_3)_2$	Sigma-Aldrich	97%
Uréia	$CO(NH_2)_2$	Sigma-Aldrich	98%
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Sigma-Aldrich	99%
Acetona	$C_3H_6O$	Sigma-Aldrich	99,9%
Hidróxido de potássio	KOH	VETEC	85%
Hidróxido de amônio P.A.	$NH_4OH$	VETEC	28,0 – 30,0%
Álcool etílico	$C_2H_5OH$	SYNTH	99,5%
Ar sintético	$O_2 / N_2$	AGA	99,99

#### 3.2 Preparação dos catalisadores

Os precursores dos catalisadores foram preparados através dos métodos sol-gel, combustão e Marcilly. Foram obtidas amostras contendo apenas cério, cério e gadolínio, cério e níquel e contendo os três metais. Nas amostras dopadas com gadolínio, a razão molar Ce/Gd = 10% foi mantida constante. As amostras contendo níquel, foram impregnadas com soluções de nitrato de níquel, mantendo constante o teor de níquel de 10% em porcentagem em massa.

##### 3.2.1 Método sol-gel

###### 3.2.1.1 Síntese dos suportes de óxidos de cério contendo ou não gadolínio

Os precursores dos catalisadores foram obtidos adicionando-se, através de uma bomba peristáltica ( $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 100 mL da solução de nitrato de cério (III) (1 mol/L),

100 mL da solução de nitrato de gadolínio (0,1 mol/L) e uma solução do agente precipitante hidróxido de potássio, em proporção estequiométrica (3 mol/L), simultaneamente, a um béquer contendo 100 mL de água, para obter os precursores do óxido de cério puro e com gadolínio na razão molar igual a 10. Em cada caso, o sistema foi mantido sob agitação magnética constante e à temperatura de 60 °C durante a adição dos reagentes, ajustando-se o valor do pH em 10, ao final do processo.

Após a precipitação dos compostos, o sistema foi maturado nas mesmas condições, por 4 h, sob agitação magnética e, depois, centrifugado a 2000 rpm, por 5 min. O sobrenadante foi descartado e o gel obtido foi lavado com 100 mL de água deionizada, a 60 °C. O procedimento de lavagem visou a uma completa remoção de íons nitrato, proveniente dos materiais de partida. Após cada lavagem, foi feito o teste de detecção de nitrato, adicionando-se 1 mL de ácido sulfúrico, concentrado, a cerca de 10 mL do sobrenadante. A formação de anel castanho, correspondente ao complexo  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)^+2]$ , evidenciava a presença de íons nitrato na amostra, após a adição, gota a gota, de uma solução de sulfato ferroso (VOGEL, 1961). Foram necessárias cinco lavagens para a total remoção dos íons nitrato. O precursor obtido foi seco em estufa a 120 °C, durante 12 h, moído e peneirado em 80 mesh.

Os suportes dos catalisadores foram obtidos a partir da calcinação dos precursores empregando-se um forno mufla. As amostras foram aquecidas, a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar (60 mL.min<sup>-1</sup>) até 500 °C, mantendo-se o sólido nesta temperatura por 2 h.

### **3.2.1.2 Síntese dos catalisadores de óxidos de cério contendo níquel**

Os catalisadores contendo níquel foram obtidos por impregnação, empregando os suportes de óxido de cério e/ou gadolínio. Na impregnação do níquel, foi preparada uma solução aquosa de nitrato de níquel (10% em massa), na qual foram dispersos os hidróxidos de cério e/ou gadolínio. A dispersão foi mantida em rotaevaporador, sob agitação constante, durante 6 h a 80 °C, para promover evaporação do excesso de solvente da solução impregnante. O precursor obtido foi seco em estufa a 120 °C por 24 h, peneirado em 80 mesh e, então, calcinado, a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar (60 mL.min<sup>-1</sup>) até 700 °C, mantendo-se o sólido nesta temperatura por 2 h.

### **3.2.2 Método da combustão**

#### **3.2.2.1 Síntese dos suportes de óxidos de cério contendo ou não gadolínio**

Os suportes de óxido de cério puro e com gadolínio, na razão molar igual a 10, foram obtidos através do método da combustão. Em um cadinho de porcelana, sobre

uma placa de aquecimento a cerca de 300 °C, foram adicionadas as massas dos nitratos metálicos e de ureia, suficiente para garantir a ignição da reação de combustão. Diversos testes foram realizados para e concluiu-se que foi necessário um excesso de ureia de 150% para garantir a combustão total do material e a formação do óxido de cério.

O sistema levou em média 2 h para entrar em combustão. Caracterizou-se o material obtido e confirmou-se a formação do óxido de cério dopado ou não com gadolínio. A amostra foi calcinada em um forno mufla, aquecida (10 °C.min<sup>-1</sup>), sob fluxo de ar (60 mL.min<sup>-1</sup>) até 500 °C, mantendo-se o sólido nesta temperatura por 2 h. As caracterizações posteriores das amostras evidenciaram que essa etapa de calcinação foi eficiente na remoção de resíduos do material de partida (íons nitrato), aumentando a área superficial específica e não alterando a cristalinidade do material.

### **3.2.2.2 Síntese dos catalisadores de óxidos de cério contendo níquel**

Os catalisadores contendo níquel foram obtidos por impregnação, empregando os catalisadores de cério e/ou gadolínio. Na impregnação do níquel, foi preparada uma solução aquosa de níquel (10% em massa), na qual foram dispersos os hidróxidos de cério e/ou gadolínio. A dispersão foi mantida em rotaevaporador, sob agitação constante, durante 6 h à 80 °C, para promover evaporação do excesso de solvente da solução impregnante. O precursor obtido foi seco em estufa a 120 °C por 24 h, peneirado em 80 mesh e, então, calcinado, a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar (60 mL.min<sup>-1</sup>) até 700 °C, mantendo-se o sólido nesta temperatura por 2 h.

### **3.2.3 Método de Marcilly**

#### **3.2.3.1 Síntese dos suportes de óxidos de cério contendo ou não gadolínio**

Em um béquer, foram adicionados 100 mL de uma solução (1 M) de cloreto de cério (CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O) e 100 mL de solução (1 M) de ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>). Com o sistema em agitação, foi adicionado com o auxílio de uma bureta, hidróxido de amônio até ser atingido um pH em torno de 10. O volume de hidróxido de amônio utilizado foi de 156 mL. O sistema foi transferido para um rotaevaporador e mantido a 80°C por 6 h, para a evaporação do solvente. Foi obtida uma solução transparente de coloração marrom escuro, que foi submetida a um tratamento hidrotérmico em estufa por 24 h, a 80 °C. Mantendo o sistema sob agitação, a 80°C, foram adicionados 100 mL de água destilada



e 100 mL de acetona. O sistema foi mantido nessas condições por 6 h, para evaporação do excesso de solvente.

A solução obtida foi colocada para secar em estufa, a 80 °C por 48 h e o material obtido foi macerado e peneirado a 80 mesh. A amostra foi, então, aquecida (10 °C/min), sob fluxo de ar sintético (100 mL/min) até 500 °C e mantido nessa temperatura por 2 h.

### 3.2.3.2 Síntese dos catalisadores de óxidos de cério contendo níquel

Os catalisadores contendo níquel foram obtidos por impregnação, empregando os suportes de cério e/ou gadolínio. Na impregnação do níquel, foi preparada uma solução aquosa de níquel (10% em massa), na qual os hidróxidos de cério e/ou gadolínio foram dispersos. A dispersão foi mantida em rotaevaporador, sob agitação constante, durante 6 h a 80 °C, para promover evaporação do excesso de solvente da solução impregnante. O precursor obtido foi seco em estufa a 120 °C, por 24 h, peneirado em 80 mesh e, então, aquecido (10 °C.min<sup>-1</sup>), sob fluxo de ar (60 mL.min<sup>-1</sup>) até 700 °C, mantendo-se o sólido nesta temperatura, por 2 h.

## 3.3 Nomenclatura das amostras obtidas

A nomenclatura das amostras obtidas é mostrada na Tabela 3.

**Tabela 3.** Nomenclatura e descrição das amostras obtidas.

Nomenclatura	Descrição das amostras
C-S	Óxido de cério puro Obtido pelo método sol-gel
NC10-S	Óxido de cério impregnado com níquel (10%) Obtido pelo método sol-gel
CG-S	Óxido de cério dopado com gadolínio (10%) Obtido pelo método sol-gel
NCG10-S	Óxido de cério dopado com gadolínio (10%) e impregnado com níquel (10%), obtido pelo método sol-gel
C-C	Óxido de cério puro Obtido pelo método da Combustão
NC10-C	Óxido de cério impregnado com níquel (10%) Obtido pelo método da Combustão

CG-C	Óxido de cério dopado com gadolínio (10%) Obtido pelo método da Combustão
NCG10-C	Óxido de cério dopado com gadolínio (10%) e impregnado com níquel (10%), obtido pelo método da combustão
C-M	Óxido de cério puro Obtido pelo método de Marcilly
NC10-M	Óxido de cério impregnado com níquel (10%) Obtido pelo método de Marcilly
CG-M	Óxido de cério dopado com gadolínio (10%) Obtido pelo método de Marcilly
NCG10-M	Óxido de cério dopado com gadolínio (10%) e impregnado com níquel (10%), obtido pelo método de Marcilly

### 3.4 Caracterização dos catalisadores

Os sólidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do UV- Visível (UV-VIS), redução à temperatura programada (TPR), dessorção à temperatura programada com amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

#### 3.4.1 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula. O espectro infravermelho é comumente obtido pela passagem de uma radiação infravermelha através de uma amostra e determina qual a fração da radiação incidente é absorvida com uma determinada energia. A energia que aparece em qualquer banda no espectro de absorção, corresponde à frequência de vibração de uma vibração da molécula. O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por isso, essa técnica é extensivamente aplicada na identificação dos compostos (ATKINS, 2002).

Por meio desta técnica, os sólidos obtidos neste trabalho foram analisados antes e após a calcinação, podendo-se acompanhar a remoção de materiais voláteis, provenientes do material de partida. As análises de espectroscopia no infravermelho

com transformada de Fourier foram conduzidas em um equipamento Bomem modelo MB-102. Durante os experimentos, conduzidos à temperatura ambiente, as amostras foram diluídas em brometo de potássio, na proporção de 10:1 e prensadas a 5 t durante 60 s. As pastilhas obtidas foram analisadas realizando-se 32 varreduras na região de 4000 até 400  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4,0  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4.2 Difração de raios X

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética (raios X) e a matéria ordenada. A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento da radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios X espalhados, provenientes de vários átomos, caracteriza a difração. No caso de um cristal, a sequência ordenada e periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados por meio dos índices de Miller (hkl). O espalhamento coerente dos raios X (mesma energia da radiação incidente), por um conjunto de planos cristalinos (hkl), ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg (KLUG, 1974).

A relação entre a intensidade de reflexão e o ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) é estabelecida pela Lei de Bragg (Equação 21). A partir dessa equação, pode-se calcular os valores das distâncias interplanares do cristal, em que  $n$  é um número inteiro;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente;  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (21)$$

Atualmente, a difração de raios X é uma das mais importantes técnicas de caracterização de sólidos. A determinação das distâncias interplanares ( $d$ ), em conjunto com as intensidades relativas das linhas de difração, constitui o padrão de difração de um dado cristal. Os materiais cristalinos produzem padrões diferentes de difração de raios X, que podem ser utilizados para identificar a(s) fase(s) presente(s) no material, através da comparação entre as distâncias características dos diversos padrões de sólidos cristalinos e as distâncias calculadas a partir dos ângulos de difração de uma determinada amostra (DINNEBIER, 2008).

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um aparelho Shimadzu modelo XRD-6000, empregando um monocromador e uma radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5420 \text{ \AA}$ ), gerada a 40 kV e 30 mA em um intervalo de análise de  $2\theta$  entre  $10\text{-}80^\circ$ , com uma velocidade de varredura de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . Durante as análises o sólido, na forma de pó fino homogêneo, foi depositado sobre um porta amostra de vidro, compactado com uma lâmina de vidro

e, em seguida, exposto à radiação. As distâncias interplanares das amostras foram calculadas a partir dos difratogramas e comparadas com a base de dados do *International Center for Diffraction Data (ICDD)*, visando a identificar as fases cristalinas formadas.

### **3.4.3 Espectroscopia Raman**

As técnicas espectroscópicas são constantemente utilizadas na identificação, caracterização e elucidação de estruturas de moléculas e misturas de compostos, bem como no monitoramento e controle de reações químicas. Elas estão fundamentadas na propriedade de absorção e emissão de energia dos átomos e moléculas, em uma determinada região do espectro eletromagnético. As técnicas fornecem informações sobre a composição química e estrutura da amostra (SANTOS, 2019).

A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento baseada no efeito Raman, descoberto e publicado em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. O efeito é caracterizado por uma alteração na frequência de uma pequena fração da radiação incidente quando esta é espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas.

A técnica consiste em medir os níveis de energia vibracionais associados às ligações químicas na amostra através da interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos, o que gera o espectro vibracional. Tais espectros exibem mais detalhes do material analisado que os espectros eletrônicos, que são constituídos por bandas largas e deformadas; por outro lado, os espectros vibracionais são únicos e característicos de cada material e das moléculas que o constituem (SALA, 2008).

Os espectros Raman foram obtidos utilizando-se um equipamento Jasco NRS-5100 - Laser Raman Spectrometer (Serial Number B004561420). O comprimento de onda de excitação utilizado foi 532,13 nm e empregou-se lentes objetivas de 20x e varredura do espectro de 100 - 2000 nm. O microscópio é equipado com um detector CCD resfriado a -69 °C. A potência do laser é 1,5 mW e a resolução do espectro é de 1,75  $\text{cm}^{-1}$ . A amostra foi exposta cinco vezes, ao laser, durante 10 s, correspondendo ao número de acumulações e o tempo de exposição, respectivamente.

### **3.4.4 Espectroscopia na região do UV- Visível**

As técnicas de espectroscopia estão voltadas para o estudo da interação entre a matéria e a radiação eletromagnética. A luz ultravioleta e a luz visível fornecem energia à amostra, causando transições eletrônicas, com o deslocamento de um elétron para

um orbital de maior energia. Dependendo da energia necessária para a transição eletrônica, a molécula pode absorver na região do ultravioleta ou no visível. A luz ultravioleta é a radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 180 e 400 nm; a luz visível apresenta o comprimento de onda na região entre 400 e 780 nm (BRUICE, 2004).

A técnica é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que considera que, em um determinado comprimento de onda, a absorbância depende da concentração de espécies absorventes no meio em que a luz atravessa. A Equação 22 expressa essa lei, em que  $A$  é a absorbância,  $\epsilon$  é a absorvidade molar,  $b$  é o caminho ótico e  $C$  é a concentração da espécie absorvente. Por apresentar boa robustez, custo relativamente baixo e diversas aplicações, a espectrofotometria na região do ultravioleta e do visível vem sendo uma das técnicas analíticas mais empregadas, em diferentes áreas do conhecimento (LOBINSKI, 1992).

$$A = \epsilon bc \quad (22)$$

Os espectros das amostras sólidas foram registrados no Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível Shimadzu, modelo UV-2450, contendo esfera de integração ISR-2200 e acessório para medida da reflectância difusa, total e especular e medidas de transmitância de líquidos e sólidos.

### **3.4.5 Redução à temperatura programada**

A redução termoprogramada (TPR) fornece informações qualitativas e quantitativas sobre a redução de um sólido. Além disto, essa técnica permite inferir a interação entre os metais, entre o metal e o suporte, a formação de ligas, compostos e fases ativas e, indiretamente, obter informações da dispersão dos metais na superfície das amostras (PRATT, 1985).

Durante os experimentos de TPR, o sólido é acondicionado em um reator que é submetido a um aumento programado de temperatura, sob uma atmosfera redutora, normalmente, hidrogênio diluído em um gás inerte. Os gases, na saída do reator, são analisados continuamente e o consumo de hidrogênio é quantificado, sendo expresso em função da temperatura do reator. O perfil típico de uma curva de redução termoprogramada consiste de uma série de picos, em que cada um deles representa um processo distinto de redução, envolvendo um componente do sólido. Além disto, a posição de cada pico é determinada pela natureza e ambiente do componente químico, que está sendo analisado (JONES e MCNICOL, 1986).

Os experimentos de redução à temperatura programada dos catalisadores obtidos neste trabalho foram conduzidos em um equipamento da Micromeritics modelo AutoChem 2920. Empregou-se cerca de 0,025 g de amostra acondicionada em uma cela de quartzo, que foi previamente aquecida ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) sob fluxo de nitrogênio ( $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), até  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante 30 min, sendo posteriormente resfriada até  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durante as medidas, o sólido foi aquecido ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) desde a temperatura ambiente até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de uma mistura 10% v/v de hidrogênio em nitrogênio ( $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e medindo-se a quantidade de hidrogênio consumido. Os experimentos foram realizados na *Universidad de Concepción*, Chile.

### **3.4.6 Dessorção à Temperatura Programada com Amônia**

A acidez total das amostras foi determinada através de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>). Além disso, os sítios de diferentes forças ácidas foram identificados e quantificados. A molécula de amônia é uma sonda adequada para a determinação das propriedades ácidas de catalisadores sólidos, pois possui forte caráter básico e pequeno diâmetro (2,6 Å) podendo alcançar facilmente os poros. Dessa forma, a quantidade de amônia adsorvida é proporcional à concentração de centros ácidos no sólido. Além disso, a temperatura de dessorção de amônia informa sobre a força dos centros ácidos, pois quanto mais forte a acidez mais alta a temperatura de dessorção (MANRÍQUEZ, 2004).

Durante os experimentos, mediu-se a amônia adsorvida por pulsos, usando um equipamento TPD/TPR 2900, Micromeritics. Inicialmente, a amostra (cerca de 0,05 g) foi aquecida a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de hélio, a fim de eliminar as impurezas. Em seguida, foi aquecida até  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo do mesmo gás. A adsorção de amônia foi conduzida pela injeção de quantidades conhecidas desse gás, a partir de um *loop* mantido a  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , até à saturação da amostra.

O sistema foi, então, aquecido até  $910\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de hélio, a fim de se obter o perfil de TPD de amônia. A acidez foi calculada considerando-se as áreas dos picos de adsorção de amônia, tomando-se o último pico como sendo de calibração. O volume do gás adsorvido, assim como na análise de TPR, foi medido através da soma das áreas abaixo da curva dos picos de dessorção. A partir desse volume, foi calculada a acidez dos sólidos. Os experimentos foram realizados na *Universidad de Concepción*, Chile.

### **3.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A caracterização morfológica e topográfica de um catalisador, por meio da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é importante, já que essas propriedades podem determinar ou afetar a atividade e seletividade. Devido à grande diversidade estrutural de materiais catalíticos, suas propriedades físicas podem estar diretamente relacionadas ao seu tamanho, distribuição do tamanho, forma da partícula e composição química (DURÁN et al., 2006). Por isso, essa técnica apresenta um papel fundamental na caracterização de catalisadores (SCHMAL, 2011).

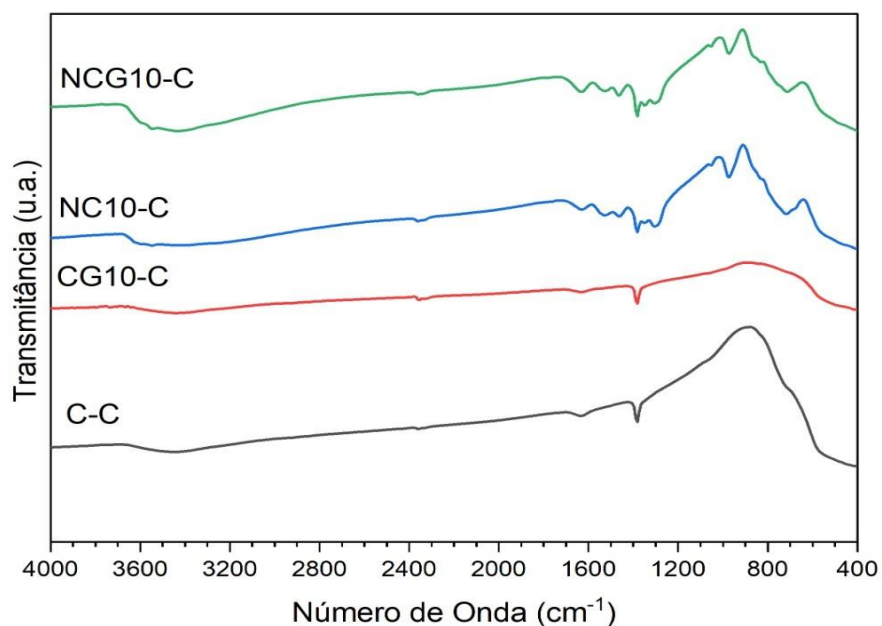
Além disso, o MET permite a medida do tamanho das partículas dos metais suportados em catalisadores um parâmetro importante no desempenho desses materiais e que deve ser avaliado adequadamente. É importante destacar, também, que o conhecimento detalhado dos materiais permite o entendimento e, em muitos casos, até a previsão de suas propriedades e do comportamento dos mesmos (WACHS, 1992).

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um equipamento Electron Microscope JEOL JEM 1200 operando a 110 kV. As amostras foram preparadas adicionando-se uma gota de uma suspensão em etanol de cada amostra, previamente preparada, em grades de cobre recobertas com filme de carbono, seguido da secagem do solvente ao ar e à temperatura ambiente. A escolha do método de preparação dos catalisadores determina o tamanho da partícula do metal no catalisador que por sua vez desempenha um papel de grande importância na cinética e em termos de atividade catalítica (GONÇALVES, 2013).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

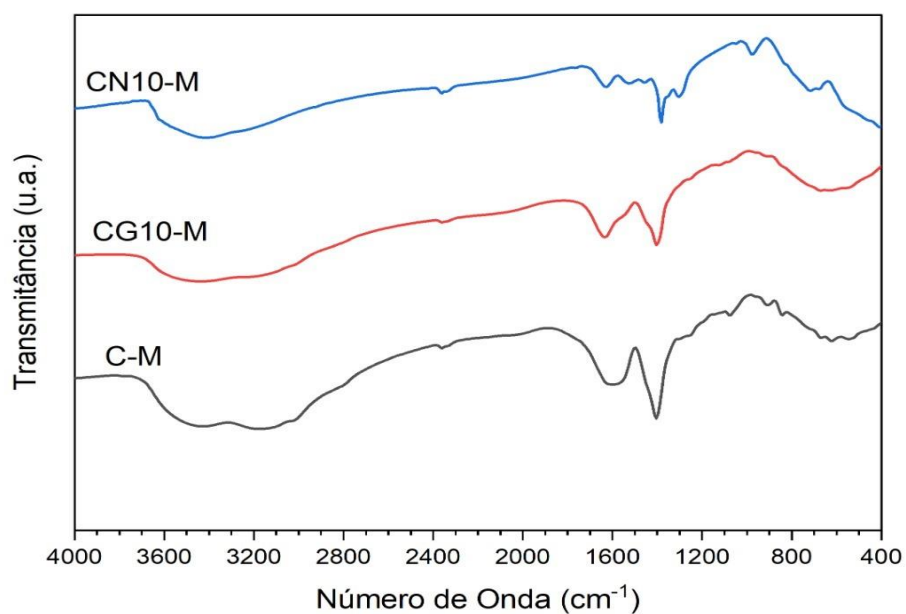
### 4.1 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos suportes baseados em óxido de cério puro (Amostra C), dopado com gadolínio 10% (CG), impregnado com níquel 10% (NC10) e com os dois dopantes (NCG10), preparados pelos diferentes métodos, antes da calcinação, são apresentados nas Figuras 16 a 18.

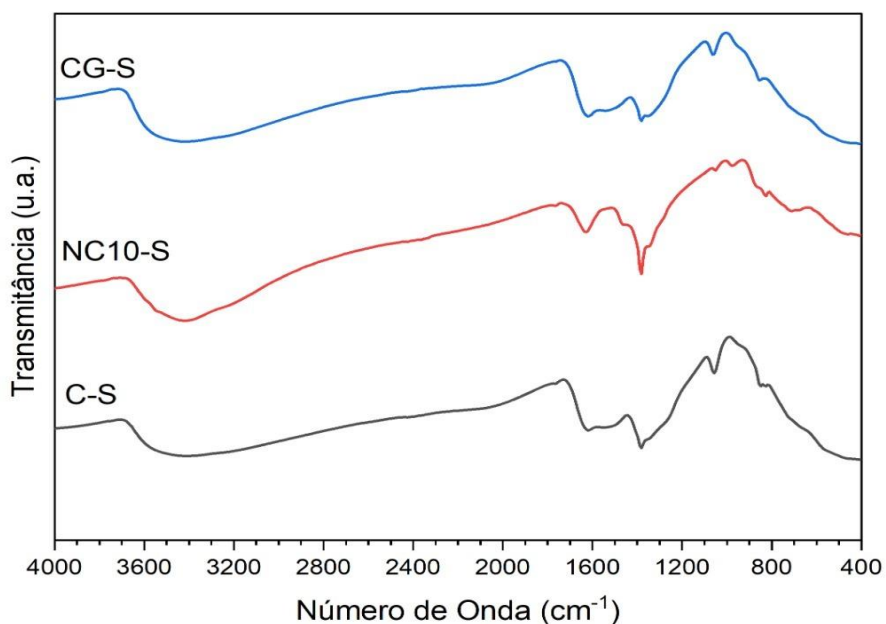


**Figura 16:** Espectros de FTIR dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C) e dos catalisadores sem (NC10-C) e com gadolínio (NCG10-C), preparados pelo método da combustão antes da calcinação.





**Figura 17:** Espectros de FTIR dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C) e dos catalisadores sem (NC10-C) e com gadolínio (NCG10-C), preparados pelo método de Marcilly, antes da calcinação.



**Figura 18:** Espectros de FTIR dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C) e dos catalisadores sem (NC10-C) e com gadolínio (NCG10-C), preparados pelo método sol-gel, antes da calcinação.

Em todos os espectros, são observadas bandas em 3700 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ , referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente, dos grupamentos hidroxila, tanto de moléculas de água quanto de espécies hidroxila do retículo lamelar. Na região de 1650-1500  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem as vibrações de deformação angular das moléculas de água, que estão fisorvidas e, ou, intercaladas (SILVA, 2014).

Nas amostras do suporte puro (C-C) e do suporte dopado com gadolínio (CG10-C) obtidas pelo método da combustão, essas bandas são bem sutis, o que sugere que a temperatura de ignição do método de síntese favorece a remoção das moléculas de água da superfície do sólido. Porém, nas mesmas amostras, após a etapa de impregnação do níquel (NC10-C e NCG10-C) essas bandas se apresentam de forma mais intensa, o que indica a presença de água.

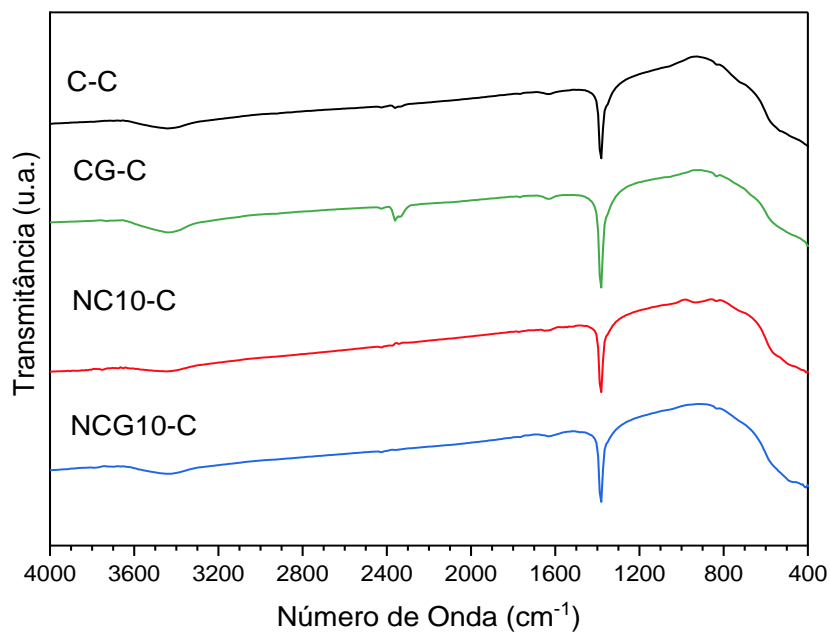
Nos espectros das amostras obtidas pelo método de Marcilly, tanto dos suportes (C-M e CG10-M) quanto do catalisador (CN10-M), essas bandas são bem largas, o que sugere que, além das espécies hidroxila das moléculas de água, existem espécies hidroxila remanescentes do material de partida, o ácido cítrico.

Os espectros das amostras preparadas pelo método sol-gel apresentam absorção nessa região, não tão intensas como nas do método de Marcilly, porém também permitindo a identificação da água residual e de grupos hidroxila em óxidos de cério, em concordância com trabalho anterior (PREKAJSKI, 2013).

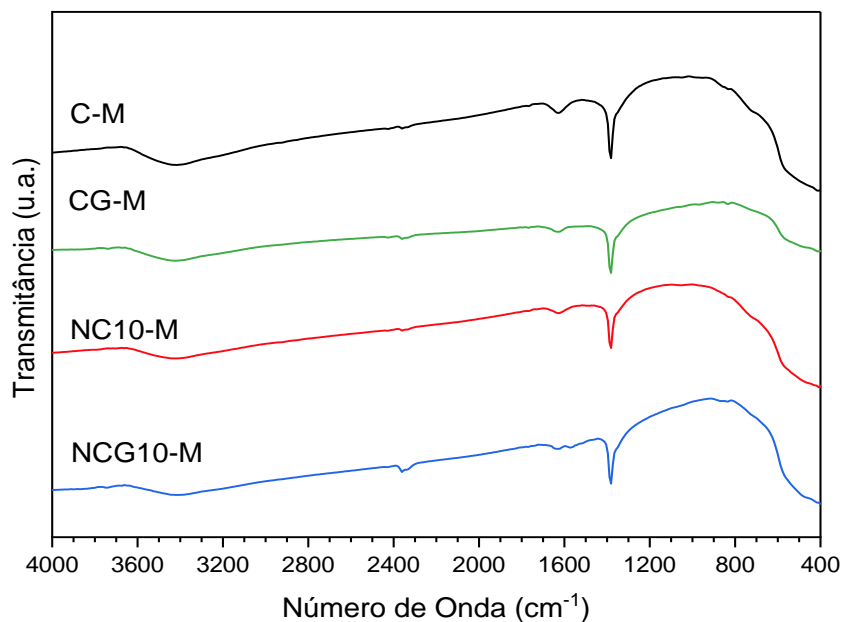
Notou-se, em todos os espectros das amostras, os modos vibracionais do íon nitrato,  $\text{NO}_3^-$ . A banda mais intensa ocorre em 1385  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico de grupos  $\text{NO}_3^-$ . Essas bandas são mais intensas nas amostras obtidas pelo método de Marcilly, seguidas pelas obtidas pelo método sol-gel e então pelas obtidas pelo método da combustão. A presença de íons nitrato nas amostras do método de Marcilly e sol-gel, revelam que mesmo após a etapa de lavagem, ainda restaram grupos  $\text{NO}_3^-$ , provenientes dos sais precursores que não foram eliminados completamente durante a síntese, porém com menor intensidade nas amostras do método da combustão devida a uma possível eliminação com a temperatura de ignição desta síntese. Isto indica distintos ambientes químicos nas diferentes amostras, que dificultam ou facilita a remoção desses grupos, durante a calcinação.

A banda em torno de 500  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde à vibração de estiramento Ce-O e aquelas em 741 e 1036  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração assimétrica do dióxido de carbono e da vibração de alongamento do C-O (FARAHMANDJOU, 2016).

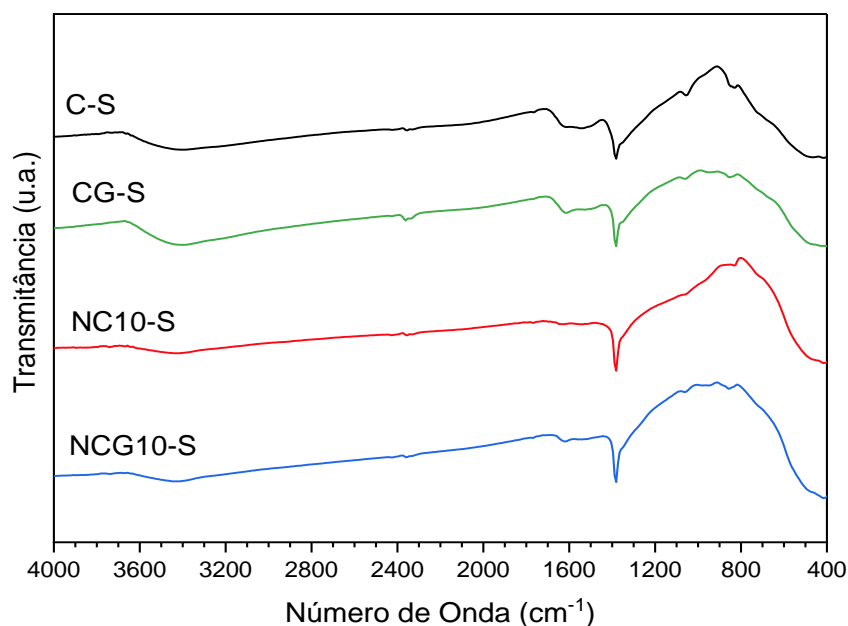
Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos suportes e catalisadores são apresentados nas Figuras 19, 20 e 21 respectivamente.



**Figura 19:** Espectros de FTIR dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C) e dos catalisadores sem (NC10-C) e com gadolínio (NCG10-C), preparados pelo método da combustão, após a calcinação.



**Figura 20:** Espectros de FTIR dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-M), dopado com gadolínio 10% (CG-M) e dos catalisadores sem (NC10-M) e com gadolínio (NCG10-M), preparados pelo método de Marcilly, após a calcinação.



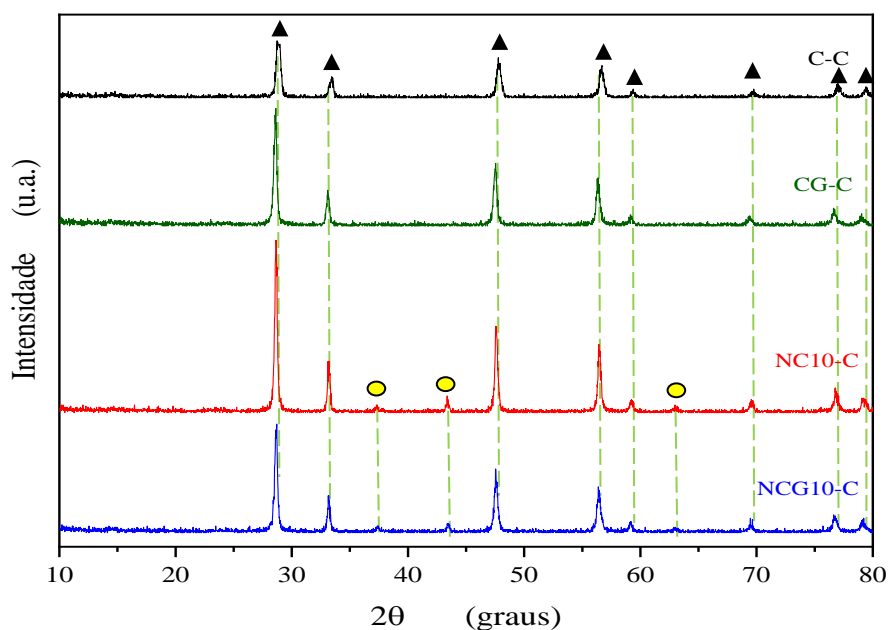
**Figura 21:** Espectros de FTIR dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-S), dopado com gadolínio 10% (CG-S) e dos catalisadores sem (NC10-S) e com gadolínio (NCG10-S), preparados pelo método sol-gel, após a calcinação.

Observa-se que, após a etapa de calcinação, os espectros de FTIR das amostras de catalisador dopado com gadolínio, apresentam perfis similares, independentemente do método de síntese empregado. Nota-se que, a intensidade das bandas observadas, na faixa de 3700 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ , e na faixa de 1650 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a moléculas de água ou espécies hidroxila, diminuiu. Isto indica a eliminação das moléculas de água adsorvidas nos sólidos durante a calcinação. A banda situada em 2344  $\text{cm}^{-1}$ , presente em algumas amostras, está relacionada a presença de dióxido de carbono, proveniente do ar atmosférico (FIORINI, 2000). Além disso, em todos os casos, a intensidade dos modos vibracionais do íon  $\text{NO}_3^-$ , em 1385  $\text{cm}^{-1}$ , diminuiu, indicando que a calcinação não foi eficiente em remover totalmente essas espécies. Pode-se notar que a maior remoção dos íons nitrato ocorreu nas amostras preparadas pelo método de Marcilly, onde os picos característicos dos íons nitrato se mostraram menos intensos após a calcinação.

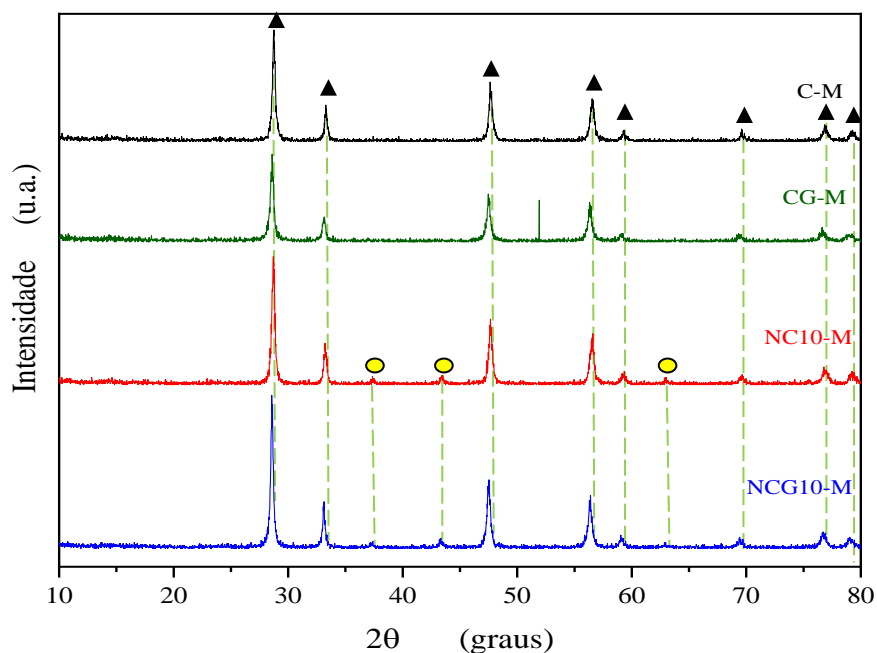
## 4.2. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X (DRX) dos suportes baseados em óxido de cério contendo, ou não, gadolínio e dos catalisadores, preparados pelos métodos de combustão, Marcilly e sol-gel, são apresentados nas Figuras 22 a 24. Pode-se observar que todos os métodos de preparação empregados foram eficientes geração do óxido de cério cristalino aos raios X.

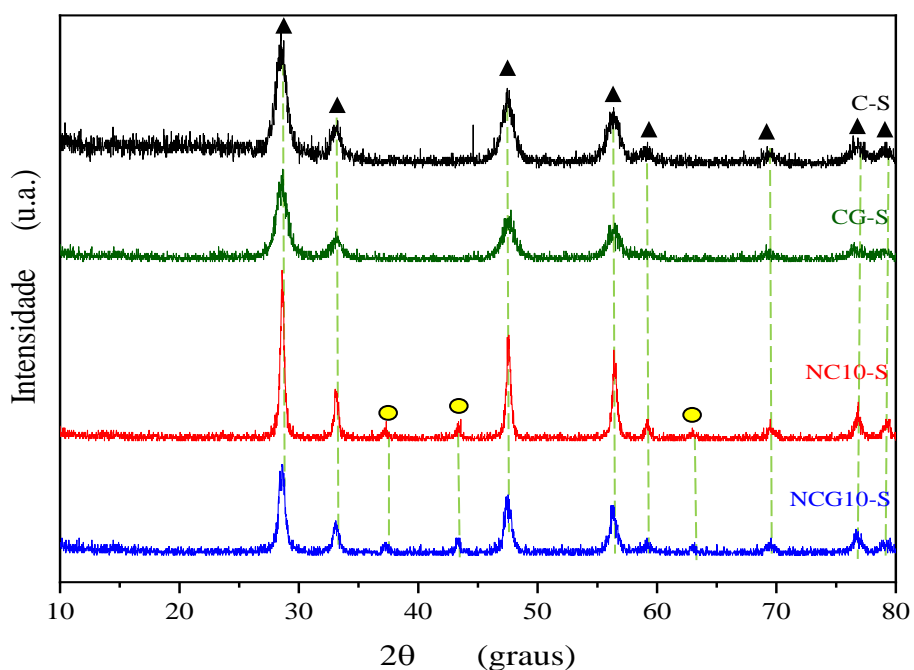
Os difratogramas de todas as amostras apresentaram picos de difração característicos da estrutura cúbica da fluorita do óxido de cério, comprovada pela comparação com o arquivo JCPDS 34-0394, em concordância com estudos anteriores (GONÇALVES et al, 2013; ANJANEYA et al, 2014). A dopagem do suporte com gadolínio (10%), não afetou o padrão de difração do óxido de cério, não se observando a formação de nenhuma outra fase, indicando a formação de uma solução sólida dos óxidos, atribuída à similaridade do raio iônico desses metais,  $Gd^{+3}$  (1,053 Å) e  $Ce^{+3}$  (1,143 Å) (N. Nichio et al, 2014).



**Figura 22:** Difratogramas de raios X dos suportes e dos catalisadores contendo, ou não, gadolínio, preparados pelo método da combustão. (▲) picos de difração característicos da estrutura cúbica do tipo fluorita do óxido de cério. (●) picos de difração característicos do óxido de níquel.



**Figura 23:** Difratogramas de raios X dos suportes e dos catalisadores contendo, ou não, gadolínio, preparados pelo método de Marcilly. (▲) picos de difração característicos da estrutura cúbica do tipo fluorita do óxido de cério. (●) picos de difração característicos do óxido de níquel.



**Figura 24:** Difratogramas de raios X dos suportes e dos catalisadores contendo, ou não, gadolínio, preparados pelo método sol-gel. (▲) picos de difração característicos da estrutura cúbica do tipo fluorita do óxido de cério. (●) picos de difração característicos do óxido de níquel.

Nos difratogramas das amostras dos catalisadores, foram identificadas reflexões características do óxido de níquel, independentemente do método de preparação empregado. Isso indica que, pelo menos parte do níquel, não formou uma solução sólida com a céria, permanecendo como uma fase segregada.

Nas Tabelas 4 a 6 são mostradas as distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas dos catalisadores preparados pelos diferentes métodos e os valores da ficha JCPDF 34-0394 (estrutura cúbica do óxido de cério) disponível na base de dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

**Tabela 4.** Distâncias interplanares (d) do suporte baseado em óxido de cério puro (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C), impregnado com níquel 10% (NC10-C) e com os dois dopantes (NCG10-C), preparados pelo método da combustão.

Ficha JCPDF 34-0394 CeO <sub>2</sub> d (Å)	Amostra C-C d ± 0,05 (Å)	Amostra CG-C d ± 0,05 (Å)	Amostra NC10-C d ± 0,05 (Å)	Amostra NCG10-C d ± 0,05 (Å)	Plano cristalográfico
3,1261	3,0900	3,1165	3,1143	3,1111	(111)
2,7077	2,6774	2,7042	2,6986	2,6978	(200)
1,9150	1,9001	1,9111	1,9095	1,9103	(220)
1,6330	1,6211	1,6308	1,6282	1,6287	(311)
1,5635	1,5566	1,5590	1,5566	1,5606	(222)
1,3542	1,3492	1,3527	1,3476	1,3512	(400)
1,2424	1,2375	1,2416	1,2387	1,2403	(331)
1,2111	1,2056	1,2110	1,2070	1,2094	(420)

**Tabela 5.** Distâncias interplanares (d) dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-M), dopado com gadolínio 10% (CG-M), impregnado com níquel 10% (NC10-M) e com os dois dopantes (NCG10-M), preparados pelo método de Marcilly.

Ficha JCPDF 34-0394 CeO <sub>2</sub> d (Å)	Amostra C-M d ± 0,05 (Å)	Amostra CG-M d ± 0,05 (Å)	Amostra NC10-M d ± 0,05 (Å)	Amostra NCG10-M d ± 0,05 (Å)	Plano cristalográfico
3,1261	3,1027	3,1197	3,1090	3,1197	(111)
2,7077	2,6774	2,7042	2,6986	2,6978	(200)

<b>1,9150</b>	1,9001	1,9111	1,9095	1,9103	<b>(220)</b>
<b>1,6330</b>	1,6211	1,6308	1,6282	1,6287	<b>(311)</b>
<b>1,5635</b>	1,5566	1,5590	1,5566	1,5606	<b>(222)</b>
<b>1,3542</b>	1,3492	1,3527	1,3476	1,3512	<b>(400)</b>
<b>1,2424</b>	1,2375	1,2416	1,2387	1,2403	<b>(331)</b>
<b>1,2111</b>	1,2056	1,2110	1,2070	1,2094	<b>(420)</b>

**Tabela 6.** Distâncias interplanares (d) dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-S), dopado com gadolínio 10% (CG-S), impregnado com níquel 10% (NC10-S) e com os dois dopantes (NCG10-S), preparados pelo método sol-gel.

<b>Ficha JCPDF 34-0394 CeO<sub>2</sub> d (Å)</b>	<b>Amostra C-S d ± 0,05 (Å)</b>	<b>Amostra CG-S d ± 0,05 (Å)</b>	<b>Amostra NC10-S d ± 0,05 (Å)</b>	<b>Amostra NCG10-S d ± 0,05 (Å)</b>	<b>Plano cristalográfico</b>
<b>3,1261</b>	3,1027	3,1197	3,1090	3,1197	<b>(111)</b>
<b>2,7077</b>	2,6774	2,7042	2,6986	2,6978	<b>(200)</b>
<b>1,9150</b>	1,9001	1,9111	1,9095	1,9103	<b>(220)</b>
<b>1,6330</b>	1,6211	1,6308	1,6282	1,6287	<b>(311)</b>
<b>1,5635</b>	1,5566	1,5590	1,5566	1,5606	<b>(222)</b>
<b>1,3542</b>	1,3492	1,3527	1,3476	1,3512	<b>(400)</b>
<b>1,2424</b>	1,2375	1,2416	1,2387	1,2403	<b>(331)</b>
<b>1,2111</b>	1,2056	1,2110	1,2070	1,2094	<b>(420)</b>

Nas Tabelas 7 a 9 são mostradas as distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas dos catalisadores preparados pelos métodos da combustão (7), Marcilly (8) e sol-gel (9) e os valores da ficha JCPDF 47-1049 (estrutura cúbica do óxido de níquel) disponível na base de dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

**Tabela 7.** Distâncias interplanares (d) dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C), impregnado com níquel 10% (NC10-C) e com os dois dopantes (NCG10-C), preparados pelo método da combustão.



Ficha JCPDF 47-1049 NiO d (Å)	Amostra C-C d ± 0,05 (Å)	Amostra CG-C d ± 0,05 (Å)	Amostra NC10-C d ± 0,05 (Å)	Amostra NCG10-C d ± 0,05 (Å)	Plano cristalográfico
2,4079	-	-	2,4025	2,4025	(111)
2,0852	-	-	2,0805	2,0805	(200)
1,4775	-	-	1,4730	1,4730	(220)

**Tabela 8.** Distâncias interplanares (d) dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-M), dopado com gadolínio 10% (CG-M), impregnado com níquel 10% (NC10-M) e com os dois dopantes (NCG10-M), preparados pelo método de Marcilly.

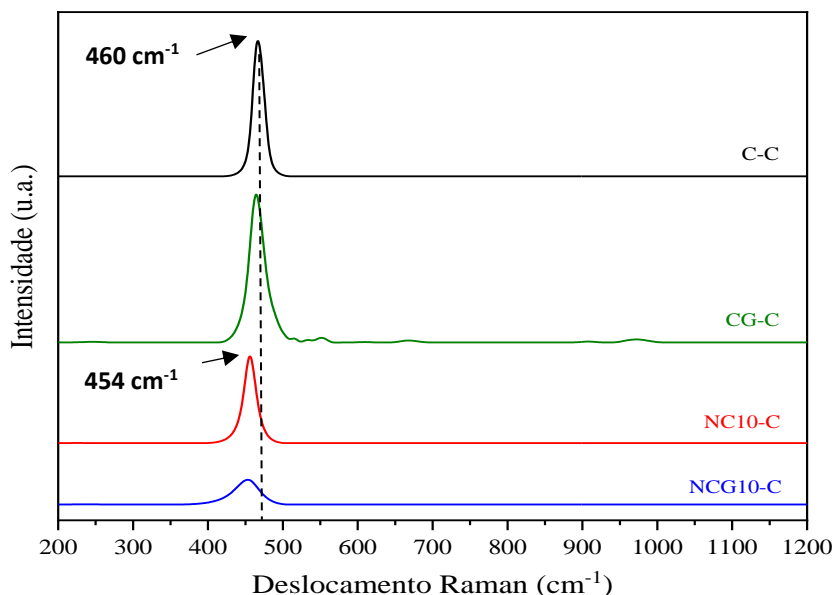
Ficha JCPDF 47-1049 NiO d (Å)	Amostra C-M d ± 0,05 (Å)	Amostra CG-M d ± 0,05 (Å)	Amostra NC10-M d ± 0,05 (Å)	Amostra NCG10-M d ± 0,05 (Å)	Plano cristalográfico
2,4079	-	-	2,4025	2,4025	(111)
2,0852	-	-	2,0805	2,0805	(200)
1,4775	-	-	1,4730	1,4730	(220)

**Tabela 9.** Distâncias interplanares (d) dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-S), dopado com gadolínio 10% (CG-S), impregnado com níquel 10% (NC10-S) e com os dois dopantes (NCG10-S), preparados pelo método sol-gel.

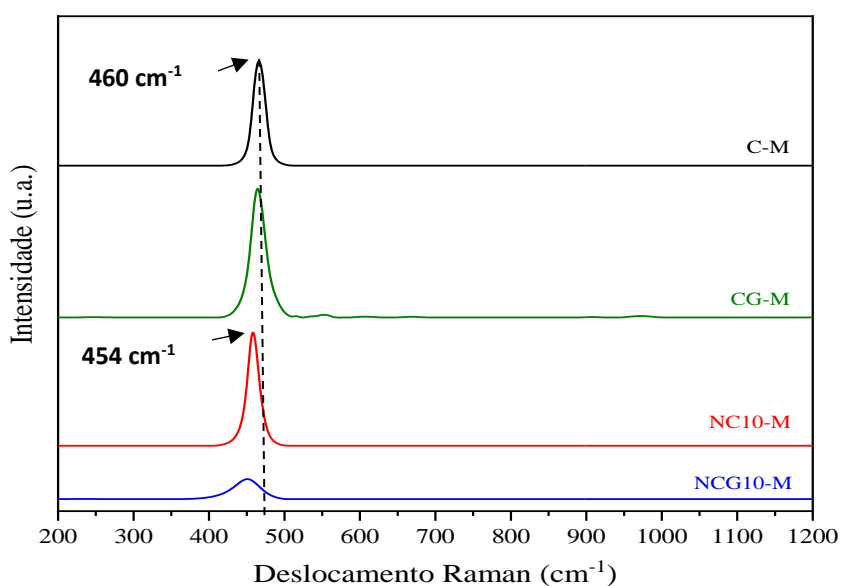
Ficha JCPDF 47-1049 NiO d (Å)	Amostra C-S d ± 0,05 (Å)	Amostra CG-S d ± 0,05 (Å)	Amostra NC10-S d ± 0,05 (Å)	Amostra NCG10-S d ± 0,05 (Å)	Plano cristalográfico
2,4079	-	-	2,4087	2,4087	(111)
2,0852	-	-	2,0856	2,0856	(200)
1,4775	-	-	1,4759	1,4736	(220)

### 4.3 Espectroscopia Raman

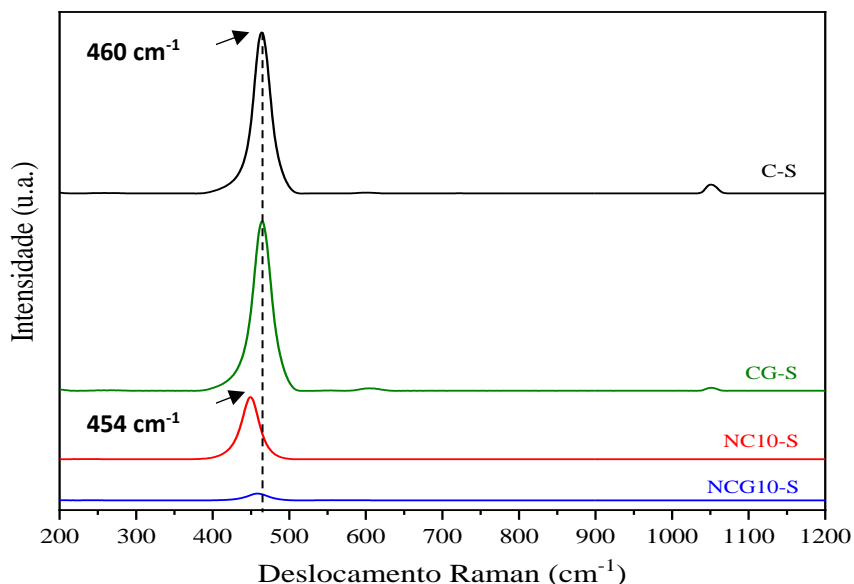
As Figuras 25 a 27 apresentam os espectros Raman dos suportes e catalisadores dopados, ou não, com gadolínio, obtidos pelos métodos de síntese combustão, Marcilly e sol-gel. Nota-se que os perfis dos espectros foram similares, independentemente do método de preparação empregado.



**Figura 25:** Espectros Raman dos suportes baseados em óxido de cério sem dopante (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C), impregnado com níquel 10% (NC10-C) e com os dois dopantes (NCG10-C), preparados pelo método da combustão.



**Figura 26:** Espectros Raman dos suportes baseados em óxido de cério sem dopante (Amostra C-M), dopado com gadolínio 10% (CG-M), impregnado com níquel 10% (NC10-M) e com os dois dopantes (NCG10-M), preparados pelo método de Marcilly.



**Figura 27:** Espectros Raman dos suportes baseados em óxido de cério sem dopante (Amostra C-S), dopado com gadolínio 10% (CG-S), impregnado com níquel 10% (NC10-S) e com os dois dopantes (NCG10-S), preparados pelo método Sol-gel.

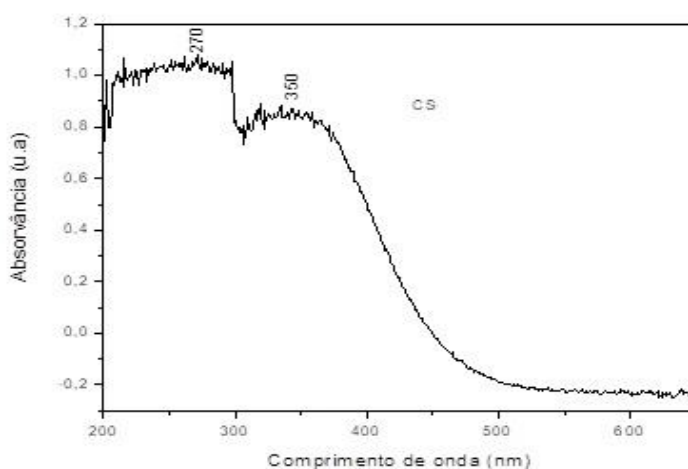
Nos espectros dos suportes de óxido de cério puro, nota-se uma banda na região de  $460\text{ cm}^{-1}$ , que é característica do modo vibracional (F2g) da estrutura do tipo fluorita do óxido de cério, atribuída à vibração do estiramento simétrico dos oito átomos de oxigênio em torno dos íons de cério (CHAYAKUL; SRITHANRATANA; HENGRASMEE, 2011; HORNÉS et al., 2012; SEPANOVI et al., 2017; TATAR et al., 2013). Observa-se um comportamento similar nos espectros dos suportes dopados com gadolínio, indicando que a presença do gadolínio não modificou a estrutura fluorita do óxido de cério, em concordância com os resultados de difração de raios X. A ausência da banda em torno de  $360\text{ cm}^{-1}$ , característica da fase cúbica do óxido de gadolínio, mostra a formação de uma solução sólida dos óxidos, como observados por DRX.

Nos catalisadores contendo níquel, a banda em  $460\text{ cm}^{-1}$ , se deslocou para um número de onda mais baixo ( $454\text{ cm}^{-1}$ ), que pode ser relacionado à diminuição do tamanho de partícula do óxido de cério (HORNÉS et al., 2012; SEPANOVI et al., 2017; KHAKPOUR et al., 2011). Esse resultado nos permite inferir que, nas amostras dopadas com níquel, as partículas de óxido de cério são menores que nas amostras sem este dopante.

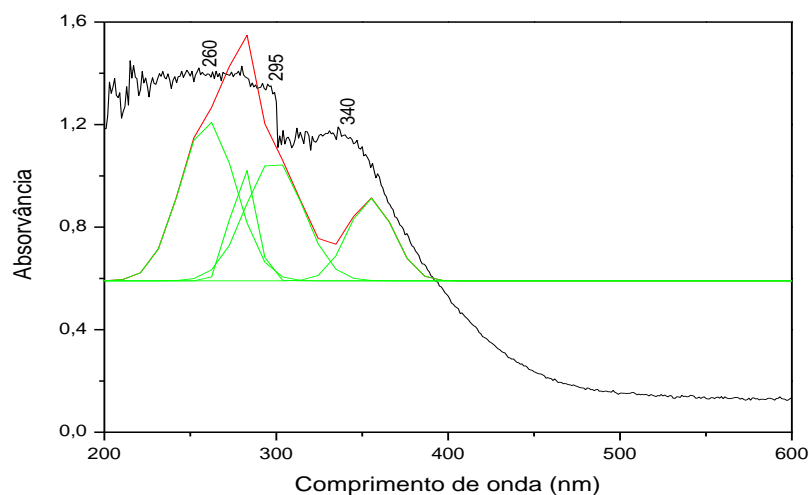
#### 4.4 Espectroscopia na região do UV- Visível

Na Figura 28, estão ilustrados os espectros na região do UV-Vis do óxido de cério, obtido pelo método sol-gel. O suporte obtido pelo método de combustão apresentou um perfil similar. Verifica-se uma banda larga na região de 200-360 nm que é atribuída à transição eletrônica  $2p(O) \rightarrow 4f(Ce)$ , à absorção do  $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ , e  $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$  (próximo a 270 nm) e à intervalência (próximo a 350 nm).

No caso do óxido de cério obtido através do método de Marcilly, verifica-se um sinal de melhor resolução do que as amostras preparadas pelos outros métodos, localizada em 340 nm e bandas de absorção em 295 e 260 nm. Após a decomposição da curva, podem ser observadas bandas de absorção com máximos em 355, 300, 280 e 260 nm (Figura 29). Essas bandas são atribuídas à transferência de carga entre oxigênio e cério (Ce - O), envolvendo íons  $Ce^{4+}$  da superfície com diferentes números de coordenação. Os valores de energia estão relacionados à transferência de elétrons nos níveis de orbitais moleculares. A redução  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  se relaciona com a presença de vacâncias de oxigênio na amostra (PONNAR, 2020; CHAUDHARY, 2022).



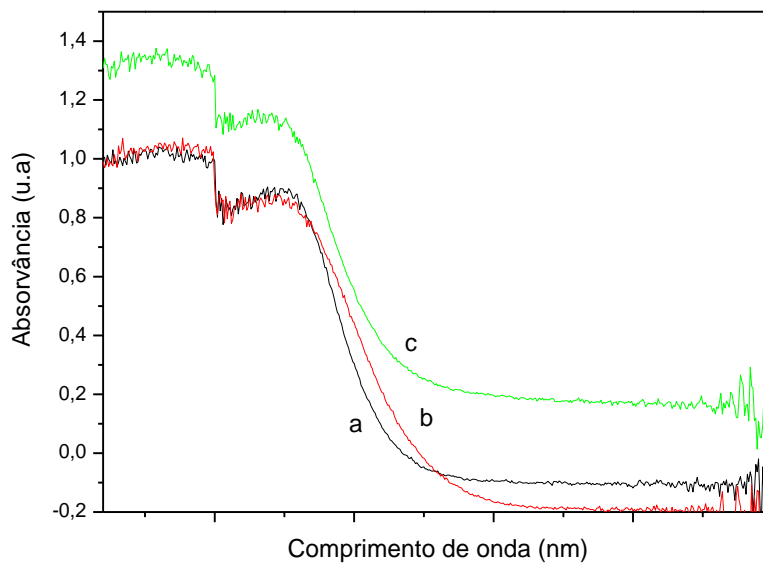
**Figura 28:** Espectros na região do UV-Vis do óxido de cério sintetizado pelo método sol-gel.



**Figura 29:** Espectro na região UV-Vis do óxido de cério sintetizado pelo método de Marcilly antes e após a decomposição dos picos.

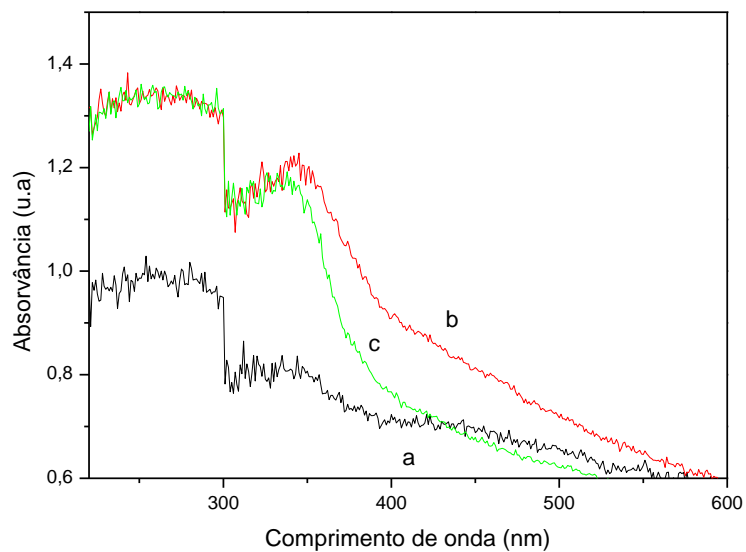
Os catalisadores contendo gadolínio apresentaram espectros com perfis similares àqueles do óxido de cério, como mostra a Figura 30. Nota-se um aumento da intensidade de absorbância na região do visível e do UV, no caso da amostra preparada pelo método de Marcilly. Isto indica que o método de preparação afeta as transições eletrônicas entre os íons.

De acordo com trabalhos anteriores (TREJO-GARCÍA, 2020), o espectro do óxido de gadolínio ( $\text{GaO}_2$ ) apresenta banda de absorção com comprimento de ondas na faixa de 255-290 nm. A similaridade dos espectros do UV-visível do óxido de cério puro e dopado com gadolínio (10%) indica que os íons  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  estão no mesmo ambiente químico, sugerindo a formação de uma solução sólida dos óxidos (N. Nichio et al, 2014) em conformidade com os resultados de difração de raios X e espectroscopia Raman. As bandas de transições eletrônicas do óxido de cério não são alteradas, pelo fato de se tratar de dois metais de transição externa (SALES, 1997).

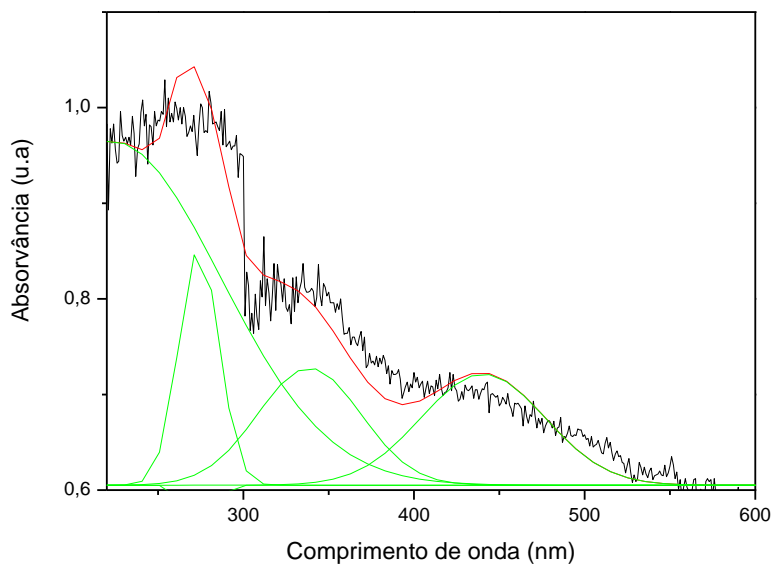


**Figura 30:** Espectros na região UV-Vis de suportes de óxido de cério dopado com gadolínio obtidos pelos métodos: (a) - sol-gel. (b) - combustão. (c) - Marcilly.

Os espectros dos catalisadores apresentaram bandas de absorção em 340 nm, um sinal largo em 265 nm e um ombro em cerca de 450 nm (Figura 31). No caso da amostra obtida pelo método sol-gel, verifica-se a presença de bandas definidas em 440, 340 e 270 nm, após a decomposição da curva experimental (Figura 32). Essas bandas podem ser relacionadas às espécies  $\text{Ni}^{2+}$  em ambiente octaédrico (KAMBOLIS et al., 2010). A banda em torno de 310 nm é atribuída a espécies de níquel em interação mais fraca com o suporte (LISBOA, 2005).

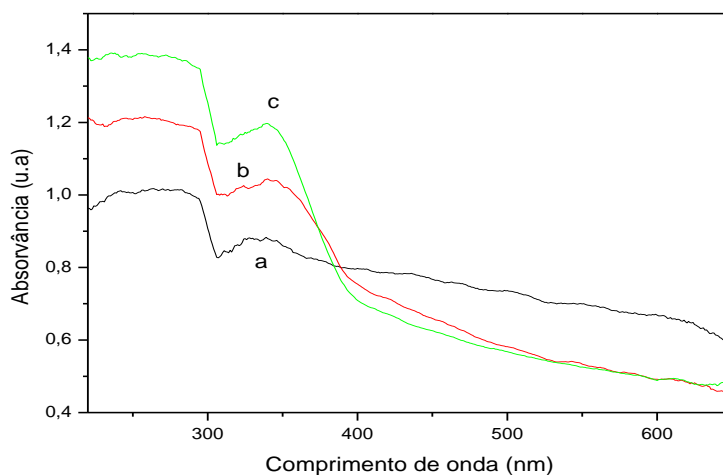


**Figura 31:** Espectros na região UV-Vis dos catalisadores de níquel suportado em óxido de cério obtidos pelo método sol-gel (NC10-S) combustão (NC10-C) e Marcilly (NC10-M).



**Figura 32:** Espectros na região UV-Vis do catalisador de níquel suportado em óxido de céria sintetizado pelo método sol-gel.

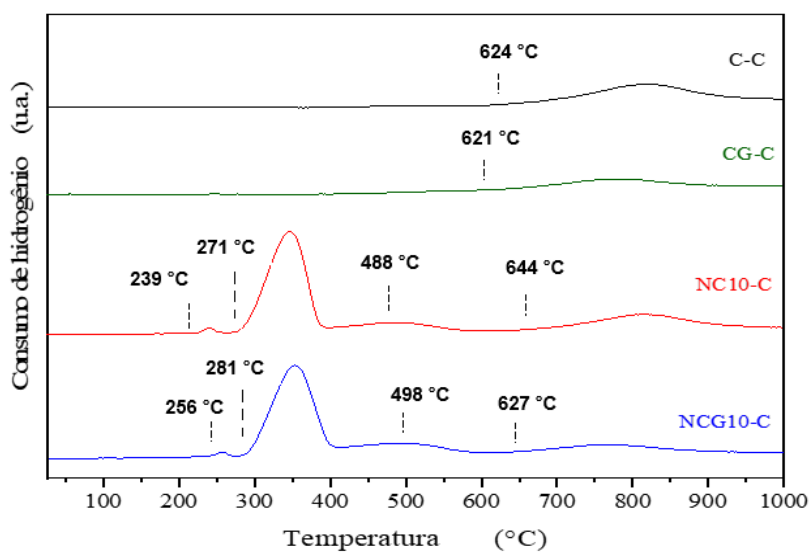
A figura 33 mostra o perfil das curvas dos espectros dos catalisadores de níquel suportado em óxido de cério dopado com gadolínio. Nota-se que os espectros são similares, independentemente do método de preparação.



**Figura 33:** Espectros na região do UV- Visível para: CeO<sub>2</sub> modificado com Ni e Ga (a) – método sol-gel. (b) - combustão. (c) - Marcilly.

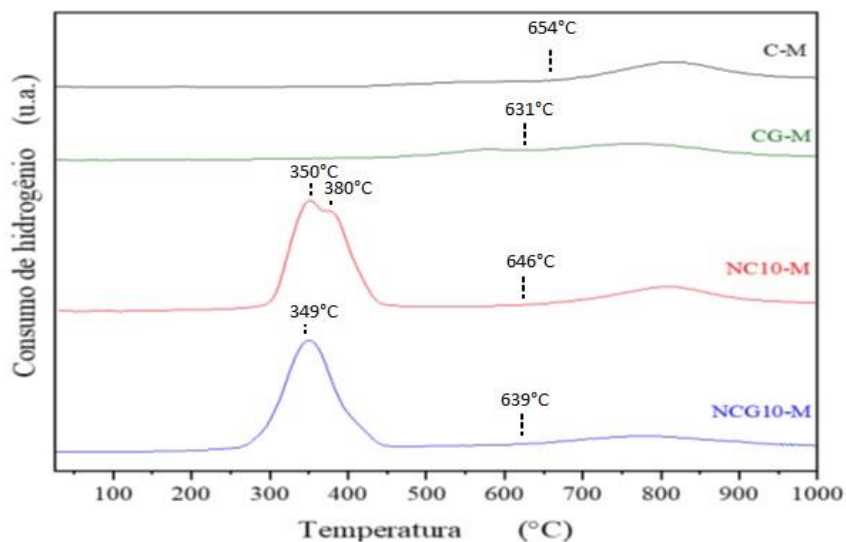
#### 4.5 Redução à temperatura programada

As curvas de redução à temperatura programada (TPR) das amostras de óxido de cério, contendo ou não gadolínio e níquel, preparados por diferentes métodos de síntese: combustão, Marcilly e sol-gel, são apresentados nas Figuras 34, 35 e 36 respectivamente.

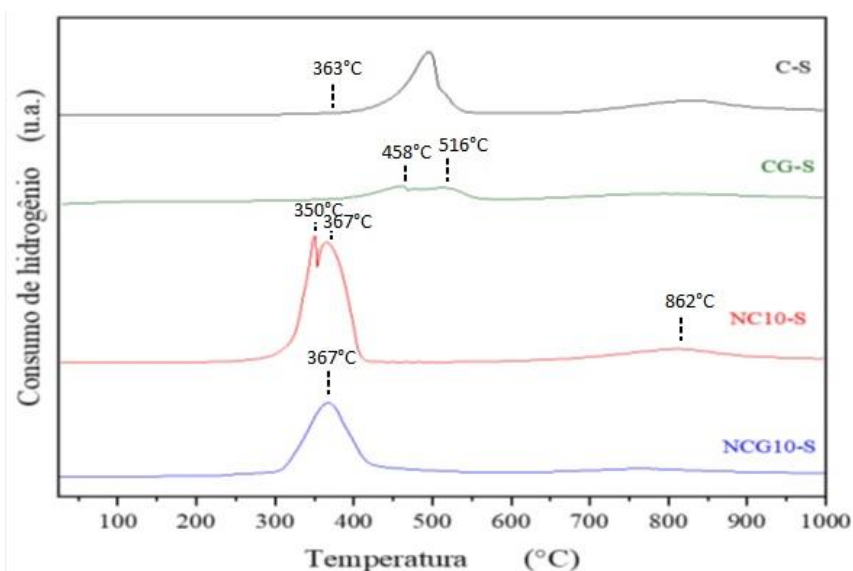




**Figura 34:** Termogramas de redução dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-C), dopado com gadolínio 10% (CG-C), impregnado com níquel 10% (NC10-C) e com os dois dopantes (NCG10-C), preparados pelo método da combustão.

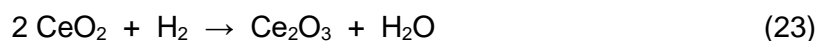


**Figura 35:** Termogramas de redução dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-M), dopado com gadolínio 10% (CG-M), impregnado com níquel 10% (NC10-M) e com os dois dopantes (NCG10-M), preparados pelo método de Marcilly.



**Figura 36:** Termogramas de redução dos suportes baseados em óxido de cério (Amostra C-S), dopado com gadolínio 10% (CG-S), impregnado com níquel 10% (NC10-S) e com os dois dopantes (NCG10-S), preparados pelo método sol-gel.

De acordo com trabalhos anteriores (ANDRADE et. al., 2014; QUERINO et. Al., 2005; GOPAL, 2003), os eventos de redução no suporte puro ( $\text{CeO}_2$ ) que se iniciam com picos abaixo em cerca de 600 °C estão associados à fácil eliminação de íons oxigênio presentes na superfície da céria, gerando vacâncias de oxigênio, pela redução de espécies  $\text{Ce}^{+4}$  a  $\text{Ce}^{+3}$  na superfície e, conseqüentemente, a formação de óxidos não estequiométricos,  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ). Os eventos de redução no suporte puro ( $\text{CeO}_2$ ), e no suporte dopado com gadolínio (10%), com picos na região acima de 600 °C, estão relacionados à redução do interior do sólido (bulk) através da eliminação de ânions  $\text{O}^{2-}$  do retículo e a conseqüente formação de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (Equação 23). A redução de oxigênio do interior do material ocorre em temperaturas mais elevadas, porque o processo exige a difusão de hidrogênio para o interior do sólido ou o transporte de íons oxigênio para a superfície. Os perfis de TPR das amostras preparadas pelos métodos da combustão e Marcilly não apresentaram os picos de redução das espécies superficiais de cério, mas apenas aqueles das espécies no interior do sólido. Isto indica que esses métodos produziram sólidos menos redutíveis e, então, com menor capacidade de gerar vacâncias de oxigênio.



Independentemente do método de síntese empregado na obtenção do sólido (combustão, Marcilly ou sol-gel), observa-se que a presença do gadolínio deslocou o pico de redução do interior do sólido para temperaturas mais baixas, em relação ao óxido de cério puro, indicando maior mobilidade dos íons oxigênio no sólido, devido à presença do gadolínio. Esse efeito está relacionado ao fato de que os íons oxigênio estão em coordenação tetraédrica na rede da fluorita do óxido de cério e sua mobilidade para posições tetraédricas vizinhas estão relacionadas ao cátion da rede. A dopagem do óxido de cério com gadolínio induz a formação de vacâncias de oxigênio, aumentando a mobilidade dos íons no sólido e, então, facilitando o processo de redução (RAO, MISHRA BRAJA GOPAL, 2003).

Nos catalisadores contendo níquel, obtidos pelo método de combustão, são observados picos em temperaturas inferiores a 300 °C os quais estão relacionados à redução de espécies de óxido de níquel localizadas na superfície dos suportes,

interagindo fracamente com o suporte (RANGEL et al., 2007; MOURA et al., 2008; ANDRADE et al., 2014;)

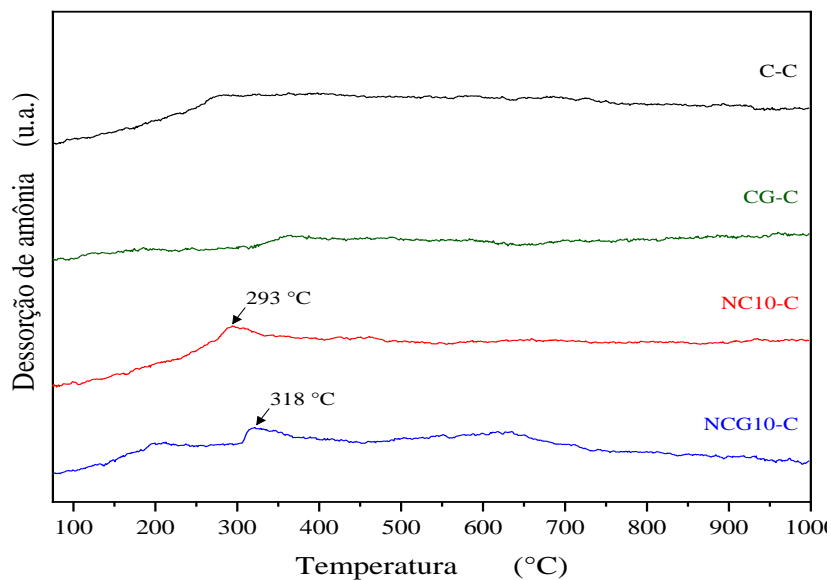
Entretanto, esses picos não aparecem nos catalisadores obtidos pelos outros métodos, indicando que apenas o método da combustão produz espécies de níquel na superfície.

Independentemente do método de síntese empregado (combustão, Marcilly ou sol-gel), as curvas de redução das amostras contendo níquel apresentaram um pico característico na região de 350-450 °C, que pode ser atribuído à redução de espécies de níquel, em forte interação com o suporte. Entretanto, a temperatura em que esse processo ocorre depende do método de preparação do sólido, na ordem: combustão < Marcilly < sol-gel, indicando que o método da combustão induz às interações mais fracas do níquel com o suporte, enquanto o método sol-gel induz às interações mais fortes com o suporte. Dessa forma, o níquel é mais facilmente redutível quando preparado pelo método da combustão. Este efeito independe da presença de gadolínio.

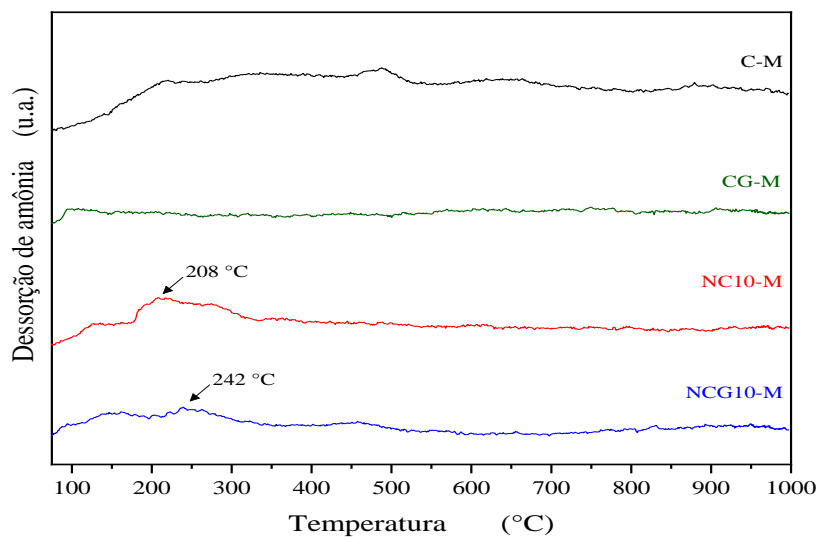
Além disso, observou-se um deslocamento do pico de redução de espécies  $Ce^{+4}$  a  $Ce^{+3}$  na superfície do sólido para temperaturas mais baixas, devido à presença do níquel. Este deslocamento pode ser explicado considerando que, algumas espécies  $Ni^{+2}$ , que possuem raio iônico de 0,69 Å, tenham sido incorporadas na estrutura do óxido de cério ( $Ce^{+4} = 0,97 \text{ \AA}$ ), com conseqüente desequilíbrio de cargas e formação de vacâncias, facilitando o processo de redução (CHAYAKUL; SRITHANRATANA; HENGRASMEE, 2011; SHAN et al., 2003; SHI; LIU; CHEN, 2009).

#### **4.6 Dessorção à Temperatura Programada com Amônia**

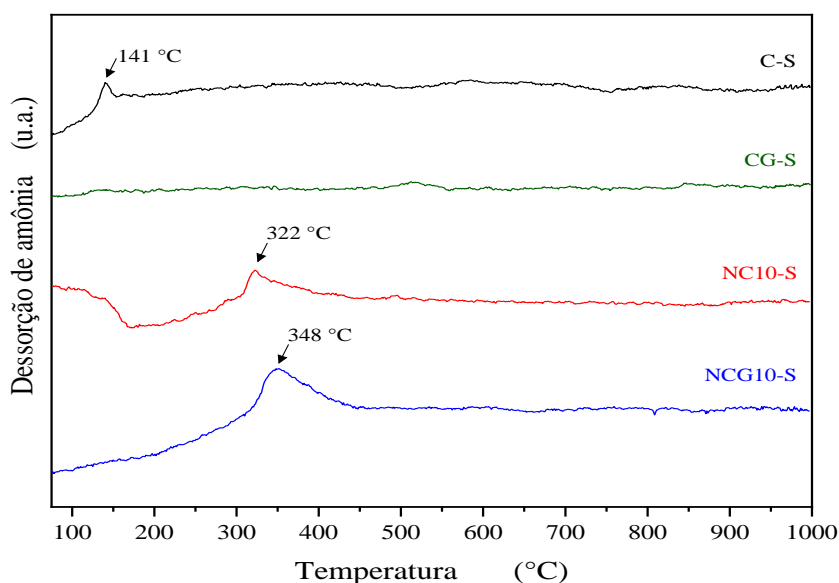
A dessorção à temperatura programada com amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) nos permite determinar a força e a concentração de sítios ácidos ativos presentes nos sólidos. As curvas de TPD-NH<sub>3</sub> dos suportes sem dopante (Amostra C), dopados com gadolínio (CG) e dos catalisadores contendo gadolínio (NCG10), preparados pelos métodos de combustão, Marcilly e sol-gel, são apresentados nas Figuras 37, 38 e 39, respectivamente.



**Figura 37:** Curvas de TPD dos suportes baseados em óxido de cério sem dopante (Amostra C-C) e dopado com gadolínio (CG-C) e dos catalisadores sem gadolínio (NC10-C) e dopados com gadolínio (NCG10-C), preparados pelo método da combustão.



**Figura 38:** Curvas de TPD dos suportes baseados em óxido de cério sem dopante (Amostra C-M) e dopado com gadolínio (CG-M) e dos catalisadores (NCG10-M), preparados pelo método de Marcilly.



**Figura 39:** Curvas de TPD dos suportes baseados em óxido de cério puro (Amostra C-S) e dopado com gadolínio (CG-S) e dos catalisadores isentos de gadolínio (NC10-S) e dopados com gadolínio (NCG10-S), preparados pelo método sol-gel.

Pode-se observar, em temperaturas inferiores a 400 °C (baixas temperaturas) presença de picos, correspondentes aos sítios ácidos fracos e moderados. Por outro lado, a região acima desse valor é conhecida como região de alta temperatura, onde se encontram os sítios ácidos fortes (MORENO, 2009).

Os perfis de TPD-NH<sub>3</sub> das amostras, independentemente do método de síntese empregado, indicam que os catalisadores apresentam acidez muito baixa, uma vez que os picos de dessorção são poucos intensos e ocorrem em baixas temperaturas (CAZULA, 2021). Apesar da semelhança dos perfis, os métodos de síntese influenciaram na acidez da superfície das amostras, resultando em diferentes quantidades de sítios ácidos, como mostram as diferentes intensidades. Essa propriedade é importante para os catalisadores de reforma seca, uma vez que os sítios ácidos fortes iriam catalisar a formação de coque, desativando o catalisador. Por outro lado, a basicidade está relacionada com a presença de defeitos estruturais, os quais são responsáveis pela formação de sítios básicos coordenadamente insaturados (anions O<sup>2-</sup>) com alta capacidade de doação de elétrons (ZECCHINA et al., 1998).

Nas células com eletrólito de óxido sólido (SOFCs), essa propriedade é importante pois íons oxigênio O<sup>2-</sup> migram do cátodo até o ânodo, onde reagem com um

combustível, gerando uma corrente elétrica no sistema. No caso do cério, esta condução iônica se dá em virtude dos efeitos das vacâncias de oxigênio existentes na estrutura cristalina do óxido de cério (MARTINS, 2007).

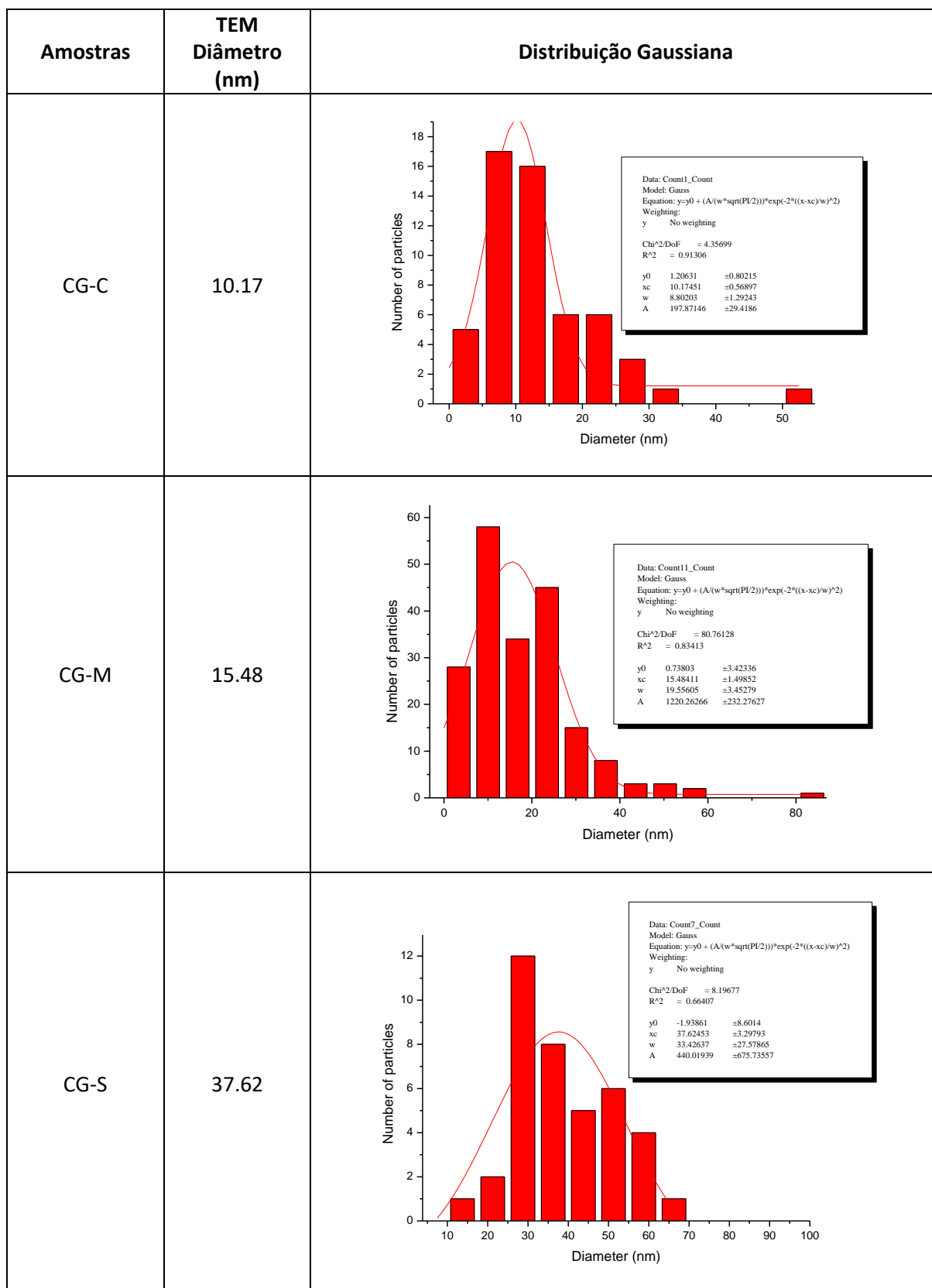
No caso das amostras dos catalisadores baseados em céria, contendo ou não gadolínio, preparadas pelo método de Marcilly, são observados picos de baixa acidez em temperaturas inferiores àquelas obtidas pelos métodos da combustão e sol-gel. Isso indica que esse método de síntese promova maior número de vacâncias de oxigênio no sólido, e conseqüentemente um eletrólito promissor para SOFCs.

#### **4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

Em geral, a diminuição do tamanho de partícula resulta no aumento da área superficial específica, e deste modo, expõe um número maior de sítios ativos. Além disso, as partículas nanométricas apresentam alta densidade de defeitos situados principalmente nos contornos dos grãos, que contribuem para a exposição de um grande número de sítios ativos para nas reações heterogêneas (Reddy e Khan, 2005). Dessa forma, os óxidos de cério nanoestruturados tem atraído muito a atenção, devido à melhora da reatividade redox e ao transporte de oxigênio, além de aumentar a dispersão dos metais nobres ou óxidos em sua superfície Su et al., (2007),.

Na Figura 40, são mostrados os histogramas de distribuição gaussiana do tamanho médio de partículas das amostras do suporte puro e dopado com gadolínio obtido por diferentes metodologias de síntese. Observa-se que as amostras obtidas pelos métodos da combustão (CG-C) e Marcilly (CG-M) apresentaram tamanho de partículas de 10,17 nm e 15,48 nm, respectivamente, que são menores que as amostras preparadas pelo método sol-gel (CG-S) que apresentam 37,62 nm.

O tamanho nanométrico menor, sugere que estes métodos de síntese favorecem a incorporação dos átomos de gadolínio na rede do óxido de cério e essa substituição gera um número maior de vacâncias no sólido, sendo estes suportes mais promissores para a impregnação do níquel e preparo dos catalisadores para utilização como eletrólitos nas SOFCs.

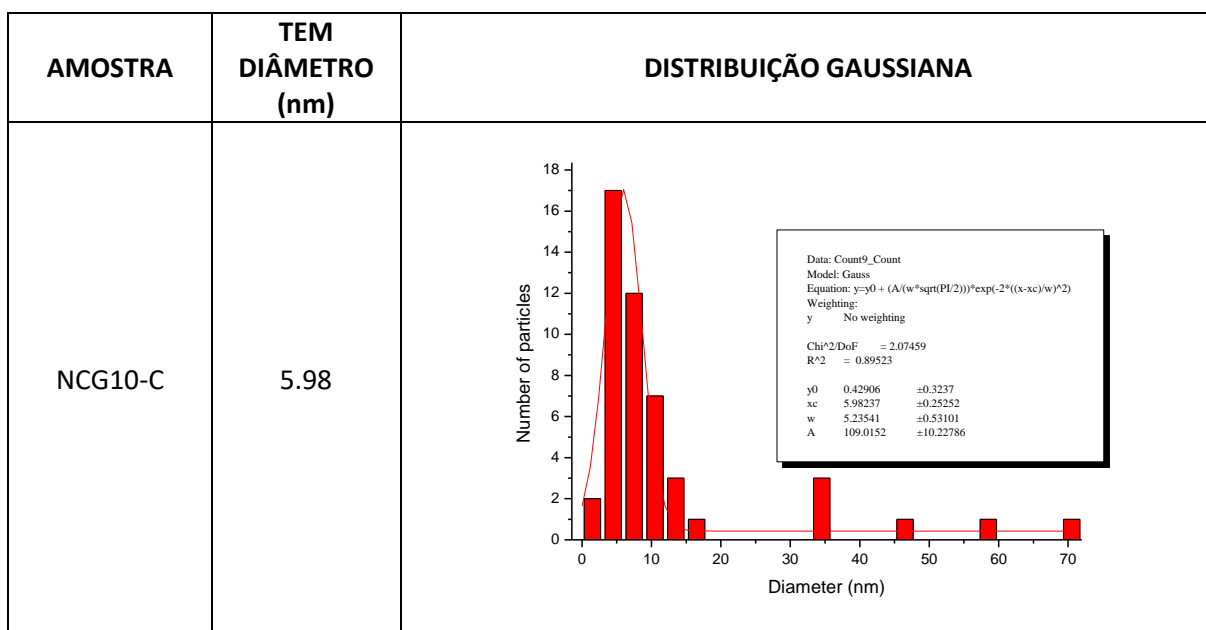


**Figura 40:** Histogramas de distribuição gaussiana do tamanho médio de partículas e diâmetro médio das partículas do óxido de cério dopado com gadolínio em escala

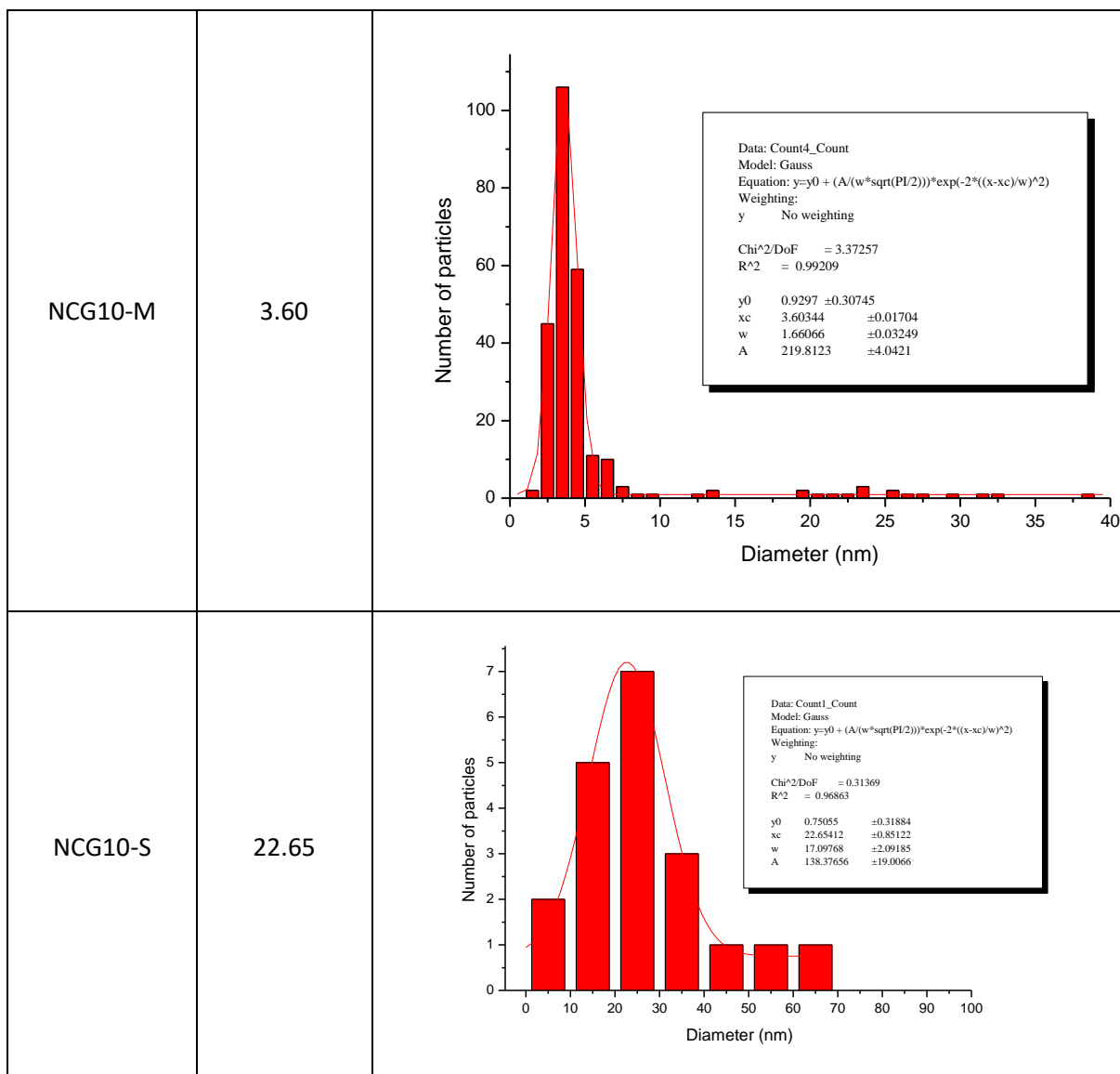
nanométrica, preparados pelos métodos da combustão (CG-C), Marcilly (CG-M) e sol-gel (CG-S).

Na Figura 41, são mostrados os histogramas de distribuição gaussiana do tamanho médio de partículas das amostras dos catalisadores dopado com gadolínio, obtidos pelos métodos da combustão (NCG-C), Marcilly (NCG-M) e sol-gel (NCG-S). Observa-se que as amostras obtidas pelos métodos da combustão (NCG-C) e Marcilly (NCG-M) apresentaram tamanho de partículas próximos, 5,98 nm e 3,60 nm, respectivamente, e bem menores que aquelas obtidas pelo método sol-gel (NCG-S) que apresentam 22,65 nm.

O catalisador obtido pelo método de Marcilly apresentou um tamanho nanométrico médio, quase que metade da amostra obtida pelo método da combustão e aproximadamente seis vezes menor que aquela obtida pelo método de sol-gel. Esses resultados indicam que o catalisador dopado com gadolínio, obtido pelo método de Marcilly seja mais promissor para o emprego como eletrólito nas SOFCs,







**Figura 41:** Histogramas de distribuição gaussiana do tamanho médio de partículas e diâmetro médio das partículas dos catalisadores dopados com gadolínio, em escala nanométrica, preparados pelo método de combustão (NCG-C), Marcilly (NCG-M) e sol-gel (NCG-S).

## 5.0 CONCLUSÕES

**5.1** Catalisadores baseados em céria ( $\text{CeO}_3$ ), contendo (ou não) gadolínio ( $\text{Ce}/\text{Gd}$  (molar)= 10) podem ser obtidos pelos métodos sol-gel, da combustão e o método de Marcilly. Independente do método de síntese empregado e da presença do dopante, forma-se a estrutura cúbica do tipo fluorita do óxido de cério, não se detectando a formação de nenhuma outra fase. Isto foi associado à similaridade dos raios iônicos das espécies  $\text{Gd}^{+3}$  (1,053 Å) e  $\text{Ce}^{+3}$  (1,143 Å), que facilita a incorporação do gadolínio na rede cristalina do óxido de cério. A adição de níquel (10% m/m), gera os catalisadores, formados por óxido de níquel suportado em óxido de cério contendo, ou não gadolínio, independentemente do método de preparação empregado. Isso indica que, pelo menos uma parte do níquel, formou uma fase segregada. As amostras obtidas pelos métodos da combustão e Marcilly levaram à formação de sólidos mais cristalinos e com partículas menores.

**5.2** Independentemente do método de síntese empregado na obtenção do óxido de cério (combustão, Marcilly ou sol-gel), observa-se que o gadolínio induz a formação de vacâncias de oxigênio, aumentando a mobilidade dos íons no sólido e facilitando o processo de redução. Nos catalisadores, esse processo também é facilitado, sendo esse efeito mais acentuado nas amostras preparadas pelos métodos de Marcilly e combustão.

**5.3.** O método de preparação afeta a redução de catalisadores de níquel suportado em óxido de cério contendo, ou não, gadolínio, em atmosfera redutora e a interação do níquel com o suporte. Apenas o método de combustão forma espécies de níquel na superfície. A redução do níquel é dificultada na ordem dos métodos: combustão<Marcilly<sol-gel, independe da presença de gadolínio, indicando um aumento da força de interação entre o metal e o suporte, na mesma ordem.

**5.4** Os íons nitrato, provenientes dos sais precursores, permanecem nos suportes, mesmo após a calcinação, indicando a oclusão dessas espécies nos sólidos. Isto indica que as etapas de lavagem e calcinação não foram suficientes para a sua remoção. A facilidade de remoção dessas espécies diminui na ordem dos métodos: Marcilly>sol-gel>combustão.

**5.5** Independentemente do método de síntese empregado, indicaram que os catalisadores apresentaram acidez fraca e moderada, uma propriedade adequada aos catalisadores de reforma seca. Os diferentes métodos de síntese influenciaram a quantidade e a força dos sítios ácidos fracos e moderados na superfície dos sólidos. O método de Marcilly conduz à formação de sítios ácidos mais fracos, em relação aos

materiais obtidos pelos outros métodos. Como a basicidade está relacionada com a presença de defeitos estruturais, e no caso do cério, se relaciona com as vacâncias de oxigênio existentes na estrutura cristalina, isso sugere que esse método de síntese, promova maior número de vacâncias de oxigênio no sólido, e conseqüentemente um eletrólito promissor para SOFCs.

**5.6** Os tamanhos médios de partículas dos catalisadores foram dependentes do método de preparação na ordem Marcilly < combustão << sol-gel. O catalisador obtido pelo método de Marcilly apresentou um tamanho nanométrico médio, de cerca de metade da amostra obtida pelo método da combustão e aproximadamente seis vezes menor que aquela obtida pelo método de sol-gel. Esses resultados sugerem que o catalisador baseado em um suporte dopado com gadolínio (10%) e impregnado com níquel (10%), obtido pelo método de Marcilly seja mais promissor para o emprego na reforma seca nas células a combustível de óxido sólido.

**5.7** Entre os três métodos de preparação estudados (Marcilly, combustão e sol-gel), o método de Marcilly é o mais promissor para obter catalisadores anódicos para células a combustível de óxido sólido. Esses materiais possuem baixos teores de nitrato, partículas menores e baixa acidez, propriedades adequadas para atuarem como catalisadores anódicos, conduzindo a reforma seca e a reação eletroquímica, em células a combustível de óxido sólido.

## 6. REFERÊNCIAS

- ACCARDO**, G., SPIRIDIGLIOZZI, L., CIOFFI, R., FERONE, C., DELL'AGLI, G., "Gadolinium-doped ceria nanopowders synthesized by urea-based homogeneous co-precipitation (UBHP)" . *Materials Chemistry and Physics*, 187 **(2016)** 149-155.
- AGRAFIOTIS**, C., STORCH, H. V., ROEB, M., SATTLER, C., "Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production - A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29 **(2014)** 656-682.
- ALVES**, H. J., BLEY JÚNIOR, C., NIKLEVICZ, R. R., FRIGO, E. P., FRIGO, M. S., COIMBRA-ARAÚJO, C. H., "Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells" *international journal of hydrogen energy*, 38 **(2013)** 5215 - 5225.
- AMADO**, R. S. et al. *Solid oxide fuel cells: materials, components and configurations*. *Química Nova*, v. 30, n. 1, **(2007)** 189–197.
- ANDRADE**, M. L.; FONSECA, L.; POMPEO, F.; NICCHIO, N.; RANGEL, M. C. Ni-Catalysts Supported on Gd-Doped Ceria for Solid Oxide Fuel Cells in Methane Steam Reforming. *Chemical Engineering and Technology*, v. 37, n. 2, p. 343–348, **2014**.
- ANJANEYA, K. C., NAYAKA, G. P., MANJANNA, J., KUMAR, V. M. A., GOVINDARAJ, G., GANESHA, K. N., "Investigation on the Sr-doped ceria  $Ce_{1-x}Sr_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0.05-0.2$ ) as an electrolyte for intermediate temperature SOFC", *Journal of Alloys and Compounds* 598 **(2014)** 33–40.
- ANURADHA**, T. V., RANGANATHAN, S., MIMANI, T., PATIL, K. C., "Combustion Synthesis of Nanostructured Barium Titanate". *Scripta Mater.* 44 **(2001)** 2237-2241.
- ARABACI**, A., FARUK, M., "Preparation and characterization of 10 mol% Gd doped CeO<sub>2</sub> (GDC) electrolyte for SOFC applications", *Ceramics International* 38 **(2012)** 6509-6515.
- ARABACI**, A., "Synthesis and characterization of Pr/Gd co-doped ceria by using the citric acid–nitrate combustion method", *Solid State Ionics* 326 **(2018)** 69 - 76.
- ARAÚJO**, G. C., S. M. Lima, J. M. Assaf, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, M. C. Rangel, "Catalytic evaluation of perovskite-type oxide  $LaNi_{1-x}Ru_xO_3$  in methane dry reforming", *Catal. Today*. 133-135 **(2008)** 129–135.
- ARAÚJO**, G. C., LIMA, S., RANGEL, M. C., LA PAROLA, V. FIERRO, J. L. G., "Characterization of precursors and reactivity of  $LaNi_{1-x}Co_xO_3$  for the partial oxidation of methane" *Catalysis Today* v. 107-108 **(2005)** 906-912.
- ATKINS**, P. and DE PAULA, J., *Physical Chemistry*, 7<sup>th</sup> Ed., Oxford University Press, Oxford, UK, **2002**.
- ATKINSON**, A., RAMOS, T., "Assessment of ceramic membrane reforming in a solid oxide fuel cell stack" *Journal of Power Sources*, 130 **(2004)** 129-135.

- BADWAL**, S. P. S., “Stability of solid oxide fuel cell components”, *Solid State Ionics*, 143 (2001), 39-46.
- BALAT**, M., BALAT, H., “Progress in biodiesel processing”, *Applied Energy*, 87 (2010) 1815-1835.
- BALAZS**, G. B., GLASS, R. S., “Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance”, *Solid State Ionics*, 76 (1995) 155-162.
- BARNETT**, S., A. Atkinson, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. McEvoy, M. Mogensen, et al., “Advanced anodes for high-temperature fuel cells”, *Nat. Mater.* 3 (2004) 17–27.
- BARREIRA**, P., “Biodigestores: energia, fertilidade e saneamento para a zona rural” – 3º edição – São Paulo: ícone, (2011) 19-20.
- BARROS** M., R.; TIAGO FILHO, G. L.; DA SILVA, T. R. “The electric energy potential of landfill biogas in Brazil”. *Energy Policy*, v. 65, (2014) 150–164.
- BAYTHOUN**, M. S. G., SALE, F. R., “Production of strontium – substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process”, *J. Mat. Sci.* 17 (1982) 2757-2769.
- BONTURI**, G. L., DIJK, M. V., “Instalação de biodigestores em pequenas propriedades rurais: análise de vantagens socioambientais”. *Revista Ciências do Ambiente*, v.8, (2012) p. 88-95.
- BRUCE**, Paula Y., *Organic chemistry*. 4ªed. Califórnia: Prentice Hall,. P.1228, 2004.
- CAJAS**, P. C., MENESESA, R. A. M., FERREIRA, J. L. de A., ARAÚJO, J. A., RODRIGUES, A. C. M., DA SILVA, C. R. M., “Influence of microstructural characteristics on ionic conductivity of ceria based ceramic solid electrolytes”, *Ceramics International*, 44 (2018) 2138–2145.
- CALVACHE-MUÑOZ**, J., PRADO, F. A., RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E., “Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation”, *Colloids and Surfaces A*, 529 (2017) 146-159.
- CAMBRIDGE**. University of Cambridge - Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS) - Fuel Cells, 2015. Disponível em: <[http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high\\_temp\\_sofc.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high_temp_sofc.php)>. Acesso em: 22 nov. 2016.
- CARAPPELLUCCI**, R., GIORDANO, L., “Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis”, *Journal of Power Sources* 469 (2020) 228391.
- CAZULA**, B. B., FONSECA, R. O., NORONHA, F. B., ALVES, H. J., “Desempenho de catalisadores Ni/Si-MCM-41 na reforma a seco do metano para geração de H<sub>2</sub>: avaliação

de TEOS e cinzas de casca de arroz como fontes de sílica no preparo do suporte catalítico”, revista matéria, v.26, n.2, **2021**.

**CELLEK**, M. S., PINARBASI, A., “Investigations on performance and emission characteristics of an industrial low swirl burner while burning natural gas, methane, hydrogen-enriched natural gas and hydrogen as fuels”, International Journal of hydrogen energy, 43 (**2018**) 1194-1207.

**CERES POWER**, Energy Lancaster study next-gen SOFC materials. Fuel Cells Bulletin, n. 10, (**2014**) 10.

**CHAN**, S., TIAN, C., “Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO<sub>2</sub> doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”. Solid State Ionics, v. 134, (**2000**), 89–102.

**CHAUDHARY**, M. L., et al., “Promotional effect of addition of ceria over yttria – zircônia supported Ni based catalyst system for hydrogen production through dry reforming of methane”, International Journal of hydrogen energy, 47 (**2022**) 20838-20850.

**CHAYAKUL**, K.; SRITHANRATANA, T.; HENGRASMEE, S. “Catalytic activities of Re - Ni/CeO<sub>2</sub> bimetallic catalysts for water gas shift reaction”. Catalysis Today, v. 175, n. 1, **2011**, p.420–429.

**CHEN**, J., YAO, C., ZHAO, Y., JIA, P., “Synthesis gas production from dry reforming of methane over Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> – supported Ru catalysts” International Journal of Hydrogen Energy 35 (**2010**) 1630-1642.

**CHIANG**, Y. M., LAVIK, E. B., BLOM, D. A., “Defect thermodynamics and electrical properties of nano crystalline oxides: pure and doped CeO<sub>2</sub>” Nanostructured Materials 9 (**1997**) 633-642.

**CHIODO**, V., F. Urbani, a. Galvagno, N. Mondello, S. Freni, Analysis of biogas reforming process for molten carbonate fuel cells, J. Power Sources. 206 (**2012**) 215–221.

**COOK**, B. “Introduction to fuel cells and hydrogen technology”. Engineering Science and Education Journal, n. 6, (**2003**), 205 – 216.

**CORBO**, P., MIGLIARDINI, F., “Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts” International Journal of Hydrogen Energy 32 (**2007**) 55-66.

**COURTY**, P., MARCILLY, C., DELMON, B., SUGIER, A., FR Patent n° 1.604.707, **1968**.

**COURTY**, P., MARCILLY, C., DELMON, B., “Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxide Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors”, Journal of American Ceramic Society, 53 (**1970**) 56-57.

**DA SILVA**, D. F., GERALDES, A. N., CARDOSO, E. Z., TUSI, M. M., LINARDI, M., SPINACÉ, E. V., OLIVEIRA NETO, A., “Preparation of PtAu/C and PtAuBi/C Eletrocatalysts

Using Electron Beam Irradiation for Methanol and Ethanol Electro-Oxidation in Alkaline Medium”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 3594-3606.

**DE SÁ**, L. R. V., CAMMAROTA, M. G., FERREIRA-LEITÃO, V. S., “Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia – Aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais”, *Química Nova*, vol. 37, N°5, (2014) 857-867.

**DING**, Y., ZHANG, T., GE, Z., LI, P., SHEN, Y., “High-efficiency steam reforming of methanol on the surface of a recyclable NiO/NaF catalyst for hydrogen production”. *Composites Part B*, 243 (2022) 110113.

**DINNEBIER**, R. E.; BILLINGE, S. J. L. *Powder Diffraction: Theory and Practice*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008.

**DIKMEN**, S., SHUK, P., GREENBLATT, M., GOCMEZ, H. “Hydrothermal synthesis and properties of  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2.5}$  solid solutions”, *Solid State Sciences*, 4, (2002), 585-590.

**DOMINGUES**, S., PEREIRA, T. J., FLORENTINO, A. O., CAVALHEIRO, A. A., SAEKI, M. J., “Caracterização estrutural da cerâmica  $Ti_x(Sm_{0.2}Ce_{0.8})_{1-x}O_{2.5}$  pelo método de Rietveld”. *Cerâmica* 53 (2007) 205-211.

**DUNN**, B., CHU, C., “Preparation of high –  $T_c$  superconducting oxides by the amorphous citrate process”, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) C-375.

**DURÁN**, P., TARTAJ, J., MOURE, C., “Sintering behaviour of  $Y_2O_3$  powders prepared by the polymer complex solution method”, *Ceramics International* 28 (2002) 791-803.

**DURÁN**, C. J., “Geometrical relationship between elemental composition and molecular size in carbonaceous materials”, *Applied Surface Science* 252 (2006) 6097–6101.

**EBELMAN**, M., *Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers*. *Annales de Chimie et de Physique*, 16, 129-166, 1846.

**ERIKSSON**, S., NILSSON, M., BOUTONNET, M., “Partial oxidation of methane over rhodium catalysts for power generation applications”, *Catalysis Today*, v. 100, (2004) pp. 447-451.

**ESWARAMOORTHY**, I., DALAI, A. K., “A comparative study on the performance of mesoporous SBA-15 supported Pd-Zn catalysts in partial oxidation and steam reforming of methanol for hydrogen production” *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2580-2590.

**FARAHMANDJOU**, M., ZARINKAMAR, M., FIROOZABADI, T. P., “Synthesis of Cerium Oxide ( $CeO_2$ ) nanoparticles using simple CO-precipitation method”, *Revista Mexicana de Física* 62 (2016) 496–499.

**FARRAUTO**, R. J., BARTHOLOMEW, C. H., “Fundamentals of industrial catalytic processes”, Wiley-AIChE, 2011.

**FERNANDES**, M. T. C., KAWACHI, E. Y., “Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão” *Quim. Nova*, Vol. 33. N°6, **(2010)** 1242-1246.

**FIORINI**, E. D. J. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR*. Universidade Estadual de Campinas, p. 44, **2000**.

**FLORIO**, D. Z., FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S., MUCCILLO, R., “Materiais cerâmicos para células a combustível”. *Cerâmica*, v. 50 **(2004)** 275–290.

**GALLUCCI**, F., SINTANNALAND, M., V., KUIPERS, J. A. M., “Theoretical comparison of packed and fluidized bed membrane reactors for methane reforming” *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 **(2010)** 7142-7150.

**GONÇALVES**, R. F., CASTRO, D. A., SANTOS, M. R. C., FIGUEIREDO, A. T., BARRADO, C. M., LEITE, E. R., GODINHO Jr., M., “Estudo do crescimento de nanofitas de céria dopada com gadolínio por sistema de aquecimento por micro-ondas”, *Cerâmica* 59 **(2013)** 426-430.

**GOPAL**, B., RAO, G. R., SAHU, H. R., “Surface and catalytic properties of Cu-Ce-O composite oxides prepared by combustion method”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 220 **(2003)** 261-269.

**GRAHAM**, T., *On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances*. *Journal of the Chemical Society*, 17, 318-327, **1864**.

**GUPTA**, R. B. *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*. CRC Press, **2008**.

**HERLE**, V. et al., “Oxalate coprecipitation on doped ceria power for tape casting” *Ceramic International*. 24: **(1998)**, 229.

**HIRATSUKA**, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., “O processo sol-gel: uma visão físico-química”. *Química Nova*, 18, **(1995)** 171-180.

**HOAR**, T. P., SCHULMAN, J. H., “Transparent Water-in-oil dispersions: the oleopathic hydromicelle”. *Nature*, v. 152, **(1943)**, p. 102-105.

**HORNÉS**, A. et al. Catalytic and redox properties of bimetallic Cu–Ni systems combined with CeO<sub>2</sub> or Gd-doped CeO<sub>2</sub> for methane oxidation and decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 111-112, **2012**, p. 96–105.

**ILER**, R. K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **(1979)**, p.365.

**ISMAIL**, K. A. R., F. A. M. Lino, Analysis of the potential of municipal solid waste in Brazil. *Environmental Development*, v. 4, **(2012)**, p. 105–113.

**JAIN**, S. R., ADIGA, K., “A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture”. *Combustion and Flame*. 40 **(1981)** 71-79.



**JI, Y., LIU, J., HE, T., WANG, J., SU, W.,** "The effect of Pr co-dopant on the performance of solid oxide fuel cells with Sm-doped ceria electrolyte" *Journal of Alloys and Compounds*, 389 (2005) 317-322.

**JONES, A.; MCNICOL, B.** Temperature - programmed reduction for solid materials characterization. New York: Marcell Dekker, 1986.

**KAKIHANA, M.,** Invited Review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of sol-gel science and technology*, 6, (1996), 7-55.

**KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M.** "Synthesis and characteristic of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 72, (1999), 1427-1443.

**KAMBOLIS, A. et al.** Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 377, n. 1-2, 2010, p. 16–26.

**KARGI, F., EKER, S.,** "Hydrogen gas production from electrohydrolysis of industrial wastewater organics by using photovoltaic cells (PVC)", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 12761-12766.

**KHAKPOUR, Z. et al.** Synthesis of nanosized gadolinium doped ceria solid solution by high energy ball milling. *Powder Technology*, v. 214, n. 1, 2011, p. 117–121.

**KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E.,** X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 2.ed, New York, N.Y.: Wiley Interscience, 1974.

**KUHN, J., KESLER, O.,** "Carbon deposition thresholds on nickel-based solid oxide fuel cell anodes I. Fuel utilization" *Journal of Power Sources*, 277 (2015) 443-454.

**KUTZ, M.** Environmentally Conscious Alternative Energy Production. John Wiley & Sons, 2007.

**LOBINSKI, R., MARCZENKO, Z.,** "Recent Advances in Ultraviolet-Visible Spectrophotometry. Recent Advances in Ultraviolet-Visible Spectrophotometry". *Crit. Rev. Anal. Chem.* 23, p.55, 1992.

**LÓPEZ-QUINTELA, M. A., TOJO, C., BLANCO, M. C., GARCÍA RIO, L., LEIS, J.R.,** "Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, volume 9 (2004) 264-278.

**LEE, T-H., KAWANMRA, A. I.,INOUEA, A., CHO, S-S., MASUMOTOA, T.,** "Mechanical properties of rapidly solidified Al-Si-Ni-Ce P/M alloys". *Scripta Materialia*, Vol. 36, No. 4, pp. 475-180, (1997).

**LEE, D., NAMJIM, K. BYONG-HO, K.,** "Effect of co-dopant addition on properties of gadolinia-doped ceria eletrolyte". *Journal of Power Sources* 90 (2000) 139-143.

**LEE**, K., **KANG**, J., **JIN**, S., **LEE**, S., **BAE**, J., "A novel sol-gel coating method for fabricating dense layers on porous surfaces particularly for metal-supported SOFC electrolyte" *International Journal of hydrogen energy* 42 (2017) 6220-6230.

**LI**, D. X., **THOMSON**, W. J., "Kinetic mechanisms for the mullite formation from sol-gel precursors". *Journal of Materials. Research*, 5, (1990) 1963-1969.

**LI**, L., **SHI**, L. Y., **CAO**, S. M., **ZHANG**, Y., **WANG**, Y., "LiNO<sub>3</sub> molten salt assisted synthesis of spherical nano-sized YSZ powders in a reverse microemulsion system". *Mater. Lett.* 62 (2008) 1909-1912.

**LIMA**, P. T., **BERTRAN**, C., A., "Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mullita e cordierita". *Química Nova*, 21, (1998), 608-613.

**LIN**, J., **ZHANG**, L., **YU**, J. C. "Direct sonochemical of high-surface-area nanoporous ceria and ceri-zirconia solid solution" *J. Colloide and Interface Science*, 260, (2003), 240-243.

**LINARDI**, M., "Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível", São Paulo: Artliber Editora, 2010, p. 91-92.

**LISBOA**, J. D. S. et al. Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts. *Catalysis Today*, v. 101, n. 1, 2005, p. 15–21, mar.

**LIU**, S., **TAKAHASHI**, K., **AYABE**, M., "Hydrogen production by oxidative methanol reforming on Pd/ZnO catalyst: effects of Pd loading" *Catalysis Today* 87 (2003) 247-253.

**LIU**, R-H., **MA**, W-H., **WANG**, H., **YANG**, B., **DAI**, Y., "Preparation and properties of Ce<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>O<sub>1,8</sub> anode material by glycine-nitrate process" *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17 (2007) 874-879.

**MANRÍQUEZ**, M. E., **LÓPEZ**, T., **GOMEZ**, R., **PICQUART**, M., **HERNÁNDEZ-CORTEZ**, J. G., "Sol-gel silica modified with phosphate and sulfate ions", *Journal of Non-Crystalline Solids* 345&346 (2004) 643–646.

**MARTINELLI**, D. M. H. Síntese de catalisadores do tipo LaNi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> como precursores catalíticos para reação oxidação parcial do metano. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

**MARTINS**, T. S., **HEWER**, T. L. R., **FREIRE**, R. S., "Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais". *Quim. Nova*, Vol. 30, N°8, (2007), 2001-2006.

**MARVULLE**, V., R. S. **CAPAZ**, Review: Arte da tecnologia do Hidrogênio. In: Encontro de energia no meio rural, 6, (2006), campinas.

**MASUI**, T., **HIRAI**, H., **IMANAKA**, N., **ADACHI**, G., "Synthesis of cerium oxide nanoparticles by hydrothermal crystallization with citric acid", *Journal of Materials Science Letters* 21 (2002) 489-491.

**MOELLER**, T., *The Chemistry of the Lanthanides*. Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975, vol.26.

- MOKRUSHIN**, A. S., SIMONENKO, E. P., SIMONENKO, N. P., BUKUNOV, K. A., SEVASTYANOV, V. G., KUZNETSOV, N. T., "Gas-sensing properties of nanostructured  $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$  thin films obtained by the sol-gel method" *Journal of Alloys and Compounds* 773 (2019) 1023-1032.
- MORENO**, E. L.; RAJAGOPAL, K.; Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Química Nova*, Vol. 32, Número 2, 2009.
- MORI**, M. LIU, Y., HASHIMOTO, S., NISHINO, H., TAKEI, K., "Fabrication and characterization of a co-fired  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathode-supported  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  thin-film for IT-SOFCs", *Journal of Power Sources* 164 (2007) 56–64.
- MOURA**, J. S., SOUZA, M. O. G., RANGEL, M. C., "Efeito da Adição de Magnésio nas Propriedades Texturais de Catalisadores à Base de Níquel e Óxido de Lantânio", *Revista Matéria*, v. 12, n. 1, 2007, pp. 29 – 38.
- MUCCILLO**, E. N. S., REY, J. F. Q., "Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-ítria" *Cerâmica*, 48 (307) (2002) 157-162.
- MUCCILO**, E. N. S., YANG, J. D., ROCHA, R. A., MUCCILLO, R., "Caracterização de Céria-Gadolínia e Céria-Gadolínia-Manganês sintetizados pelo método de complexação de cátions", 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat. Campos do Jordão, SP, Brasil (2010) 2349-2356.
- MURADOV**, N., F. Smith, A. T-Raissi, "Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases", *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 2023–2035.
- MURPHY**, D.M., A.E. Richards, A. Colclasure, W. a. Rosensteel, N.P. Sullivan, Biogas fuel reforming for solid oxide fuel cells, *J. Renew. Sustain. Energy*. 4 (2012) 023-106.
- NESHEVA**, D., DZHURKOV, V., STAMBOLOVA, I., BLASKOV, V., SHIPOCHKA, M., "Surface modification and chemical sensitivity of sol gel deposited nanocrystalline ZnO films", 209 (2018) 165-171.
- NICCHIO**, N., ANDRADE, M. L.; FONSECA, L.; POMPEO, F.; RANGEL, M. C. Ni-Catalysts Supported on Gd-Doped Ceria for Solid Oxide Fuel Cells in Methane Steam Reforming. *Chemical Engineering and Technology*, v. 37, n. 2, 2014 p. 343–348.
- OGUNGBEMI**, E., IJAODOLA, O., KHATIB, F. N., WILBERFORCE, T., HASSAN, Z., THOMPSON, J., RAMADAN, M., OLABI, A. G., "Fuel cell membranes – Pros and Cons" *Energy* 172 (2019) 155-172.
- OLIVEIRA**, A. G., SCARPA, M. V., CORREA, M. A., CERA, L. F., FORMARIZ, T. P., "Microemulsões: Estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos". *Química Nova*, Vol. 27, N° 1, (2004) 131-138.
- PAPURELLO**, D., LANZINI, A., TOGNANA, L., SILVESTRI, S., "Waste to ener

gy: Exploitation of biogas from organic waste in a 500 W<sub>el</sub> solid oxide fuel cell (SOFC) stack”, Energy (2015) 1-14.

**PECCHI**, G., **MORALES**, R., **DELGADO**, E. J., **JIMENEZ**, R., **FRAGA**, M., “Catalytic combustion of soot on Ce-doped lanthanum cobaltites”, J. Chil. Chem. Soc., 59, N°4, (2014) 2725-2730.

**PINTON**, N., **VIDAL**, M. V., **SIGNORETTO**, M., **MARTÍNEZ-ARIAS**, A., **CORTÉS CORBERÁN**, V., “Ethanol steam reforming on nanostructured catalysts of Ni, Co and CeO<sub>2</sub>: Influence of synthesis method on activity, deactivation and regenerability”, Catalysis Today 296 (2017) 135-143.

**PONNAR**, M., **SATHYA**, M., **PUSHPANATHAN**, K., “Enhanced UV emission and supercapacitor behavior of Zn doped CeO<sub>2</sub> quantum dots”, Chemical Physics Letters 761 (2020) 138087.

**POPA**, M., **FRANTTI**, J., **KAKIHANA**, M., “Characterization of LaMeO<sub>3</sub> (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method”. Solid State Ionics, 135 (2002) 154-155.

**PORTELA**, F., **GAMAB**, L., **OLIVEIRA L.**, **COSTA A. C.**, “Influence of the addition of Cu on the Synthesis and Powders Characteristics of Ni<sub>0.5-x</sub>Cu<sub>x</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrites. Petec (2003).

**PRASAD**, D.H., **H.-Y. JUNG**, **H.-G. JUNG**, **B.-K. KIM**, **H.-W. LEE**, **J.-H. LEE**, “Single step synthesis of nano-sized NiO–Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> composite powders by glycine nitrate process, Mater. Lett. 62 (2010) 587–590.

**PRATT**, K. C., **ANDERSON**, J. R., Introduction to characterization and testing of catalysts. Australia: Academic Press Australia, (1985).

**PREKAJSKI**, M., **FRUTH**, V., **ANDRONESCU**, C., **TRANDAFILOVIC**, L. V., **PANTIC**, J., **KREMENOVIC**, A., **MATOVIC**, B., “Thermal stability of Ce<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x = 0.1–0.5) solid solution”, Journal of Alloys and Compounds 578 (2013) 26–31.

**PUROHIT**, R. et al. “Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion”. Materials Research Bulletin, 36, n.15, (2001) 2711-2721.

**QUERINO**, P. S., **BISPO**, J. R. C., **RANGEL**, M. C., “The effect of cerium on the properties of Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the WGS”, Catalysis Today 107–108 (2005) 920–925.

**RANGEL**, et al., “Effect of aluminum content on the properties of lanthana - supported nickel catalysts to WGS”, Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 167, 2007, Pages 493-498.

**REDDY**, B. M., **KHAN**, A., “Raman and X-ray photoelectron spectroscopy study of CeO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts”, Langmuir, v. 19, p. 3025-3030, 2005.

**REZAEI**, M., ALAVI, S. M., SAHEBDELFAH, S., YAN, Z.F., "Effects of CO<sub>2</sub> content on the activity and stability of nickel catalyst supported on mesoporous nanocrystalline zircônia". *Journal of Natural Gas Chemistry*, 17 (2008) 278-282.

**RINGUEDÉ**, A., LABRINCHA, J. R., FRADE, J. R., "A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes". *Solid State Ionics*, 141-142 (2001) 549-557.

**ROY**, D. M., ROY, R., An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. *American Mineral*. 39, (1954) 957-975.

**SAADABADI**, S. A., THATTAI, A. T., FAN, L., LINDEBOOM, R. E. F., SPANJERS, H., ARAVIND, P. V., "Solid oxide fuel cells fuelled with biogas: Potential and constraints" *Renewable Energy*, 134 (2019) 194-214.

**SAADABADI**, S. A., LINDEN, N. V., HEINSBROEK, A., ARAVIND, P. V., "A solid oxide fuel cell fuelled by methane recovered from groundwater", *Journal of Cleaner Production*, 291 (2021) 125877.

**SALA**, O.; *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2nd ed., Editora Unesp: São Paulo, 2008.

**SANTOS**, A. R., MENEZES, D. B., ELLENA, J., ANDRADE, M. B., "Aplicação da espectroscopia raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção", *Química Nova*, Vol. 42, No. 5 (2019) 489-496.

**SCHMAL**, M. *Catálise Heterogênea*. 1st ed. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2011.

**ŠEPANOVI**, M. et al. Size effect of Raman scattering on CeO<sub>2</sub> nanocrystal by hydrothermal method methods. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017.

**SHAIKH**, S. P. S., MUCHTAR, A., SOMALU, M. R., "A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51 (2015) 1–8.

**SHAN**, W., LUO, M., YING, P., SHEN, W., LI, C., "Reduction property and catalytic activity of Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> mixed oxide catalysts for CH<sub>4</sub> oxidation", *Applied Catalysis A: General* 246 (2003) 1–9.

**SHI**, Q.; LIU, C.; CHEN, W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> catalyst at low temperature. *Journal of Rare Earths*, v. 27, n. 6, p. 948–954, 2009.

**SILVA**, C. L. S., MARCHETTI, S. G., JÚNIOR, A. C. F., SILVA, T. F., ASSAF, J. M., RANGEL, M. C., Effect of gadolinium on the catalytic properties of iron oxides for WGS. *Catalysis Today*, 213 (2014) 127 – 134.

**SIMEONIDIS**, K., **MOURDIKLOUDIS**, S., **MOULLA**, M., "Controlled synthesis and phase characterization of Fe-based nanoparticles obtained by thermal decomposition". *J. Magn. Mater.* 316 (2007).

**SINGHAL**, S., "Advances in solid oxide fuel cell technology", *Solid State Ionics*. 135 (2000) 305–313.

**SOUZA**, M. M. V. M., *Tecnologia do Hidrogênio*. Editora Synergia, Rio de Janeiro-RJ, 2009.

**SREEJA**, V., **JOY**, P. A., "Microwave-hydrothermal synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their magnetic properties". *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1570.

**STEELE**, B. C. H., "Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness?", *Solid State Ionics* 134 (2000) 3–20.

**STEELE**, B. C. H., "Appraisal of Ce<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>2-y/2</sub> electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C", *Solid State Ion.* 129 (2001) 95-110.

**SU**, et al., "Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over ultra-dispersed diamond and onion-like carbon; *Carbon*, 2007, 45, 2145.

**TADOKORO**, S. K., **MUCCILLO**, E. N. S., "Influence of the precursor purity and the precipitating agent on impedance spectroscopy of CeO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics", *Journal of Alloys and Compounds* 374 (2004) 190-193.

**TARÔCO**, H. A., **ANDRADE**, S. T. P., **BRANT**, M. C., **DOMINGUES**, R. Z., **MATENCIO**, T., "Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PACOS)", *Quim. Nova*, vol. 32, N°5, (2009) 1297-1305.

**THIM**, G. P., **BERTRAN**, P. T. L., "Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita" *Química Nova*, 21(5) (1998) 608-613.

**TREJO-GARCÍA**, P., et al., "Luminescent properties of titania doped with nanoparticles of gadolinium oxide and europium", *Ceramics International* 46 (2020) 26326–26334.

**TROVARELLI**, A., **BOARO**, M., **ROCCHINI**, E., **LEITENBURG**, C., **DOLCETTI**, G., "Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts", *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324 (2001) 584-591.

**TSUZUKI**, T., **McCORMICK**, P. G., "ZnO nanoparticles synthesised by mechanochemical processing" *Scripta Materialia*, 44 (2001) 1731-1734.

**VAN HERLE**, J., **Y. Membrez**, O. **Bucheli**. Biogas as a fuel source for SOFC co-generators, *Journal of Power Sources*. V. 127 (2004) 300-312.

**VIANA**, M. B., **TAVARES**, W. M. L., **RIBEIRO**, P. C., "Sustentabilidade e as principais fontes de energia", *Cadernos de graduação*. (2015) Vol. 3, n.3, 65-72.

**WACHS**, I. E., **KIM**, D. S., **TATIBOUET**, J. M., "Surface Structure and Reactivity of CrO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts", *Journal of Catalysis*, 136 (1992) 209-221.

*JOURNAL OF CATALYSIS* 136, 209--221 (1992)

**WANG**, Y., MORI, T., LI, J. G., IKEGAMI, T., “Low-temperature synthesis of praseodymium-doped ceria nanopowders” *J. Am. Soc.* 85 (2002) 3105-3107.

**WANG**, Z., CHENG, M., DONG, Y., ZHANG, M., ZHANG, H., “Investigation of LSM<sub>1.1</sub>–ScSZ composite cathodes for anode-supported solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2555 – 2561.

**WANG**, Y., CHEN, K. S., MISHLER, J., CHO, S. C., ADROHER, X. C., “A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research”, *Applied Energy* 88 (2011) 981-1007.

**WANG**, C., LIAO, M., , JIANG, Z., LIANG, B., WENG, J., SONG, Q., ZHAO, M., CHEN, Y., LEI, L., “Sorption-enhanced propane partial oxidation hydrogen production for solid oxide fuel cell (SOFC) applications”, *Energy* 247 (2019) 123463.

**WENDT**, H., M. Götz, M. Linardi, “Tecnologia de células a combustível”, *Quim. Nova.* 23 (2000) 538–546.

**WEREKO-BROBBY**, C. Y., **HAGEN**, E. B., “Biomass Conversion and Technology”. UNESCO. Energy Engineering Series, John Wiley and Sons: New York, NY. (2000) 99-115.

**WINTER**, M.; **BRODD**, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*, v. 104, n. 10, (2004), 4245–4270.

**YAMAMOTO**, O. *Electrochim. Acta* 45, (2000), 2423-2435.

**YOON**, S. J., CHOI, Y-C., LEE, J-G., “Hydrogen production from biomass tar by catalytic steam reforming” *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 42-47.

**YUGAMI**, H., Nakajima A., Ishigame M. “Local structure in superionic conductor Y<sup>3+</sup> doped ceria studied using site-selective spectroscopy”. *Physical Review B*, 44: 10, (1991).

**XIA**, C., LIU, M., “Low-temperature SOFCs based on Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> fabricated by dry pressing”, *Solid State Ionics*, 144 (2001) 249-255.

**ZECCHINA**, A., et al., 1998, "Surface acidity and basicity: General concepts", *Catalysis Today*, v. 41, n. 1-3, p.169-177.

ZHA, S. W., XIA, C. R., GY, M., “Effect of Gd(Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxid fuel cells” *J. Power Sources*, 115 (2003) 44-48.

**ZHANG**, W. Z., QIAO, X. L., CHEN, J. G., CHEN, Q. Y., “Self-assembly and controlled synthesis of silver nanoparticles in SDS quaternary microemulsion”. *Mater. Lett.* 62 (2008) 168-1692.

**ZHANG**, F., ZHAO, P., NIU, M., MADDY, J., “The survey of key technologies in hydrogen energy storage”, *International journal of hydrogen energy.* 41 (2016) 14535-14552.

**ZHU, G. B., GUO, Y. M., SUN, J., WANG, S. T., WANG, J., TONG, L., WANG, C. C.,**  
“Dielectric behavior of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,1$ ) ceramics prepared by sol-gel method”  
Journal of Alloys and Compounds 785 (2019) 590-597.