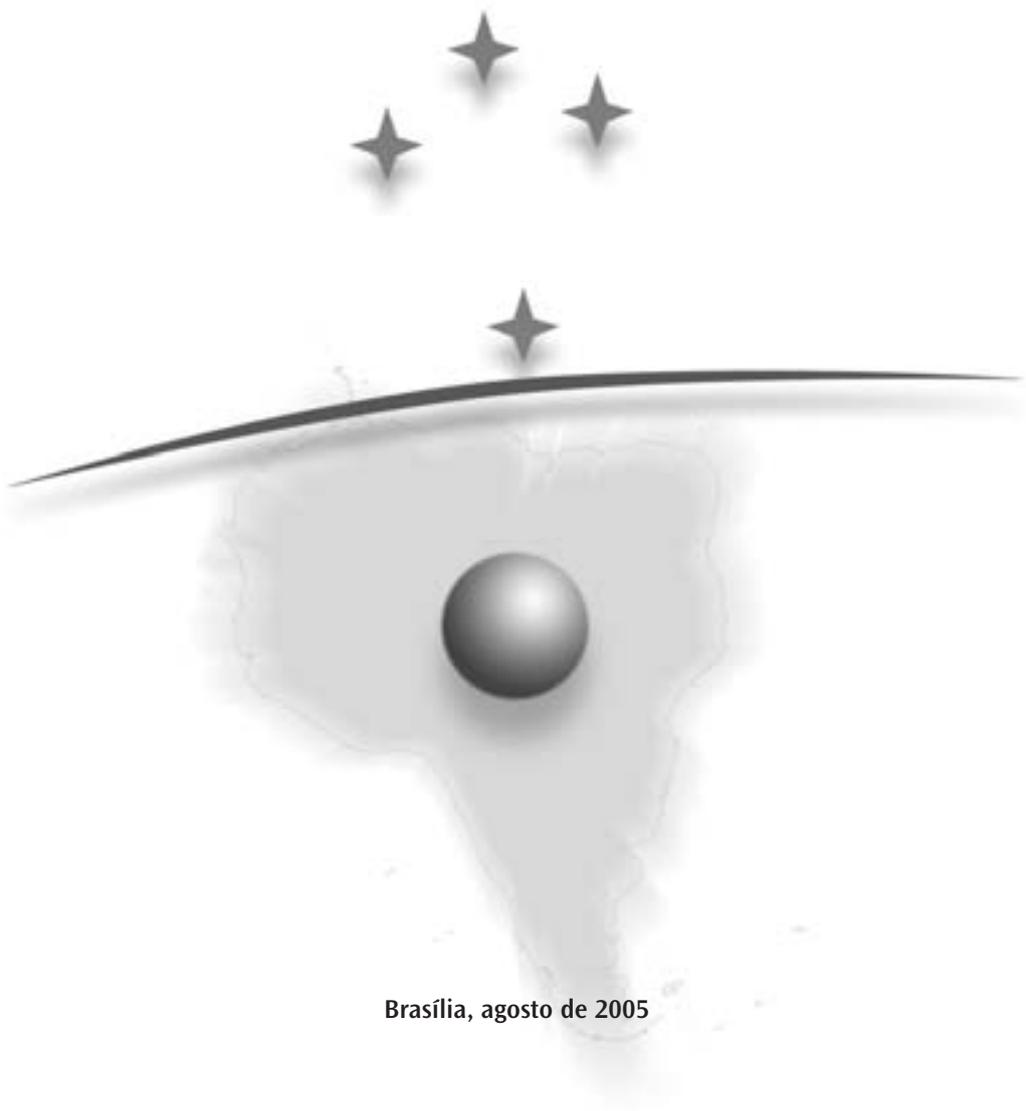


ENERGIA PARA O MERCOSUL:

Edição 2004 do *Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia*



Brasília, agosto de 2005

Os autores são responsáveis pela escolha e apresentação dos fatos contidos neste livro, bem como pelas opiniões nele expressas, que não são necessariamente as da UNESCO, nem comprometem a Organização. As indicações de nomes e a apresentação do material ao longo deste livro não implicam a manifestação de qualquer opinião por parte da UNESCO a respeito da condição jurídica de qualquer país, território, cidade, região ou de suas autoridades, nem tampouco a delimitação de suas fronteiras ou limites.

ENERGIA PARA O MERCOSUL:

Edição 2004 do *Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia*



RECyT

Ministério da
Ciência e Tecnologia



edições UNESCO

Conselho Editorial da UNESCO no Brasil

Jorge Werthein
Cecilia Braslavsky
Juan Carlos Tedesco
Adama Ouane
Célio da Cunha

Comitê para a Área de Ciência e Meio Ambiente

Ary Mergulhão
Bernardo Brummer
Celso Schenkel

Revisão: Reinaldo Lima Reis e Miguel Ángel Tumbarell
Assistente Editorial: Larissa Vieira Leite
Diagramação: Paulo Selveira
Projeto Gráfico: Edson Fogaça

© UNESCO, 2005

Energia para o Mercosul: edição 2004 do Prêmio MERCOSUL de
Ciência e Tecnologia – 2004. – Brasília:
UNESCO, RECYT, MCT, 2005.
p. 124

BR/2005/PI/H/17

1. Energia 2. Mercosul 3. Prêmios 4. Desenvolvimento Científico
I. UNESCO II. Brasil. Ministério da Ciência e Tecnologia

CDD 530



Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
Representação no Brasil

SAS, Quadra 5, Bloco H, Lote 6, Ed. CNPq/IBICT/UNESCO, 9º andar
70070-914 - Brasília - DF - Brasil
Tel.: (55 61) 2106-3500
Fax: (55 61) 3322-4261
E-mail: grupoeditorial@unesco.org.br

SUMÁRIO

Agradecimentos	7
Apresentação	9
Abstract	11
Contribuições do laboratório de materiais e combustíveis da Universidade de Brasília no desenvolvimento de processos para obtenção de combustíveis alternativos a partir de óleos vegetais <i>Paulo Anselmo Ziani Suarez</i>	13
Celdas de combustible de óxido sólido para la generación de energía eléctrica operables en mezclas metano-aire <i>Noemí Elizabeth Walsøe de Reca</i>	41
Elementos para uma nova agenda de pesquisas de integração energética no Mercosul: o caso da indústria de gás natural <i>Jose Augusto Gaspar Ruas</i>	79
Sistema e processo de soldagem vencendo a erosão das turbinas hidráulicas de grande porte <i>Jair Carlos Dutra</i>	101
Nota sobre os autores	115

AGRADECIMENTOS

À Comissão de Avaliação dos Trabalhos concorrentes ao Prêmio que esteve reunida no Escritório da UNESCO, em Brasília, no período de 02 a 06 de maio de 2005 para analisar e selecionar os trabalhos premiados em ambas categorias. A Comissão foi constituída por um especialista de cada país membro do MERCOSUL: Sr. Aldo Fabris, Representante da Argentina, Sr. Henrique José Ternes Neto, Representante do Brasil, Sr. Alejandro Jorge Peruzzi, Representante do Paraguai, e o Sr. Daniel Schenzer, Representante do Uruguai.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram com informações necessárias para a realização desse Prêmio.

APRESENTAÇÃO

O objetivo da constituição do Mercado Comum do Sul – Mercosul vai além da redução de barreiras para o aquecimento da dinâmica da economia entre os países participantes. Na verdade, trata-se de um movimento visando à integração de povos que buscam o incremento de seu desenvolvimento por meio da cooperação e do crescimento conjunto e sustentável da região.

A opção feita por esses países para a criação do Mercosul deve, portanto, ensejar o compartilhamento de sua cultura, costumes, valores e objetivos, investindo na harmonia do convívio dos povos e na construção de uma política de desenvolvimento econômico e social capaz de promover a melhoria da qualidade de vida de suas populações.

O investimento em ciência e tecnologia é um dos pilares centrais para a promoção do desenvolvimento. Uma política efetiva de desenvolvimento científico e tecnológico impulsiona o crescimento econômico, possibilita o desenvolvimento e a inclusão social e insere o país no cenário internacional com equilíbrio, igualdade e capacidade de competir nos mercados.

Nesse contexto, o Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia tem o objetivo de fomentar a cooperação técnico-científica entre os países participantes por intermédio do reconhecimento do trabalho de jovens pesquisadores e equipes de pesquisa que representem contribuição direta ao desenvolvimento científico e tecnológico da região. Deseja-se dar a oportunidade para que pesquisadores e instituições de ensino e pesquisa dos diversos países possam mostrar o seu trabalho e oferecer subsídios para o desenvolvimento da região.

A edição 2004 do Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia foi direcionada ao tema energia. Este é um fator fundamental de infraestrutura necessário para viabilizar o desenvolvimento da região. A matriz energética utilizada pelos países tem influência direta no

modelo de desenvolvimento, visando a convergência econômica para a formação de um mercado regional forte e solidamente constituído.

O Prêmio serve como estímulo para o desenvolvimento de pesquisas de interesse dos países do Mercosul, propicia oportunidades de cooperação técnico-científica entre instituições de ensino e pesquisa e direciona a inteligência instalada e os trabalhos para problemas e necessidades específicas vividas pelos integrantes do bloco.

A realização da edição 2004 deste Prêmio pela RECyT e UNESCO, com decisivo suporte do Ministério de Ciência e Tecnologia do Brasil, mostra a importância do tema para os países do Mercosul. A presença de um número expressivo de trabalhos de elevado nível técnico-científico evidencia a capacidade de pesquisa instalada nos países com imenso potencial de utilização para o desenvolvimento econômico e social. Essa é a principal evidência do sucesso da iniciativa de outorga do Prêmio.

Esperamos que o espírito de cooperação seja a base deste trabalho e que o esforço conjunto empreendido pelas instituições participantes e pelos pesquisadores seja insumo para uma política que propicie a integração e desenvolvimento para a região.

Eduardo Campos

*Ministro de Estado da Ciência
e Tecnologia do Brasil*

Jorge Werthein

*Representante da
UNESCO no Brasil*

ABSTRACT

Energy to MERCOSUR – 2004 Edition of the MERCOSUR Prize of Science and Technology. This book presents the four awarded works (two winners and two honorable mentions) submitted to the 2004 MERCOSUR Prize of Science and Technology, in the two categories: Young Researcher and Integration. This edition of the Prize was promoted by RECyT (Science and Technology Specialized Meeting of MERCOSUR) and UNESCO, with the objective of recognizing and acknowledging the best works of young researchers and research teams with real potential of contributing to the scientific and technological development of MERCOSUR State Members. The topic of this edition was Energy. The first part discloses the awarded works in the category "Young Researcher" and "Integration", while the second part presents the honorable mentions in the same categories. The works approach from chemical solutions and proposals to alternative sources of energy to an economic and overall view of the current scenery of this sector in the region.

CONTRIBUIÇÕES DO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA NO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS

Paulo Anselmo Ziani Suarez

I. RESUMO

O Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da UnB vem estudando, desde 2001, processos para a obtenção de combustíveis alternativos a partir de óleos vegetais. Esse esforço se originou da percepção do potencial do Brasil e da região para a produção de combustíveis capazes de substituir os derivados de petróleo. Esses novos combustíveis poderão ser tanto usados no mercado interno quanto externo, resultando em desenvolvimento sustentável da região e promovendo a inclusão social. A fim de contribuir para o desenvolvimento de combustíveis alternativos, a equipe estudou os processos de transesterificação e craqueamento de óleos vegetais, com o objetivo de resolver problemas tecnológicos ainda existentes. Para a transesterificação, foram desenvolvidos sistemas catalíticos inovadores utilizando compostos de metais que apresentam acidez de Lewis. Foram alcançadas atividades catalíticas superiores às apresentadas pelos catalisadores tradicionais, aliadas à vantagem de não promoverem a formação de emulsões no final da reação, facilitando a separação dos produtos, e, em alguns casos, possibilitando a sua reutilização. Por outro lado, foi desenvolvida uma planta para

produção de um combustível com propriedades similares às do diesel de petróleo pelo processo de craqueamento de óleos vegetais. Essa planta foi projetada para produzir até 200 L por dia desse combustível e poderá ser instalada em comunidades isoladas das regiões da Amazônia, semi-árido nordestino e do cerrado. Foram também estudados novos catalisadores para reação de craqueamento capazes de melhorar as propriedades do combustível obtido.

2. INTRODUÇÃO

O uso de óleo vegetal como combustível remonta ao fim do século XIX quando Rudolph Diesel, inventor do motor a combustão interna (motor diesel), utilizou em seus ensaios petróleo, álcool e óleo de amendoim como combustíveis (SHAY, 1993). Entre as décadas de trinta e quarenta, já no século XX, os óleos vegetais puros continuaram a ser usados nos motores com ciclo diesel, mas suas aplicações ficaram restritas a situações emergenciais como as de guerra (MA, 1999). Naquela mesma época, óleos puros ou uma mistura de compostos químicos, com propriedades semelhantes ao diesel de petróleo, obtida pela reação de craqueamento ou pirólise destes, foram utilizados como combustíveis em vários países. Por exemplo, na China, hidrocarbonetos oriundos do craqueamento em batelada do óleo de tungue foram usados como substitutos à gasolina e ao diesel de petróleo (CHANG, 1947). Finalmente, as crises no mercado mundial de petróleo, ocorridas nas décadas de setenta e noventa, aliadas ao aumento da demanda de energia e da consciência ambiental, conduziram um movimento no sentido da produção de combustíveis alternativos provenientes de fontes renováveis.

No Brasil esse cenário não foi diferente, tendo sido feitos, desde 1930, vários esforços pelas universidades e institutos de pesquisa no sentido de desenvolver diferentes fontes renováveis de combustíveis. Nesse contexto, nossa mais bem sucedida experiência vem do uso do etanol extraído da cana-de-açúcar como combustível alternativo para motores do ciclo Otto. Em 1980 o programa federal Pró-Álcool implementou e regulamentou o uso direto de etanol hidratado e de misturas de gasolina e etanol anidro como combustível. O teor etanol dessas misturas au-

mentou durante mais de duas décadas do programa, variando hoje entre 20 e 25%, sendo ainda a maior e mais bem sucedida experiência mundial em biocombustíveis (HOLANDA, 2004).

Por outro lado, o uso energético de óleos vegetais no Brasil foi diversas vezes discutido. Entre as décadas de trinta e quarenta, muitos estudos foram realizados no sentido de usar óleos vegetais puros (BORGES, 1944), tais como óleos de babaçu, coco, mamona e algodão ou hidrocarbonetos obtidos a partir do craqueamento termocatalítico (OTTO, 1945). É interessante ressaltar que o governo brasileiro proibiu a exportação de óleo de algodão durante a Segunda Guerra Mundial para forçar a queda do preço no mercado interno, facilitando assim a substituição do uso de derivados de petróleo na frota de trens (BRAZIL, 1943). Mais recentemente, durante a crise do petróleo da década de 1970, foi criado pelo governo federal o Pró-Óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (1975). O objetivo do programa era gerar excedente significativo de óleo vegetal capaz de tornar seus custos de produção competitivos com os do óleo mineral. Previa-se a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivados do óleo diesel, havendo perspectivas para substituição integral deste último em longo prazo. Na época, foi proposta uma alternativa tecnológica que permitiria reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, aproximando mais suas características às do óleo diesel, com vistas a facilitar sua mistura. Essa reação é conhecida como transesterificação ou alcoólise de óleos vegetais e dá origem, como produto reacional, a uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos. Estas misturas, que ficaram mundialmente conhecidas como “Biodiesel”, foram inicialmente denominadas “Prodiesel”. Os estudos que levaram ao desenvolvimento do Prodiesel, começaram na Universidade Federal do Ceará, a partir de diferentes fontes de óleos vegetais como soja, babaçu, amendoim, algodão e girassol dentre outros (PARENTE, 2003). Cabe aqui ressaltar que a primeira patente mundial reivindicando a produção de combustíveis pelo processo de transesterificação de óleos vegetais foi originada dessa pesquisa em 1980 (PARENTE, 1980).

Nas últimas duas décadas houve um avanço respeitável nas pesquisas relativas ao Biodiesel. Além dos vários testes de motores que foram realizados, algumas plantas-piloto começaram a ser construídas

em diferentes cidades. Neste sentido, em novembro de 2000, o biodiesel deixou de ser um combustível puramente experimental no Brasil e passou para as fases iniciais de comercialização quando foi instalada a primeira indústria de ésteres de ácidos graxos no estado de Mato Grosso, começando com uma produção de 1.400 toneladas/mês de éster etílico de óleo de soja. Atualmente, estão sendo implementadas indústrias em diversos estados brasileiros, como as unidades nos estados do Piauí e do Ceará que irão processar óleo de mamona devido às condições regionais (VIGLIANO, 2003). Por outro lado, nos últimos anos, se tem visto no Brasil uma crescente discussão – no Governo Federal, Congresso Nacional e na mídia de uma forma geral – sobre o uso energético dos óleos vegetais como combustíveis. Cabe aqui destacar ações presidenciais e do Congresso Nacional, como a criação de grupos de trabalho interministeriais coordenados pela Casa Civil e Comissões Parlamentares de Altos Estudos Tecnológicos. Essas discussões têm resultado em algumas ações com o objetivo de implementar o Probiodiesel como política federal, como alguns projetos de leis reguladoras que estão sendo discutidos no Congresso Nacional e o Ato regulatório para biodiesel e suas misturas com diesel de petróleo, recentemente editado pela Agência Nacional de Petróleo (Ato ANP Nº 255; 15 setembro, 2003).

Todo esse esforço para implementar o Biodiesel no Brasil está sendo motivado pelo perfil da matriz energética brasileira e a situação atual do mercado interno de combustíveis. As ilustrações da Figura 1 mostram a produção e a demanda de petróleo, diesel, gasolina e etanol no Brasil durante os últimos dez anos. Analisando esses dados, pode-se perceber que, embora o consumo de petróleo tenha aumentado, houve declínio na sua importação, causado por um significativo crescimento da produção interna. A dependência externa brasileira média em relação ao petróleo e seus derivados reduziram de 48,6% em 1993 para 9,4% em 2001 (ANP, 2003). No que se refere à gasolina, por exemplo, o declínio do consumo verificado nos últimos anos, devido ao aumento proporcional no conteúdo de etanol das misturas comercializadas, refletiu diretamente no aumento em sua exportação. O consumo de diesel por sua vez teve um acréscimo considerável sendo que esse aumento na demanda está sendo atualmente suprido por uma crescente importação direta. Uma

vez que no Brasil 80% do consumo de diesel está diretamente ligado ao transporte (BRASIL. MME, 2002), a dependência externa crescente desse combustível é dramática para a nossa economia.

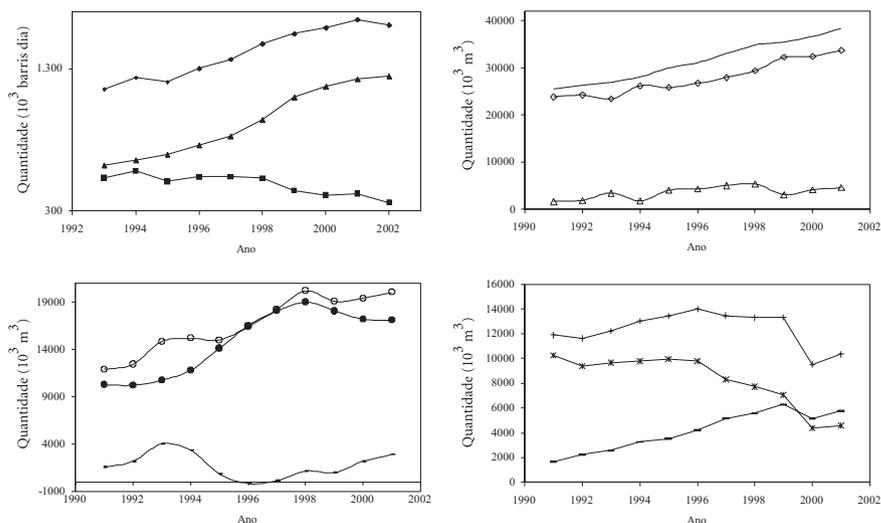


Figura 1— O petróleo e os combustíveis no Brasil: (◆)total do consumo de Petróleo; (▲)produção interna de petróleo; (■)petróleo importado; (□) consumo de diesel; (◇)produção de diesel; (△)diesel importado; (○)produção de gasolina; (●)consumo de gasolina; (-) exportação de gasolina; (*) consumo de etanol anidro; (-) consumo de etanol hidratado; (+) consumo total de etanol; (Fonte: BEB/MME, 2002 [13]).

Neste contexto, o Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília (LMC-UnB), acreditando no potencial do Brasil e demais países da região para produção de diferentes óleos vegetais para aproveitamento energético, tem somado esforços para a implementação de biocombustíveis derivados de óleos vegetais no país. Essa atuação tem se dado em nível político e científico. No primeiro, temos contribuído efetivamente em diferentes grupos de trabalho junto ao Congresso Nacional e à Casa Civil, participando de debates, mesas redondas e seminários. Já em nível científico, temos desenvolvido processos e catalisadores para a transformação de óleos vegetais em combustíveis alternativos, tanto pela rota de transesterificação quanto pela de craqueamento. Tal esforço tem resultado na publicação de artigos científicos em periódicos internacionais indexa-

dos, pedidos de privilégio industrial e trabalhos completos e resumos em congressos nacionais e internacionais. Outro fato relevante é a formação de pessoal em nível de pós-graduação (um doutor e um mestre já formados, além de outros em formação) e graduação (diversos alunos do curso de Química têm atuado com bolsas de iniciação científica no grupo), preparando-se, assim, mão-de-obra especializada para atuar nesta área. A seguir, serão apresentadas as principais contribuições científicas do LMC-UnB na área de biocombustíveis, separadas em dois capítulos em função da rota química.

3. TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Uma das rotas para transformar óleos vegetais em biodiesel é a transesterificação. Nesta reação, ilustrada na Figura 2, os óleos vegetais reagem com álcoois de cadeias pequenas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxo.

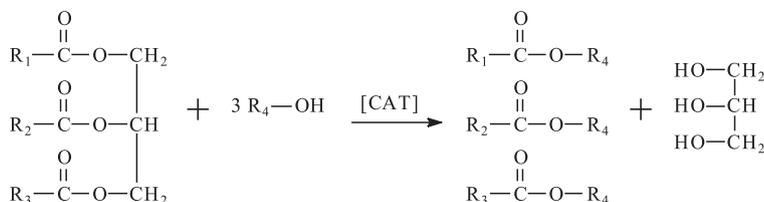


Figura 2- Reação de transesterificação de óleos vegetais

Um grande número de estudos sobre reações de transesterificação com diferentes óleos vegetais pode ser encontrado na literatura (NETO, 2000) e alguns artigos de revisão estão disponíveis (SHAY, 1993; LANG, 2001). Usualmente, o biodiesel é preparado a partir de metanol e óleos como o de soja ou de colza, utilizando ácidos (H_2SO_4) ou bases (NaOH) como catalisadores (WRIGHT, 1944; SPRULES, 1950; FREEDMAN, 1984). Os catalisadores básicos, devido à formação de sabões, são associados à presença de emulsões no final da reação, tornando difíceis as etapas de purificação do biodiesel formado. Essa dificuldade é

eliminada com o uso dos catalisadores ácidos que evitam a formação de sabões. No entanto tais sistemas catalíticos são associados à corrosão e apresentam atividades catalíticas muito inferiores àquelas verificadas nos sistemas básicos. Cabe destacar aqui que a atividade tanto dos sistemas básicos quanto dos ácidos decresce com o aumento da cadeia do álcool, sendo pouco ativos ou completamente inativos para álcoois superiores (STERN, 1998). Assim, um dos desafios tecnológicos para o desenvolvimento da indústria de biodiesel é a procura por sistemas catalíticos alternativos que evitem a formação de emulsões e apresentem alta atividade.

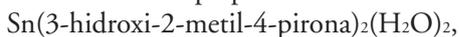
Uma das alternativas propostas na literatura foi o uso de catalisadores enzimáticos, como lipase e lipase imobilizada (FUKUDA, 2001; BRIAND, 1991). Porém o alto custo desses catalisadores aliado a sua rápida desativação na presença de álcoois tem inviabilizado o seu uso comercial.

Uma outra possibilidade descrita na literatura, para substituir os catalisadores tradicionais ácidos ou básicos, foi o desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos. Assim, hidróxidos, carbonatos, óxidos e alcóxidos de diversos metais representativos dos grupos 1, 2, 12, 13, 14 e 15 estão sendo empregados como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação (PERTERSON, 1984; SUPPES, 2001; GRYGLEWICZ, 1999). Esses catalisadores heterogêneos são ativos para álcoois de alto peso molecular, atingindo conversões acima de 95% em sistemas onde nem catalisadores alcalinos nem ácidos funcionam (SUPPES, 2001), com a vantagem de não produzirem corrosão ou emulsão, facilitando assim a separação dos produtos obtidos. Infelizmente, quando comparados com os tradicionais, esses catalisadores apresentam baixas atividades, tanto para metanólise quanto para a etanólise. Esse decréscimo nas atividades ocorre devido a problemas de difusão, uma vez que esses meios heterogêneos se comportam como sistemas trifásicos (óleo/metanol/catalisador).

Assim, foi decidido pela equipe do LMC-UnB desenvolver sistemas catalíticos ativos para a transesterificação de óleos vegetais que evitassem a formação de emulsões sem perda na atividade. Após constatar em trabalhos anteriores que complexos de metais que apresentam acidez de Lewis, como o $\text{Sn}(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, eram ativos para reações de poliesterificação (OLIVEIRA, 2000, 2001), a

nossa equipe definiu abordar esse problema testando sistemas catalíticos com base nesses metais. As pesquisas incluíram o estudo de sistemas homogêneos, multifásicos e heterogêneos, os quais serão descritos a seguir.

Inicialmente foram preparados e caracterizados os complexos:



Para investigar a *performance* catalítica desses complexos metálicos na metanólise do óleo de soja, fez-se um estudo comparativo com os catalisadores tradicionais. A mesma razão molar metanol:óleo:catalisador (400:100:1) foi utilizada em todos os experimentos. Essas condições podem não representar o procedimento ideal para a obtenção de ésteres metílicos com altos rendimentos, porém é uma metodologia para comparar a atividade dos novos catalisadores com os tradicionais.

Os principais resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 3. Como pode ser visto, o complexo $\text{Hg}(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ alcança conversões de aproximadamente 5% em dez horas, indicando uma atividade similar às alcançadas usando-se NaOH e H_2SO_4 . Já para o complexo $\text{Pb}(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foi obtida maior atividade, atingindo-se mais de 20% de conversão em igual tempo reacional. Os sistemas mais ativos foram obtidos quando os complexos $\text{Sn}(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Zn}(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foram utilizados. Nesses sistemas, foram alcançadas conversões acima de 30% para $\text{Zn}(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, e de 90% para $\text{Sn}(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ em apenas três horas de reação. Entre três e seis horas, esses sistemas atingiram sua conversão máxima e após seis horas observou-se decréscimo contínuo nas conversões. De fato, em dez horas, as conversões decaíram a 5% para $\text{Zn}(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, e 20% para $\text{Sn}(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Esse comportamento pode ser explicado pela reversibilidade da reação. Durante a metanólise do óleo de soja, são produzidos ésteres metílicos e glicerina, formando um sistema de duas fases. Em todos os sistemas de catalisadores metálicos aqui estudados, a camada de glicerina tornou-se colorida, o que indica

claramente que quantidades desses complexos foram carregadas para essa fase. De acordo com o modo como são expressos os rendimentos de conversão (porcentagem de massa de éster recuperado por massa de inicial de óleo de soja), diminuição nesse valor significa diminuição na concentração de éster. Considerando que o catalisador é levado à fase polar, um excesso grande de glicerina ao redor do catalisador promove o consumo dos ésteres de metílicos invertendo o sentido da reação.

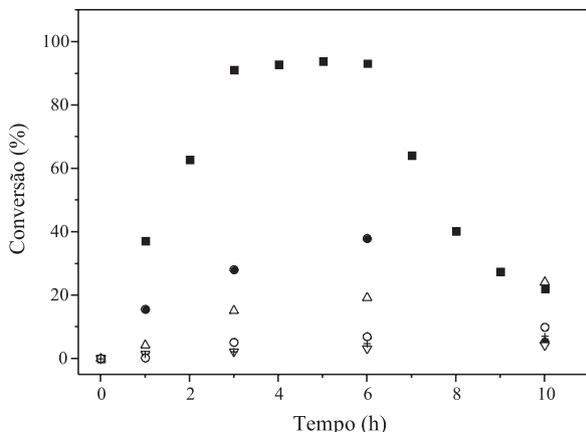
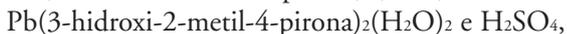
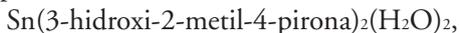


Figura 3- Produção de metil-ésteres na transesterificação do óleo de soja em presença NaOH (◇), H₂SO₄ (+), Sn(C₆H₅O₃)₂(H₂O)₂ (■), [Pb(C₆H₅O₃)₂(H₂O)₂] (△), [Hg(C₆H₅O₃)₂(H₂O)₂] (▽) e [Zn(C₆H₅O₃)₂(H₂O)₂] (●) como catalisadores

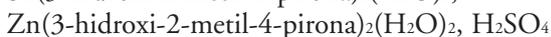
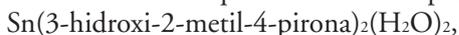
Na seqüência, diferentes óleos vegetais foram metanolizados usando os precursores catalíticos:



em condições reacionais similares, e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1. Note-se que a tabela mostra os rendimentos reacionais para todos os sistemas catalíticos obtidos sob as mesmas condições e utilizando sempre o mesmo tempo de reação (uma hora), possibilitando assim comparação direta das atividades catalíticas desses sistemas. Faz-se necessário lembrar que as condições reacionais escolhidas para este estudo podem não representar as melhores para a obtenção de altos rendimentos, porém proporcionam uma forma de compara-

ção das atividades catalíticas entre os catalisadores. Pôde-se notar que, para um mesmo óleo vegetal, os sistemas catalíticos formados pelo complexo de Sn sempre apresentam conversões maiores que os demais, confirmando resultados previamente obtidos para o óleo de soja (ver Figura 2). A partir desses resultados fica claro que, independentemente do catalisador utilizado, as atividades reacionais são fortemente influenciadas pela natureza do óleo vegetal. Fazendo uma comparação entre o rendimento obtido e a composição em ácidos graxos dos óleos estudados, pode-se inferir que provavelmente tanto o grau de saturação quanto o comprimento das cadeias carbônicas são fatores determinantes na atividade catalítica dos catalisadores testados. Uma hipótese plausível reside no fato de que esses fatores também são determinantes nas propriedades físico-químicas do óleo. De fato, o aumento no grau de saturação e no comprimento das cadeias leva a um aumento na viscosidade do meio, contribuindo possivelmente para dificultar a migração das cadeias de triglicerídeos para os centros ativos do catalisador e assim diminuindo a atividade do sistema.

Foi também estudada a alcoólise do óleo de soja utilizando álcoois com diferentes cadeias alquílicas usando os precursores catalíticos



em condições reacionais similares. As mesmas considerações sobre condições reacionais podem ser feitas como anteriormente, ou seja, não são condições otimizadas para se obter rendimentos máximos. Nesses estudos, apenas os sistemas formados pelos complexos catalíticos de Sn e Pb foram ativos para todas as reações, independentemente do álcool utilizado, sendo que os sistemas catalíticos à base de Sn apresentaram conversões reacionais sempre superiores aos de Pb. Os resultados obtidos para o complexo $\text{Sn}(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ são mostrados na Tabela 2. Como pode ser visualizado nessa tabela, as atividades são fortemente dependentes da natureza do álcool utilizado. Note-se que, quando o álcool possui a cadeia carbônica linear, as atividades reacionais decrescem com o aumento do tamanho da cadeia. Já quando foram utilizados álcoois ramificados, houve um decréscimo drástico de atividade. A partir desses resultados pode-se sugerir que um efeito estérico controla a atividade catalítica.

Tabela 1- Metanólise de diferentes óleos vegetais catalisados por Sn(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ (1), Zn(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ (2), Pb(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ (3) e H₂SO₄, utilizando sempre a mesma razão molar álcool/óleo vegetal/catalisador (400/100/1)

Reação	Óleo Vegetal	Catalisador	Rendimento (%)*	Composição dos ácidos graxos	
				Insaturados (%)	Tamanho da cadeia ≤ 16 C (%)
1	Soja	H ₂ SO ₄	1.4	76	14
2		(1)	37.1		
3		(2)	4.2		
4		(3)	15.5		
5	Andiroba	H ₂ SO ₄	3.8	66	28
6		(1)	23.3		
7		(2)	5.2		
8		(3)	11.2		
9	Babaçu	H ₂ SO ₄	12.5	19	74
10		(1)	35.6		
11		(2)	17.0		
12		(3)	26.2		
13	Cumarú	H ₂ SO ₄	0.6	66	23
14		(1)	10.3		
15		(2)	1.4		
16		(3)	7.2		
17	Dendê	H ₂ SO ₄	8.5	58	35
18		(1)	16.2		
19		(2)	5.4		
20		(3)	11.3		
21	Pequi	H ₂ SO ₄	3.9	51	40
22		(1)	9.6		
23		(2)	4.6		
24		(3)	6.3		

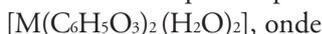
* Porcentagem de metil-ésteres formados após uma hora de transesterificação por massa inicial de óleo vegetal.

Tabela 2 - Alcoólise do óleo de soja usando diferentes álcoois catalisada por Sn(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ utilizando sempre a mesma razão molar álcool/óleo vegetal/catalisador (400/100/1)

Reação	Álcoois	Rendimento (%)*
1	Metanol	37,1
2	Etanol	8,3
3	<i>n</i> -Propanol	4,2
4	<i>iso</i> -Propanol	0,2
5	<i>n</i> -Butanol	1,1
6	<i>terc</i> -Butanol	0,3
7	<i>ciclo</i> -Hexanol	4,3

* Porcentagem de ésteres de álcoois de cadeia pequena formados após uma hora de transesterificação por massa inicial de óleo vegetal.

Assim, mostrou-se que compostos metálicos do tipo



M = Sn, Pb, Hg e Zn, quando usados como catalisadores, são ativos para transesterificação de óleos vegetais com diversos álcoois em condições homogêneas. Os complexos de Sn e Zn mostraram boas atividades para essa reação, bem mais altas que as obtidas utilizando os catalisadores tradicionais NaOH e H₂SO₄, em condições comparáveis. Entretanto, uma vez que esses sistemas continuam dissolvidos no meio reacional, sua recuperação e reuso são difíceis.

De forma a se obter atividades catalíticas semelhantes às alcançadas no sistema homogêneo, aliadas às vantagens de um sistema catalítico heterogêneo, decidiu-se desenvolver sistemas multifásicos usando o complexo metálico de Sn e testá-los usando como reação-modelo a metanólise do óleo de soja. Para tanto, foram seguidas duas estratégias diferentes: (i) ancorar o complexo metálico em líquido iônico (catálise bifásica) e (ii) suportá-lo em uma matriz sólida orgânica.

Durante a última década, os líquidos iônicos receberam grande atenção como solventes para catálise bifásica (veja a referência DUPONT, 2002). Assim, como uma primeira tentativa, tentou-se imobilizar o complexo [Sn(C₆H₅O₃)₂(H₂O)₂] ancorando-o em BMI.PF₆. Dessa forma, um sistema bifásico obtido pela mistura da solução do complexo metálico com o líquido iônico e do metanol com óleo de soja foi

mantido sob refluxo durante uma hora. Então, adicionou-se água à mistura reacional e obteve-se um sistema trifásico como ilustra a Figura 4. Nesse sistema, pôde-se notar que a camada superior era composta pelos ésteres metílicos, a camada intermediária era composta de água e compostos hidroxilados e que na camada inferior estava o líquido iônico. É interessante notar que a separação das três fases pôde ser feita por simples decantação. Após, a fase do líquido iônico foi reutilizada por mais quatro vezes, ou seja, foram adicionadas novas cargas de óleo vegetal e de álcool e repetido o procedimento reacional. Infelizmente, houve uma drástica diminuição no rendimento da reação, caindo de 58% na primeira reação a próximo de 0 na última carga. Esse comportamento é provavelmente devido à lixiviação da fase iônica a cada reação. Dessa forma, o uso de BMI.PF6 como âncora para o complexo metálico não se mostrou viável para a metanólise do óleo de soja, uma vez que não foi possível reciclar o sistema catalítico com a manutenção de sua atividade, como desejado.

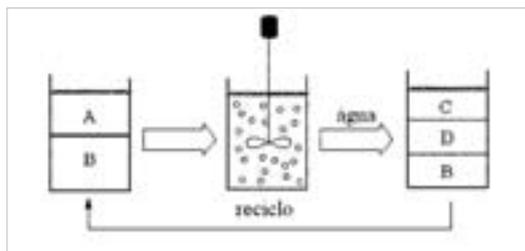


Figura 4- Ilustração da reação de metanólise do óleo de soja usando o complexo metálico (I) imobilizado no líquido iônico. (A) óleo de soja/metanol; (B) metanol/líquido iônico(I); (C) metil-ésteres; (D) água/compostos hidroxilados

Outra tentativa na obtenção de um sistema catalítico reciclável para a reação de transesterificação usando o complexo $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ como precursor foi feita suportando-o em uma resina ácida comercial DOWEX®. Assim, o complexo metálico foi suportado na resina mantendo-se uma solução do complexo em dimetil-sulfóxido (DMSO) em contato com a resina a 60 °C. Após 76 horas o sólido resultante foi isolado e purificado, obtendo-se uma retenção de 86 mg de Sn por grama do sólido, conforme determinado por espectroscopia de emissão com plasma induzido (ICP-AES).

Como a resina tem sua própria acidez, ela foi testada como catalisador na metanólise do óleo de soja usando as mesmas condições reacionais dos outros sistemas catalíticos, obtendo-se uma conversão de 1% após uma hora de reação. A mistura da resina impregnada com o complexo, óleo de soja e metanol foi mantida em refluxo durante uma hora. Infelizmente, observou-se que a conversão reacional foi menor usando-se esse sistema como catalisador do que com a resina pura, sendo verificada uma conversão de apenas 0,5%. Esse resultado foi particularmente inesperado, uma vez que a quantidade de catalisador usada nessa reação é praticamente a mesma que nas condições homogêneas. Uma hipótese, para se explicar essa redução na conversão, pode ser levantada assumindo que a interação da resina com o complexo de estanho provavelmente desativou os sítios ácidos tanto da resina como do complexo.

Como as tentativas de heterogeneizar o complexo $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ não obtiveram sucesso, decidiu-se tentar desenvolver sistemas catalíticos heterogêneos. Uma vez que óxidos de zinco e de metais alcalinos terrosos estão descritos na literatura como ativos para reações de alcoólise de ésteres (SHAY, 1993; MA, 1999), decidiu-se então preparar novos óxidos contendo os íons Sn^{+2} e Zn^{+2} e com alta área superficial, e testá-los como catalisadores na alcoólise de óleos vegetais. Como estratégia, foram sintetizados e caracterizados o SnO e óxidos mistos do tipo $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO})_y(\text{ZnO})_z$.

O óxido de estanho (SnO) foi preparado pela calcinação do acetilacetato de estanho (II) a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Pela análise ICP-AES, verificou-se que o óxido de estanho sintetizado possui 87,9% de Sn em sua estrutura, uma porcentagem muito próxima à teórica para SnO (88,12%). A área superficial do sólido foi determinada pelo método BET, e é de aproximadamente $35\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, bem superior às normalmente encontradas para SnO comercial que não ultrapassam $12\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

O SnO foi testado como catalisador para a metanólise do óleo de soja. Em uma hora obteve-se uma conversão de 56%, e em três horas foi alcançado um rendimento de 94,7%. No final da reação, o sólido foi recuperado por filtração e reutilizado mais três vezes, sob as mesmas condições reacionais, sendo que sua atividade catalítica

conservou-se completamente. É importante mencionar que não foi verificada qualquer formação de emulsão ao final da reação.

Os excelentes resultados obtidos utilizando o SnO como catalisador na metanólise do óleo de soja motivaram o preparo de novos sólidos que alcançassem altos rendimentos e fossem financeiramente mais acessíveis. Assim, na tentativa de incorporar num mesmo sólido alta atividade catalítica e custos razoáveis, decidiu-se sintetizar novos óxidos mistos do tipo $(Al_2O_3)_x(SnO)_y(ZnO)_z$ e testá-los como catalisadores na alcoólise de óleos vegetais.

Assim, os sólidos $(Al_2O_3)_8(SnO)_2$, $(Al_2O_3)_8(SnO)_1(ZnO)_1$, $(Al_2O_3)_8(ZnO)_2$ e Al_2O_3 foram preparados usando-se o método de co-precipitação (MARION, 1991). Verificou-se, pela análise ICP-AES, que as quantidades de estanho, zinco e alumínio presentes nos catalisadores estão em concordância com a composição teórica. As áreas superficiais desses sólidos foram determinadas pelo método BET, sendo verificado que a área superficial aumenta de acordo com a quantidade de zinco presente neles, variando de $12,50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ quando essa quantidade de zinco é de 0% a $82,42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; quando ela é máxima, 20%. Já a área determinada para o sólido e Al_2O_3 foi de $142,35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; está em perfeito acordo com os normalmente obtidos para a alumina comercial que é ca. de $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Os principais resultados obtidos para o uso desses sólidos como catalisadores na metanólise do óleo de soja são mostrados na Figura 5. Analisando a figura, pode-se observar que as conversões reacionais variam muito pouco em relação à quantidade de estanho e zinco presentes nos catalisadores $(Al_2O_3)_8(SnO)_2$, $(Al_2O_3)_8(SnO)_1(ZnO)_1$ e $(Al_2O_3)_8(ZnO)_2$. De fato, todos os sistemas catalíticos alcançaram atividade similar, chegando a conversões ao redor de 80% a 60 °C em quatro horas de reação. Após a reação, os catalisadores foram recuperados, lavados com metanol e secos a 100 °C por uma hora. Após esse tratamento, eles foram reutilizados por três vezes sob as mesmas condições, alcançando conversões similares. A metanólise do óleo de soja usando Al_2O_3 como catalisador, preparada pelo mesmo método usado para sintetizar os óxidos mistos, alcançou uma conversão de 30% em quatro horas nas mesmas condições experimentais usadas, evidenciando que a incorporação dos íons Sn^{+2} e Zn^{+2} .

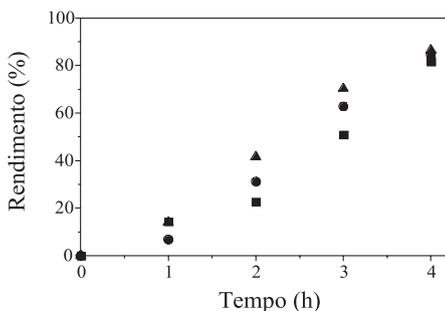


Figura 5- Produção de metil-ésteres pela transesterificação do óleo de soja na presença de $(Al_2O_3)_8(SnO)_2$ (■), $(Al_2O_3)_8(SnO)_1(ZnO)_1$ (●) e $(Al_2O_3)_8(ZnO)_2$ (▲).

Uma vez que todos os catalisadores sólidos tiveram atividade catalítica similar para a metanólise do óleo de soja, o composto $(Al_2O_3)_8(SnO)_1(ZnO)_1$ foi escolhido para estudar a alcoólise utilizando outros álcoois. Como foi observado para os catalisadores homogêneos, as atividades catalíticas são fortemente dependentes da natureza do álcool. Cabe salientar que as atividades catalíticas diminuíram com o aumento da cadeia carbônica de álcoois lineares, e foram quase nulas na presença de álcoois ramificados.

4. CRAQUEAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS

O processo de craqueamento consiste na quebra das moléculas do óleo vegetal, levando à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, que pode ser usado diretamente em motores convencionais. Essa reação é realizada a altas temperaturas, acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador. Como citado anteriormente, a pirólise de diferentes triglicerídeos foi usada em diferentes países durante a Primeira e Segunda Guerras Mundiais como fonte de obtenção de combustíveis alternativos ao petróleo, devido à falta deste no mercado internacional. Desde então, diferentes estudos no uso desse processo para a obtenção de produtos químicos e combustíveis têm sido conduzidos e relatados na literatura (SCHWAB, 1988; ALENCAR, 1983; FORTES, 1994, 1999; IDEM, 1996), tendo sido reconhecido que a seletividade dos produtos da reação é fortemente influenciada pela presença e natureza

de catalisadores heterogêneos e/ou de vapor de água. Apesar da simplicidade do uso apenas de alta temperatura para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto levemente ácido. Quando a reação é realizada na presença de catalisadores, esses produtos oxigenados são eliminados. Como catalisadores ativos para o craqueamento, encontram-se descritos na literatura essencialmente aluminossilicatos, tais como argilas, zeólitas e sílica.

Estudos referentes à pirólise na ausência de catalisadores foram realizados usando como matéria-prima óleos de soja (SCHWAB, 1988), dendê (ALENCAR, 1983), babaçu (ALENCAR, 1983), pequi (ALENCAR, 1983), macaúba (FORTES, 1994, 1999) e canola (IDEM, 1996). Nesses trabalhos, a caracterização dos produtos líquidos e gasosos foi relatada, e alguns mecanismos reacionais foram propostos. A formação de parafinas e olefinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados tais como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, foram observadas durante a decomposição térmica (SCHWAB, 1988; ALENCAR, 1983; FORTES, 1994, 1999; IDEM, 1996). O craqueamento térmico de óleo de soja diretamente em um aparelho de destilação foi também estudado, e as propriedades do produto líquido como combustível foram determinadas (SCHWAB, 1988). Foi observado que o produto possuía menor viscosidade e maior número de cetano se comparado com o óleo de soja (o número de cetano foi melhorado de 37,9 para 43, e a viscosidade reduzida de 32,6 para 10,2 cSt a 38 °C. Vale a pena ressaltar que, apesar de possuir $\approx 10\%$ em massa em ácidos carboxílicos (índice de acidez médio de ≈ 132), o líquido obtido apresentava um valor para corrosão ao cobre aceitável.

A equipe do LMC iniciou então estudos de pirólise tendo como objetivo o desenvolvimento de processos para craqueamento de óleos vegetais para a obtenção de biocombustíveis. Pretendeu-se desenvolver o protótipo de uma unidade de craqueamento para produção em pequena escala de diesel vegetal, bem como desenvolver metodologias simples e de baixo custo para a análise *in situ* do combustível obtido. É importante salientar que o objetivo final desse projeto foi o desenvolvimento de uma unidade capaz de produzir combustível para abastecer pequenas comunidades, propriedades agrícolas de médio

porte, ou cooperativas de pequenos produtores de regiões isoladas do cerrado, semi-árido nordestino e Amazônia, de forma a substituir o diesel de petróleo, para torná-las auto-suficientes energeticamente. Cabe salientar que essas comunidades normalmente se encontram em regiões de difícil acesso e estão muito afastadas dos centros de produção de diesel e são fortemente dependentes desse combustível para desenvolver suas atividades econômicas e ter acesso a transporte e luz elétrica. Assim, pretende-se contribuir para o desenvolvimento de comunidades localizadas em regiões isoladas.

Inicialmente foram realizados testes em reator de bancada de craqueamento térmico dos óleos de soja, dendê (*Elaeis sp.*) e mamona (*Ricinus communis*). Foi verificado que, para os três óleos estudados, vapores começaram a ser gerados quando a temperatura de 350 °C foi alcançada. No final da reação, a formação de vapor cessou, e pequena quantidade de um líquido viscoso permaneceu no reator (aproximadamente 2% em massa do óleo original). O vapor foi condensado, sendo obtidas duas fases, as quais foram separadas por decantação e, após destilação fracionada, separadas em quatro diferentes frações com temperaturas de destilação (DT) diferentes: (a) $DT < 80\text{ °C}$; (b) $80\text{ °C} \leq DT < 140\text{ °C}$; (c) $140\text{ °C} \leq DT < 200\text{ °C}$; (d) $200\text{ °C} \leq DT$ (fração pesada). Na Tabela 3, são apresentados os resultados obtidos. Esses resultados mostram que os óleos de soja e mamona apresentam comportamentos similares quanto à temperatura de craqueamento e ao rendimento na fração $DT > 200$, enquanto o óleo de dendê pirolisou em uma temperatura levemente inferior e apresentou maior rendimento na fração DT pesada, sendo esse comportamento possivelmente explicado pela natureza saturada do óleo de dendê.

Tabela 3 - Resultados obtidos para os diferentes óleos vegetais estudados

Óleo vegetal	Faixa de temperatura da pirólise (°C)	Rendimento em cada faixa de temperatura de destilação (% em massa)			
		< 80	80 – 140	140 – 200	> 200
Soja	350 a 400	10	15	15	60
Dendê	330 a 380	7	9	9	75
Mamona	350 a 400	10	10	20	60

As quatro diferentes frações DT obtidas a partir dos três óleos vegetais estudados foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e cromatografia gasosa (CG-FID e CG-MS). A Figura 6 mostra os cromatogramas CG-FID das quatro frações DT obtidas pelo craqueamento dos três diferentes óleos vegetais. Os perfis cromatográficos das quatro frações DT (Figura 6 A e B) obtidos para os óleos de soja e dendê são muito similares, apesar do comportamento diferente observado durante o craqueamento desses óleos. Por outro lado, o perfil cromatográfico obtido para as frações DT do óleo de mamona, especialmente a fração pesada, é bem diferente destes, conforme mostrado na Figura 6 C.

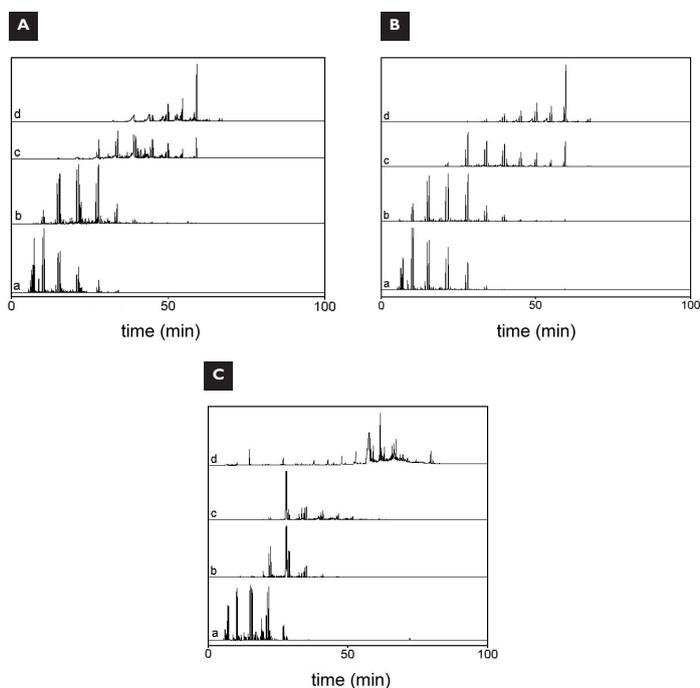


Figura 6 - Cromatogramas obtidos para as quatro frações com temperaturas de destilação (a) $DT < 80^{\circ}C$; (b) $80^{\circ}C \leq DT < 140^{\circ}C$; (c) $140^{\circ}C \leq DT < 200^{\circ}C$; (d) $200^{\circ}C \leq DT$ dos produtos obtidos pela pirólise dos óleos de soja (A), dendê (B) e mamona (C).

A identificação dos diferentes produtos obtidos nos experimentos de pirólise foi feita por CG-MS. Foram identificados hidrocarbonetos e compostos orgânicos oxigenados, tais como alcanos, alcenos, alcinos e ácidos carboxílicos. Diferentemente do relatado na literatura para o craqueamento de óleo de soja (SCHWAB, 1988), não foram identificados produtos aromáticos. A Figura 7 mostra os cromatogramas CG-MS obtidos para as frações pesadas obtidas no craqueamento dos três óleos vegetais estudados. Os resultados mostraram que a composição das frações pesadas obtidas a partir dos óleos de dendê e soja são bastante similares, apresentando hidrocarbonetos com cadeias de 11 a 15 carbonos e ácidos carboxílicos com cadeias de 7 a 11 carbonos. Por outro lado, a mistura obtida a partir do óleo de mamona apresentou hidrocarbonetos com cadeias de 15 e 16 carbonos e ácidos carboxílicos com cadeias de 11 e 12 carbonos.

As principais propriedades físico-químicas especificadas para o diesel de petróleo no Brasil foram determinadas para a fração mais pesada ($DT \geq 200$ °C) obtida pelo craqueamento dos três diferentes óleos vegetais, conforme mostrada na Tabela 4, onde também são mostrados os valores especificados para petrodiesel. Os resultados mostram que os combustíveis derivados dos óleos de soja e dendê apresentam valores aceitáveis para as propriedades estudadas, se comparados com os valores especificados para o diesel de petróleo.

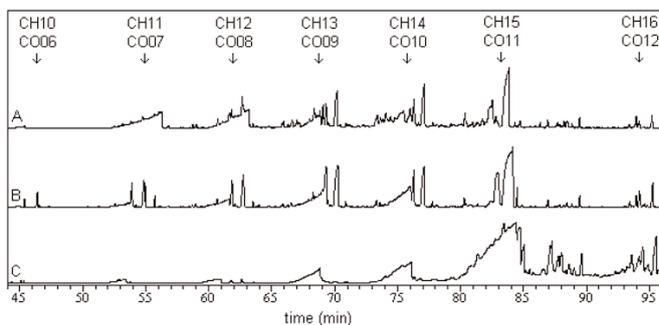


Figura 7 – Cromatogramas CG-MS das frações pesadas obtidas na pirólise dos óleos de soja (A), dendê (B) e mamona (C).

A partir desses resultados promissores, foi projetada e desenvolvida uma planta de craqueamento térmico de óleos vegetais com capacidade para produzir até 200 L de diesel por dia (SUAREZ, 2002). Essa planta inclui um reator de craqueamento, um de reforma dos produtos obtidos e uma torre de pratos para a separação das diversas frações de biocombustíveis. Esse trabalho culminou num protótipo, cuja foto aparece na Figura 8, inaugurado no dia 19 de dezembro de 2002 em Brasília pelo então Ministro da Agricultura, Dr. Pratini de Moraes. Atualmente, com recursos do Ministério do Desenvolvimento Agrário e do Ministério da Ciência e Tecnologia, a equipe está finalizando os ajustes no equipamento e determinando as condições de operação, pretendendo em breve colocá-lo no mercado.

Tabela 4 – Valores obtidos das principais propriedades físico-químicas especificadas para o diesel no Brasil e número de acidez das frações pesadas obtidas pelo craqueamento dos diferentes óleos vegetais

Propriedade Físico-Química	Óleo Vegetal			Especificação para o Diesel	Método ASTM	
	Soja	Dendê	Mamona			
Densidade a 20 °C, Kg/m ³	844,0	818,4	882,3	820 a 880	D1298 D4052	
Viscosidade 40° C, cSt (mm ² /s)	3,5	2,7	3,7	2,5 a 5,5	D445	
Cetane	50,1	52,7	30,9	45	D613	
Índice Acidez	116,2	133,0	207,5	–	D465-9	
Enxofre (% massa)	0,008	0,010	0,013	0,20	D1552 D2622 D4294	
Destilação (°C)	Ponto inicial	90,6	63,5	97,5	anotar	D86
	50%	265,9	245,2	254,3	245,0 a 310,0	
	85%	307,5	254,3	273,2	370,0(max)	
	Ponto final	344,9	274,2	297,0	anotar	



Figura 8 - Protótipo de usina de craqueamento inaugurado em dezembro de 2002 para produzir 200 L dia-1 de diesel a partir de óleos vegetais.

Na seqüência, a equipe iniciou um estudo de catalisadores, com o intuito de melhorar as qualidades do produto obtido. A Tabela 5 mostra os rendimentos obtidos para os diferentes produtos do craqueamento catalítico do óleo de soja na presença dos catalisadores à base de óxidos metálicos. Pode-se constatar que há maior rendimento da fração diesel ($DT \geq 200 \text{ }^\circ\text{C}$) usando os catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Nb-H}_3\text{PO}_4$. Já na presença do catalisador $\text{Sn}_{20}/\text{Al}_{80}$, foi observada diminuição no rendimento da fração diesel, acompanhada de aumento na seletividade de formação dos produtos das frações $140 \text{ }^\circ\text{C} \leq DT < 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Cabe ressaltar que os produtos foram analisados por cromatografia em fase gasosa, sendo observados produtos semelhantes aos obtidos, usando-se os catalisadores de nióbio.

Tabela 5- Rendimento do craqueamento do óleo de soja (100 g) na presença de óxidos metálicos (1 g), numa faixa de temperatura entre 350 e 400 °C

Catalisador	Quantidade de óleo Craqueado (g)	Rendimento (% em peso)					
		Água	< 80 °C	80 a 40 °C	140 a 200 °C	≥ 200 °C	Gás
Nb ₂ O ₅ .H ₂ O	85,00	2,94	3,65	6,59	14,94	59,53	12,35
Nb ₂ O ₅	77,20	1,68	1,55	8,16	15,54	53,63	14,12
Nb-H ₃ PO ₄	77,10	3,76	3,63	7,52	11,41	58,89	14,79
Nb-H ₂ SO ₄	77,00	4,94	5,20	8,31	11,69	52,73	17,14
Nb-HNO ₃	73,90	4,47	1,90	7,44	16,78	57,78	11,64
Sn10/Zn10/-Al80	65,00	4,62	7,69	9,23	18,47	46,15	10,77
Zn20/Al80	67,50	1,04	5,93	7,41	11,86	53,33	8,74
Sn20/Al80	68,00	4,41	5,88	5,88	19,12	36,77	1,47

As análises dos cromatogramas (CG-FID e CG-MS) da fração diesel revelaram que o craqueamento catalítico conduz a uma mistura de hidrocarbonetos de cadeias lineares longas, saturadas na sua maioria e, em menor quantidade, insaturadas. Foram também observados produtos oxigenados, principalmente ácidos carboxílicos lineares. Nas frações DT < 80 °C e 80 °C ≤ DT < 140 °C, observou-se a presença de hidrocarbonetos saturados e insaturados com cadeias menores que C12 e 2-propanal (acroleína) e 2-propanona.

A Figura 9 mostra o espectro de FT-IR dos produtos presentes na fração diesel (DT ≥ 200 °C) com os diferentes catalisadores de nióbio. Cabe salientar que os espectros foram normalizados pela banda em 1.459 cm⁻¹ (estiramento C-C). Observa-se a presença de bandas de absorção na região de 1.400⁻¹.500 cm⁻¹ associadas à deformação axial de C-C de hidrocarbonetos e um ligeiro deslocamento na linha base, ou uma banda levemente alargada na região de 2.500-3.500 cm⁻¹ associados às vibrações de estiramento de ligações OH, presentes nos ácidos carboxílicos. A banda na região de 1.700 cm⁻¹ é associada ao estiramento de ligações C=O dos ácidos carboxílicos. Na Tabela 6 são apresentadas as integrações das bandas referentes à carbonila e ao

índice de acidez (mg de KOH) das frações diesel obtidas com os diferentes catalisadores. Percebe-se que a natureza do sólido presente influencia na quantidade de produtos ácidos, o que pode ser relacionado com a atividade do catalisador para desoxigenar os produtos da pirólise. Observa-se que os produtos obtidos na presença de catalisadores de estanho apresentam sempre menor acidez, revelando maior atividade destes para a desoxigenação.

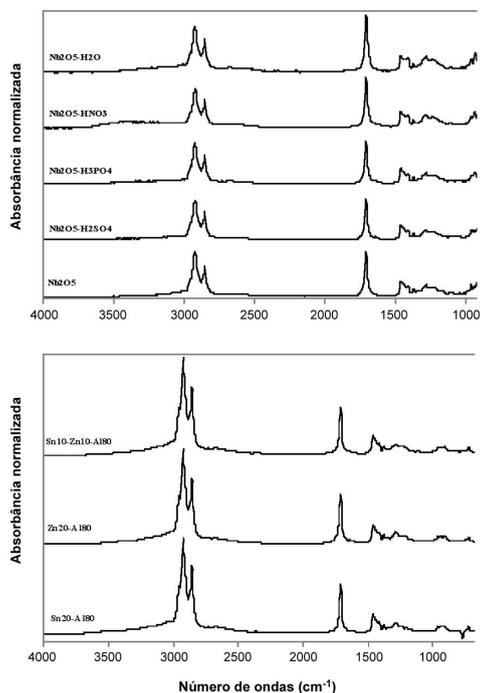


Figura 9- Espectro FT-IR das frações diesel obtidas no craqueamento de óleo de soja assistido pelos catalisadores à base de óxidos metálicos.

Tabela 6 - Integrações das bandas referentes à carbonila e ao índice de acidez (mg de KOH) das frações diesel obtidas com os diferentes catalisadores

Catalisador	IA	Integração banda C=O (1710 cm-1)
Nb-H ₂ O	172	196
Nb-HNO ₃	154	158
Nb-H ₃ PO ₄	126	135
Nb-H ₂ SO ₄	120	129
Nb ₂ O ₅	121	140
Sn10/Zn10/Al80	82	132
Zn20/Al80	87	147
Sn20/Al80	100	132

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi mostrado com as diferentes linhas de pesquisa desenvolvidas no Laboratório de Materiais e Combustíveis que é possível resolver alguns problemas da reação de transesterificação de óleos vegetais com a substituição dos catalisadores tradicionais por compostos que exibam adequada acidez de Lewis. Nesse sentido, mostrou-se que o uso desses compostos evita a formação de emulsões no final da reação, facilitando a separação do biodiesel da glicerina, com a vantagem de poder reutilizá-los diversas vezes sem perda na sua atividade catalítica.

Por outro lado, mostrou-se também que se pode obter um combustível que atende às especificações do diesel de petróleo a partir do craqueamento térmico de óleos vegetais, sendo que a seletividade dos produtos obtidos pode ser modulada pela adição de catalisadores heterogêneos, como alguns óxidos metálicos estudados. Foi também possível, a partir desses resultados, projetar uma usina para obtenção de até 200 L de diesel por dia, a qual está sendo ajustada para ser usada em comunidades isoladas.

Como reconhecido pelo pesquisador brasileiro Rudolpho Otto em 1945, “embora os estudos experimentais demonstrem a viabilidade deste projeto, seus custos ainda hoje são uma limitação importante para o

uso de derivado de óleos vegetais como combustíveis” (OTTO, 1945). No entanto, tem-se certeza de que o trabalho realizado na equipe contribuiu e continuará a contribuir para o desenvolvimento e melhoria de tecnologias para a obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais. Esses resultados, juntamente com esforços de outras equipes de pesquisa, com certeza irão viabilizar a substituição, mesmo que parcial, dos combustíveis fósseis no Brasil e região. Além disso, é preciso ressaltar a contribuição de nosso grupo na formação de mão-de-obra especializada em nível de graduação e pós-graduação, vital para este passo decisivo de nosso país rumo a uma matriz energética com foco cada vez maior nas fontes renováveis.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço o apoio financeiro que nossa equipe tem tido do IQ-UnB, Embrapa, Finatec, MDA, Finep-CTPETRO e Finep-CTEN-ERG. Agradeço também ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa que me foi concedida.

BIBLIOGRAFIA

ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. *J Agr. Food Chem.*, n. 31, p. 1.268, 1983.

ANP. *Anuário estatístico*. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, 2003. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/anuario_estat/T2.43.xls>. Acesso em: 7 jul. 2005.

BORGES, G. P. *Anais Assoc. Quím. Brasil*, n. 3, p. 206, 1944.

BRASIL. MME. *Balanço de energia no Brasil*. Brasília: Ministério das Minas e Energia, 2002. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/ben2002/inglês/cap%20I.pdf>>. Acesso em: 07. jul. 2005.

BRAZIL uses of vegetable oil. *Chemical & Metallurgical Engineering*, n 50, p 225, May 1943.

BRIAND, E.; DUBREUCQ, E.; GALZY, P. *Biotechnol. Lett.*, n. 16, p. 818, 1991.

- CHANG, C. C.; WAN, S. W. *Ind. Eng. Chem.* n. 39, p. 1543, 1947.
- DUPONT, J; SOUZA, R. F. DE; SUAREZ, P. A. Z. *Chem. Rev.*, n. 102, p. 3667, 2002.
- FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J.; J. *Anal. Appl. Pyrolysis*, n. 29, p. 153, 1994.
- _____; _____. *J. Braz. Chem. Soc.*, n. 10, p. 469, 1999.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, n. 61, p. 1643, 1984.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. J. *Biosci. Bioeng.* n. 92, p. 416, 2001.
- GRYGLEWICZ, S. *Bioresource Technol.*, n. 70, p. 253, 1999.
- HOLANDA, H. O. *Biodiesel e a inclusão social*. Brasília: Câmara dos Deputados/ Coordenação de Publicações, 2004.
- IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. *Energy & Fuels*, n. 10, p. 1.150, 1996.
- LANG, X. et alii. *Bioresource Technol.* n. 80, p. 62, 2001.
- MA, F.; HANNA, M. A. *Bioresource Technol.* n. 70, p. 15, 1999.
- MARION, M. C.; GARBOWSKI, E.; PRIMET, M. J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* n. 87, p. 1.795, 1991.
- NETO, P. R. C. et alii. *Quím. Nova*, n. 23, p. 537, 2000.
- OLIVEIRA, A. B. de et alii. *Main Group Met. Chem.*, n. 24, p. 435, 2001.
- _____. *Polym. Bull.*, n. 45, p. 341, 2000.
- OTTO, R. B. Bol. *Divulgação Inst. Óleos*, n. 3, p. 91, 1945.
- PARENTE, E. J. de S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza-CE: Tecbio, 2003.
- _____. *Relatório PI BR 8007957*. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1980
- PERTERSON, G. R.; SCARRACH, W. P. J. *Am. Oil Chem. Soc.*, n. 61, p. 1.597, 1984.
- SANT'ANNA, J. P. *Química e Derivados* 2003, n. 416, p. 8, s.d.
- SCHWAB, A. W. et alii. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, n. 65, p. 1.781, 1988.

- SHAY, E. G. *Biomass Bioenergy*, n. 4, p. 227, 1993.
- SPRULES, F. J.; PRICE, D. *U.S. Patent 2 366 494*. 1950.
- STERN, R. et alii. U.S. Patent 5 908 946, 1999. *Chem. Abs.*, v. 128, n. 17, p. 206156A, 1998.
- SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C.; MUNDIM, K. C. *Sistema de Conversão de Óleos Vegetais, Óleos Usados e Gorduras Animais em Óleos Combustíveis*. PI BR 0204019-0, 2002.
- SUPPES, G. J et alii. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, n. 78, p. 145, 2001.
- VIGLIANO, R. *Brasil Energia*, n. 274, p. 54, 2003.
- WRIGHT, H. J. et alii. *Oil and Soap*, n. 21, p.148, 1944.

CELIDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA OPERABLES EN MEZCLAS METANO-AIRE

Noemí Elizabeth Walsöe de Reca

I. RESUMEN

Este trabajo tuvo como objetivo principal la generación de energía eléctrica a partir de hidrocarburos, fundamentalmente de metano, empleando celdas de combustible cerámicas, conocidas en la literatura como “celdas de óxido sólido”. Este tipo de celdas permite la oxidación directa de hidrocarburos, sin necesidad de introducir una etapa previa de reformado, sino que el mismo se produce en el propio ánodo de las celdas (“reformado interno”). Se estudiaron nuevos métodos de síntesis y las propiedades eléctricas y catalíticas de materiales modernos para electrolito y electrodos que permiten reducir la temperatura de operación de las mismas, incluyendo nuevos ánodos basados en conductores mixtos nanoestructurados de ZrO_2-CeO_2 . Asimismo, se investigó un nuevo diseño que permite simplificar los dispositivos, denominado “celda de combustible de una cámara”, que opera en mezclas de hidrocarburos y aire (sin necesidad de separar ambos gases, como en las celdas de combustible convencionales), gracias al empleo de electrodos selectivos a cada gas. Las celdas de combustible desarrolladas en este trabajo operan con metano, pero también pueden hacerlo con otros hidrocarburos (etano, propano, etc.), gas natural, biogas, etc.

2. INTRODUCCIÓN

Este trabajo se centró en la preparación y evaluación de celdas de combustible de óxido sólido operables con hidrocarburos. Esto tiene gran relevancia para los países del Mercosur, que tienen importantes reservas de estos gases. Por ejemplo, se podrían usar para llevar energía eléctrica a regiones alejadas de las redes de distribución, utilizando gas natural o biogas como combustible. Se debe destacar que estas celdas también pueden operar con hidrógeno (H_2) y, por lo tanto, emplearse en otras aplicaciones.

Si bien se considera que el H_2 es el combustible del futuro, aún existen diversos problemas por resolver para poder aplicarlo en forma extensiva, por la peligrosidad de su almacenamiento y su elevado costo. Por supuesto, sería importante resolver estos problemas, ya que el empleo del H_2 evitaría completamente la emisión de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera (el CO_2 es un gas de efecto invernadero y es una de las causas principales del calentamiento global). Sin embargo, aún serán necesarios muchos años para convertir el uso del H_2 en una realidad y, por lo tanto, a corto o mediano plazo es necesario lograr un empleo más eficiente de los hidrocarburos. Esto permitiría reducir las emisiones de CO_2 y cuidar las reservas de combustibles. Para esto, una propuesta interesante son las celdas de combustible de óxido sólido, que pueden operar en forma directa con metano (CH_4) y otros hidrocarburos, sin tener que incluir una etapa previa de “reformado” a H_2 , como ocurre en otros tipos de celdas de combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que permiten la conversión de la energía de una reacción química en energía eléctrica. En el caso más sencillo, la reacción que se aprovecha es la de formación de agua a partir de H_2 y oxígeno (O_2). Para ello, separando ambos gases, se emplea un electrolito sólido (conductor iónico) conductor por iones óxido (O^{2-}) o por protones (H^+). El electrolito permite el transporte de los iones de un lado al otro de la celda para producir la reacción entre ambos gases.

La posibilidad de generar energía eléctrica con celdas de combustible fue propuesta ya en 1839 por William Grove, pero las mismas dejaron de ser una curiosidad científica recién en los años '60 cuando

el programa espacial de los Estados Unidos las empleó para dar energía eléctrica, calor y agua en las misiones Apollo. Se cree que en el futuro serán utilizadas en viviendas, automóviles, celulares, computadoras portátiles, etc. Desde un punto de vista teórico, estos dispositivos son atractivos pues podrían alcanzar altas eficiencias, del orden del 95%, en comparación con el límite de las máquinas térmicas $(T_2 - T_1)/T_2$, que llegan sólo al 30%. En la práctica, no se han logrado eficiencias tan altas (65% en la actualidad), pero en los últimos años se han logrado importantes mejoras, por lo que las celdas de combustible tienen un creciente interés en la comunidad científica.

Existen distintos tipos de celdas de combustible, de acuerdo con el electrolito empleado y la temperatura de operación (ver Tabla 1). Las celdas que operan a temperaturas más bajas, de aproximadamente 80°C, denominadas “celdas de membrana de intercambio protónico” (‘Proton-Exchange Membrane Fuel Cells’, PEMFCs), emplean electrolitos poliméricos que conducen por H^+ . Las “celdas de combustible de óxido sólido” (‘Solid-Oxide Fuel Cells’, SOFCs), en cambio, normalmente emplean electrolitos cerámicos basados en ZrO_2 que conducen por anión O^{2-} a muy alta temperatura (800-1000°C). Existen también celdas basadas en electrolitos de carbonato fundido, que conducen por iones carbonato (CO_3^{2-}) y operan a aproximadamente 650°C.

Tabla 1- Clasificación de las celdas de combustible. SOFC: celdas de óxido sólido; MCFC: celdas de carbonato fundido; PAFC: celdas de ácido fosfórico; PEMFC: celdas de membrana de intercambio protónico

Celda	Temperatura	Ión móvil	Operación
PEMFC	80 °C	H^+	Reformado externo a H_2 (CO < 10 ppm)
PAFC	200 °C	H^+	Reformado externo a H_2 (CO < 5%)
MCFC	650 °C	$(CO_3)^{2-}$	Pueden operar con hidrocarburos
SOFC	500-1000 °C	O^{2-}	Pueden operar con hidrocarburos

Es importante tener en cuenta que las celdas de menor temperatura de operación tienen menor eficiencia y el procesamiento del combustible es más complejo: mientras las SOFCs pueden operar con H₂, CO, CH₄, etc., las PEMFCs requieren H₂ de alta pureza.

Básicamente, los procesos que tienen lugar en las SOFCs son la reducción de O₂(g) a O²⁻ en el cátodo, el transporte de iones O²⁻ a través del electrolito sólido y la reacción de estos iones con el combustible en el ánodo. Los electrones liberados en esta última reacción, circulan nuevamente hacia el cátodo a través de un circuito externo.

Las SOFCs emplean usualmente electrolitos sólidos de “circonia” (dióxido de circonio, ZrO₂) estabilizada en fase cúbica con óxido de itrio (YSZ, ‘Ytria Stabilized Zirconia’), con una composición de ZrO₂-8 a 10 %molar Y₂O₃, ya que tienen una alta conductividad iónica a temperaturas de 800-1000°C y una excelente estabilidad química (MIN, N. Q., 1995). La menor valencia del itrio (3+) comparada con la del circonio (4+) genera vacancias de oxígeno en la red cristalina, permitiendo el transporte de iones O²⁻.

Los materiales para cátodo han sido también extensamente estudiados. Los mismos deben favorecer la reacción de reducción del oxígeno:

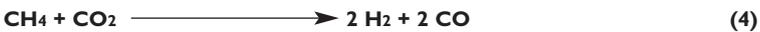
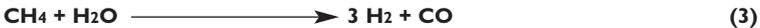


y por lo tanto deben tener alta conductividad electrónica, para proveer los electrones necesarios en la reacción (1). Dado que esta reacción se produce en los puntos de contacto triple [gas/cátodo/ electrolito], el cátodo debe ser poroso para permitir el acceso del O₂ a la interfaz [cátodo/electrolito]. Además, es importante que tenga una mínima reactividad con el electrolito y una expansión térmica a alta temperatura compatible con la del electrolito. Si bien se han propuesto distintos materiales, se acepta que los cátodos más adecuados para la operación de celdas con electrolitos de YSZ son las manganitas de lantano y estroncio (LSM, La_{1-x}Sr_xMnO₃, con 0.1 ≤ x ≤ 0.5) (MIN, N. Q., 1995).

A diferencia de lo que ocurre con el electrolito y el cátodo, aún no se han encontrado materiales para ánodo adecuados. En el ánodo se produce la oxidación del combustible:



y por lo tanto debe tener, como el cátodo, alta conductividad electrónica y porosidad. Además, como ya se mencionó, es importante desarrollar celdas que puedan operar con hidrocarburos. En este sentido, las SOFCs se destacan porque pueden ser operadas con CH₄, mientras que las PEMFCs necesitan una etapa previa (externa a la celda) de producción de H₂ a partir de los hidrocarburos, conocida como “reformado”. Esto provoca un aumento de costo y complejidad, como también una reducción de la eficiencia de las celdas. Las SOFCs, en cambio, pueden emplear ánodos en base a níquel que permiten un “reformado interno” del CH₄ en el propio ánodo de la celda. El níquel favorece la reacción de conversión de CH₄ a H₂ y CO en presencia de H₂O o CO₂:



y, posteriormente, los iones O²⁻ provenientes del electrolito reaccionan con el H₂ y el CO. Dado que el níquel no tiene una expansión térmica comparable a la circonia y que se sinteriza a las temperaturas de operación típicas de las SOFCs, normalmente se utilizan materiales compuestos de níquel y circonia. Sin embargo, estos ánodos no son adecuados cuando se usa gas natural como combustible, porque en este caso están presentes otros hidrocarburos además del CH₄ y el níquel causa la formación de grafito, lo que degrada a las celdas. El desarrollo de nuevos ánodos adecuados para operar con gas natural es un tema de gran interés actual (STEELE, B.C.H., 1989; PERRY MURRAY, E., 1999; PARK, S., 2000).

Otro tema de interés tecnológico es el desarrollo de nuevos materiales para electrolito y electrodo adecuados para reducir la temperatura de operación de las celdas. Esto es deseable para evitar problemas de degradación por choque térmico, reacciones en las interfaces [electrolito/electrodo], problemas de estabilidad química de los materiales en atmósfera reductora u oxidante, etc., lo que permitiría, además, tener menos restricciones para la elección de los materiales de interconexión utilizados y reducir los costos.

Dentro de los materiales propuestos como electrolito para celdas de temperatura intermedia a estos materiales, se destacan los cerámicos

de CeO_2 dopado con Sm_2O_3 ('Samaria-doped Ceria', SDC), Gd_2O_3 (GDC) o Y_2O_3 (YDC) y los de $(\text{La};\text{Sr})(\text{Ga};\text{Mg})\text{O}_3$. Mientras los electrolitos en Base a CeO_2 son conocidos desde hace muchos años (MIN, N. Q., 1995), los cerámicos de $(\text{La};\text{Sr})(\text{Ga};\text{Mg})\text{O}_3$ fueron descubiertos hace sólo una década (ISHIHARA, T., 1994; FENG, M., 1994).

En cuanto a los cátodos de temperatura intermedia, se investigan actualmente diversas perovskitas con conductividad mixta (conducen simultáneamente por iones O^{2-} y electrones), por ejemplo: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) y $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (SSC) (SKINNER, S. J., 2001). Los conductores mixtos tienen gran interés porque la reacción (2) se produce en toda la superficie del electrodo, a diferencia de lo que ocurre con conductores electrónicos, para los cuales dicha reacción ocurre sólo en los puntos de contacto triple [electrodo/electrolito/gas]. La diferencia entre ambos casos se muestra en la Figura 1. El mayor número de puntos de reacción es importante, ya que la misma resulta más eficiente. Esto vale tanto para el ánodo (en este caso el gas es el combustible) como para el cátodo (aire).

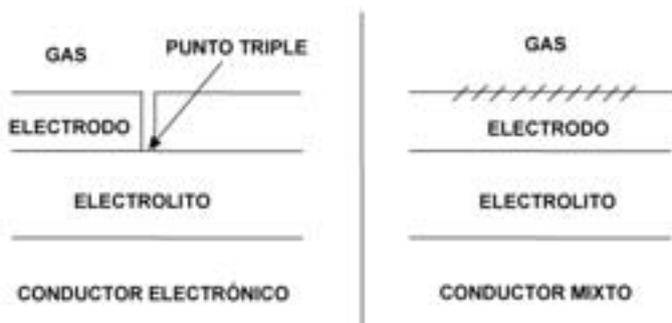
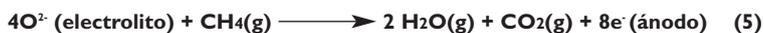


Figura 1. Puntos activos para las reacciones de electrodo, dependiendo de las propiedades eléctricas del mismo (conducción electrónica o mixta)

En cuanto al ánodo, se estudiarán materiales compuestos cerámico/metal ('cermets') de Ni o Cu y cerámicos basados en CeO_2 , que tienen buenas propiedades catalíticas para la oxidación de CH_4 . En este tema, un objetivo importante es obtener ánodos que catalicen la oxidación directa de CH_4 (y de otros hidrocarburos), evitando completamente el reformado, tanto interno como externo. En el caso del CH_4 , esta reacción es:



De esta manera, evitando introducir reacciones intermedias como las reacciones (3) y (4), se espera lograr una mayor eficiencia (STEELE, B.C.H., 1989; PERRY MURRAY, E., 1990).

En este trabajo, se prepararon y estudiaron electrolitos y electrodos adecuados para temperaturas altas o intermedias. En el caso del electrolito, se desarrollaron nuevas rutas de síntesis de polvos nanocristalinos de ZrO_2 -8 %molar Y_2O_3 (para alta temperatura) y de CeO_2 -10 %molar Sm_2O_3 (para temperaturas intermedias), que se emplearon para la preparación de los cerámicos densos. También se estudiaron las propiedades eléctricas de estos materiales. En el caso del cátodo, se desarrollaron perovskitas de LSM y de SSC para temperaturas altas e intermedias, respectivamente. Finalmente, una muy importante contribución de este trabajo es el estudio de nuevos materiales para el ánodo basados en el empleo de conductores mixtos nanoestructurados de ZrO_2 - CeO_2 . Este material presenta fases metaestables en soluciones sólidas homogéneas en composición, las cuales tienen excelentes propiedades catalíticas para la oxidación de CH_4 . Como estas soluciones sólidas presentan fases de estructura cristalina muy similar, se realizó un estudio estructural detallado empleando técnicas de caracterización con radiación sincrotrón.

Otro tema fundamental investigado en este trabajo fue la evaluación de nuevos diseños de celdas de óxido sólido. En especial, se estudió un nuevo diseño propuesto recientemente denominado celdas de combustible de óxido sólido de una cámara (HIBINO, T. et alii., 2000a, 2000b, 2000c, 2002; NAPPORN, T.W., 2004). Éstas son celdas que operan en mezclas de aire e hidrocarburos (Figura 2), a diferencia de las celdas convencionales, que cuentan con dos cámaras donde se separan completamente el aire y el combustible. La principal ventaja de este diseño es que, al no separarse los gases, se simplifica considerablemente la celda y se reduce su volumen, peso y costo, lo cual tiene un gran impacto tecnológico. En este trabajo se probaron celdas de una cámara de alta o media temperatura operadas en mezclas de CH_4 y aire.

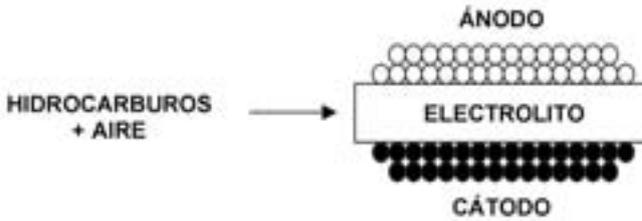
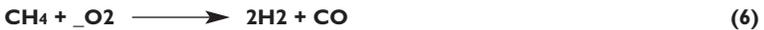


Figura 2. Esquema de las celdas de óxido sólido de una cámara. Las mismas operan en mezclas de hidrocarburos y aire, con electrodos selectivos a cada gas.

Las celdas de una cámara se basan en el empleo de catalizadores selectivos a las reacciones de cada electrodo: la reducción del oxígeno en el cátodo y la oxidación del combustible en el ánodo. En este último caso, se aprovecha el O₂ presente para producir la oxidación parcial del combustible. Por ejemplo, en el caso del CH₄, esta reacción es:



Una vez producida la misma, los iones O²⁻ provenientes del electrolito reaccionan con el H₂ y el CO para dar H₂O y CO₂, respectivamente. El interés de las celdas de una cámara se debe a que la oxidación parcial de hidrocarburos se puede producir a temperaturas intermedias y, por lo tanto, en principio, es posible reducir la temperatura de operación de las celdas, mientras que el reformado interno sólo puede lograrse a alta temperatura.

En este trabajo se presentan estudios sobre celdas de una cámara de alta temperatura de LSM/YSZ/NiO (el ánodo es de óxido de níquel, que se reduce a níquel metálico en operación) y de LSM/YSZ/NiO-ZrO₂-CeO₂. En estas últimas, se emplearon ánodos de materiales compuestos de NiO y ZrO₂-CeO₂, que es una propuesta original desarrollada en este trabajo. Asimismo, se presentan los resultados obtenidos para celdas de una cámara de temperatura intermedia de SSC/SDC/NiO-SDC-PdO. La introducción de PdO permite obtener una actividad catalítica adecuada para la oxidación de CH₄ a temperaturas intermedias.

Antecedentes de los laboratorios participantes

El CINSO investiga desde 1994 la obtención y propiedades de materiales nanoestructurados. Se estudian métodos químicos de sín-

tesis de polvos nanocristalinos (en especial, el método de gelificación-combustión (LAMAS, D. G., 1999, 1999, 2000, 2001, 2002; FRAIGI, L. B., 1999; JUÁREZ, R. E. et alii., 2000; BIANCHETTI, M. F. et alii., 2002; ROSSO, A., 2004), a partir de los cuales se preparan cerámicos de grano submicrométrico o bien películas gruesas nanoestructuradas. Principalmente, se estudian materiales para sensores de gases y celdas de combustible de óxido sólido. El CINSO investiga también los mecanismos de retención de fases metaestables en materiales nanoestructurados. Por ejemplo, se investigan los mecanismos de retención de la fase tetragonal en materiales basados en ZrO_2 y las distintas formas metaestables que presenta esta fase en soluciones sólidas homogéneas en composición (LAMAS, D. G., 1999, 2000, 2001, 2003, 2004a, 2004b; ROSSO, A., 2004; LASCALEA, G. E., 2004).

El laboratorio de Cristalografía del Instituto de Física cuenta con una amplia experiencia en las técnicas de caracterización con radiación sincrotrón. En especial, se destaca la trayectoria del Prof. Dr. Aldo Craievich, quien fue uno de los principales investigadores que llevaron adelante la construcción del LNLS en Brasil. Las actividades del Prof. Dr. Aldo Craievich relacionadas con dicho Laboratorio Nacional comenzaron en 1981 con las primeras conversaciones de un grupo pequeño de científicos brasileños, de 1982 a 1986 en la fase de discusión de la viabilidad del proyecto, de 1987 a 1997 en la etapa de construcción de la fuente y de las líneas de luz, y de 1997 hasta hoy como usuario frecuente. De 1981 a 1986 participó en numerosas actividades y eventos asociados a la propuesta de construcción de una fuente de luz sincrotrón en Brasil, actuando como Coordinador del Proyecto Radiación Sincrotrón del CNPq (PRS/CNPq) de 1982 a 1986. En esa época, fue autor de varios artículos en los cuales surgió la propuesta de la construcción de un laboratorio de luz sincrotrón el Brasil mencionada y descrita públicamente (CRAIEVICH, A. F., 1984). A partir de la creación del LNLS en 1987 hasta su conclusión en 1997, actuó como Investigador Titular, Director Adjunto y Jefe del Departamento Científico del LNLS. El status del proyecto y las características de la fuente y de las líneas de luz, en la fase final de la construcción de las mismas, están descritos en las referencias (CRAIEVICH, A. F., 1997) y (RODRIGUES, A. R. D.; 1998). Las

partes experimentales de todas las investigaciones que desarrolló a partir de 1997 se realizaron en el LNLS. Su fuerte interacción con este Laboratorio Nacional, que continúa actualmente como usuario externo, condujo a un total de 54 artículos sobre diversos temas, publicados en revistas indexadas, en sólo 7 años. En el LNLS se han realizado hasta hoy más de 1500 proyectos de investigación relacionados con diversas áreas de la ciencia y de la tecnología, por científicos de Brasil y de diversos países de América Latina. Se puede afirmar que su impacto positivo en la ciencia brasileña y latinoamericana es claro e irreversible (CRAIEVICH, A. F., 2002). Las contribuciones específicas del Prof. Aldo Craievich al desarrollo de las líneas de luz y de la instrumentación asociada del LNLS se refieren, principalmente, a las líneas de difracción de rayos X, difusión de rayos X a pequeños ángulos y absorción de rayos X.

El grupo de oxidación del Laboratorio de Procesos Catalíticos estudia la cinética de reacciones catalizadas por sólidos. Esto comprende la evaluación cinética a partir de las medidas de la actividad y selectividad empleando reactores catalíticos, escala banco, operados en forma continua. También estudia las propiedades estructurales (difracción de rayos X, reducción a temperatura programada, etc.) y texturales (superficie específica, volumen de poros, etc.) del sólido catalizador. También se trata de dilucidar el mecanismo de la reacción catalítica a partir del análisis de los resultados cinéticos y su vinculación con las características del sólido antes y después de la reacción.

3. METODOLOGÍA EMPLEADA

I. Síntesis, caracterización y propiedades de electrolitos de SOFCs: desarrollo de nuevas rutas de síntesis de los polvos precursores

Un tema de gran importancia es el desarrollo de nuevas rutas de síntesis que permitan reducir el costo de la preparación de las celdas de combustible. Esto es fundamental para que esta forma de generación de energía sea competitiva en comparación con los métodos convencionales. En este trabajo se desarrollaron nuevas rutas de síntesis de óxidos nanoestructurados por el método de gelificación-combustión.

El método de gelificación-combustión está basado en la gelificación de soluciones de nitratos de los metales de interés mediante el agregado de un compuesto orgánico (glicina, ácido cítrico, urea, etc.), y la posterior combustión debida a la reacción redox exotérmica entre los iones nitrato y dicho compuesto. La violenta expulsión de gases en la combustión desintegra al gel precursor, produciendo nanopartículas. Finalmente, las cenizas obtenidas se calcinan a temperaturas moderadas para eliminar los residuos carbonosos sin producir un crecimiento excesivo del tamaño de la cristalita. En la Figura 3a se muestra una reacción de combustión para la síntesis de polvos de $ZrO_2-Y_2O_3$ empleando ácido cítrico como combustible, la Figura 3b muestra las cenizas resultantes de la combustión y la Figura 3c presenta el polvo calcinado ($600^\circ C$, 2 hs.). En este trabajo se propone y se estudia una ruta original basada en el empleo de lisina como combustible. El detalle de los procesos empleados para la síntesis de polvos nanocristalinos de $ZrO_2-Y_2O_3$ y $CeO_2-Sm_2O_3$ se explica a continuación.



Figura 3. (a) Proceso de combustión para la síntesis de polvos de $ZrO_2-Y_2O_3$ empleando ácido cítrico como combustible. (b) Cenizas obtenidas luego de la combustión. (c) Polvo nanocristalino obtenido luego de una calcinación a $600^\circ C$ durante 2 hs.

Preparación de electrolitos sólidos de ZrO₂-Y₂O₃

Se sintetizaron polvos de ZrO₂-8 %molar Y₂O₃ partiendo de ZrOCl₂.8H₂O e Y₂O₃, con una pureza de 99.9%. Estos reactivos de partida fueron disueltos en ácido nítrico en la proporción adecuada y la solución resultante fue concentrada en una placa calefactora hasta la completa eliminación de los iones cloruro. Luego se diluyó con agua destilada y se agregó lisina como combustible en una proporción de 1.3 moles por mol de metal. Esta proporción fue determinada en trabajos anteriores desarrollados en el CINSO (LASCALEA, G. E., 2004). El pH se ajustó con NH₄OH siguiendo el criterio de alcanzar el pH más alto posible sin que se observe un precipitado permanente que no supere la neutralidad. La solución preparada fue concentrada sobre una placa calefactora a 200 °C hasta la formación de un gel oscuro y viscoso que se espumifica en las últimas instancias de calentamiento. La espuma resultante comienza a arder de forma repentina debido a la reacción de oxidación-reducción exotérmica producida entre los iones nitrato (oxidantes) y la lisina (reductor). La combustión se autosostiene con una importante evolución de gases durante varios segundos hasta que, finalmente, se apaga. Las cenizas resultantes fueron calcinadas en aire a 600°C durante 2 hs. para eliminar los residuos carbonosos.

Para la preparación de cerámicos densos, los polvos anteriores fueron molidos con un mortero y prensados uniaxialmente a 200-300 MPa, sin introducir aglomerantes. Los discos así obtenidos fueron sinterizados a 1500-1600°C. Las propiedades de los cerámicos obtenidos a partir de los polvos sintetizados por gelificación-combustión nitrato-lisina fueron comparadas con las de cerámicos preparados a partir de polvos comerciales de origen japonés de la empresa Tosoh Co. (TZ-8Y) en condiciones similares.

Preparación de electrolitos sólidos de CeO₂-Sm₂O₃

Se prepararon polvos de CeO₂-10 %molar Sm₂O₃ por gelificación-combustión empleando lisina como combustible, partiendo de Ce(NO₃)₃.6H₂O y de Sm(NO₃)₃.6H₂O (con una pureza mínima de 99.9%). Estos reactivos fueron disueltos en un pequeño volumen de agua destilada, en la proporción adecuada para la composición final

deseada, y se agregó lisina en la proporción necesaria para producir una combustión estequiométrica. Si la combustión es estequiométrica, únicamente se tiene como producto de la reacción, además del óxido deseado, H_2O , CO_2 y N_2 . En caso contrario, pueden producirse otros gases, como CO o NO_x . La calcinación se realizó a $400^\circ C$.

Para la preparación de cerámicos densos, los polvos obtenidos fueron molidos con un mortero y prensados uniaxialmente a 200 MPa. El sinterizado se realizó a $1600^\circ C$.

Caracterización de los materiales obtenidos

Las fases presentes en polvos y cerámicos densos se identificaron por difracción de rayos X (XRD), empleando un difractómetro Philips PW3710. El tamaño medio de cristalita de los polvos se evaluó mediante la ecuación de Scherrer. El área específica de los polvos obtenidos se midió con un equipo Quantachrome Autosorb-1-C.

La densidad de los discos sinterizados fue evaluada por el peso y la medición de sus dimensiones y su microestructura se estudió por microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), mediante un microscopio Philips-Electroscan 2010. La caracterización eléctrica de los mismos se realizó por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) empleando un potencióstato-galvanostato EG&G-PAR modelo 273A acoplado con un analizador de respuesta en frecuencia Schlumberger SI 1255. Estas mediciones se realizaron en aire entre 200 y $400^\circ C$, con electrodos de plata. Se trabajó en el rango de frecuencias 0.1 Hz - 100 kHz con voltajes de 100 a 500 mV.

2. Nuevos electrodos basados en conductores mixtos nanoestructurados de alta área específica

Una propuesta original muy importante que se realiza en este trabajo para aumentar la eficiencia de las SOFCs es el empleo de nuevos electrodos de conductores mixtos nanoestructurados de alta área específica. En este caso, se tendrá mayor área de reacción que en materiales de granos mayores (ver Figura 4). Esto es válido tanto para el cátodo como para el ánodo. En este trabajo, se estudiaron conductores mixtos basados en soluciones sólidas de ZrO_2-CeO_2 , que fueron empleados, formando materiales compuestos con NiO, en el ánodo de

celdas de una cámara operadas en mezclas de metano y aire. Estos ánodos fueron preparados por tecnología de película gruesa a partir de polvos nanocristalinos sintetizados por el método de gelificación-combustión.



Figura 4. Puntos activos para las reacciones de electrodo, dependiendo de su área específica, en el caso del empleo de conductores mixtos como electrodo. Esto vale tanto para la oxidación del combustible en el ánodo como para la reducción del O_2 en el cátodo.

Para realizar una evaluación completa de la performance de soluciones sólidas de ZrO_2-CeO_2 en el ánodo, fue necesario hacer un estudio muy detallado por diversas técnicas. Las soluciones sólidas homogéneas en composición de ZrO_2-CeO_2 presentan formas metaestables de la fase tetragonal, que son de gran importancia tecnológica en catálisis de 3 vías. La síntesis de estas soluciones sólidas es compleja porque se trata de composiciones que, de acuerdo al diagrama de equilibrio de fases, corresponden a materiales bifásicos con una mezcla de las fases tetragonal y cúbica, que tienen distinta composición. Sin embargo, es posible retener la homogeneidad en composición en forma metaestable siguiendo algunos métodos de síntesis específicos. En este trabajo, se estudió la síntesis de soluciones sólidas homogéneas en composición de ZrO_2-CeO_2 por el método de gelificación-combustión siguiendo un proceso similar al propuesto en el ítem anterior para la síntesis de polvos de $ZrO_2-Y_2O_3$. En este caso se partió de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ambos de pureza analítica) y se empleó glicina como combustible, en una proporción 5 moles de glicina por mol de metal.

Para identificar las fases presentes en las soluciones sólidas de ZrO_2-CeO_2 se emplearon técnicas de caracterización con radiación de sincrotrón, experiencias realizadas en el Laboratorio Nacional de Luz

Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil). Esto fue necesario debido a que las formas de la fase tetragonal y la fase cúbica presentan diferencias muy sutiles. En estas investigaciones, se emplearon las técnicas de difracción de rayos X (XRD, en las líneas XRD-1 y XPD del LNLS) y de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS, en la línea XAS del LNLS).

También se realizaron estudios por XRD de laboratorio (con un difractómetro comercial convencional), para controlar la calidad de las muestras a analizar en el LNLS. Los estudios de pérdida de homogeneidad en composición de las soluciones sólidas estudiadas en función de la temperatura también se realizaron por XRD de laboratorio.

La superficie específica fue determinada por el método BET a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a su temperatura de ebullición normal (-196 °C). Los ensayos se llevaron a cabo en un sortómetro Gemini 2360 de Micromeritics que reporta automáticamente la superficie específica y el volumen total de poros. El volumen de microporos se estimó mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevitch (D-R) (GREGG, S. J., 1982).

Para determinar el contenido de carbón remanente en las muestras después del proceso de calcinación, se llevaron a cabo ensayos con un analizador elemental EA1108El, diseñado para la determinación micro, semi-micro y macro, del contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Los ensayos de Reducción a Temperatura Programada (TPR) se realizaron en un equipo convencional de laboratorio equipado con detector de conductividad térmica. Las muestras sólidas fueron secadas previamente a 110°C hasta obtener una masa constante, de aproximadamente 100 mg. La mezcla reductora contenía 4,5 % molar de H_2 y balance de N_2 , con un flujo total de 115 $Ncm^3.min^{-1}$. La temperatura fue variada desde 100 °C a 1000 °C a una velocidad de 10°C.min⁻¹. Las condiciones seleccionadas siguen las recomendaciones sugeridas para esta técnica en las referencias (MONTI, D. A., 1983) y (MALET, P., 1988).

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo convencional, de acero inoxidable de 9,96 mm de diámetro interno, operado isotérmicamente y a presión atmosférica. La temperatura de reacción se midió con una termocupla colocada dentro del lecho

catalítico. La composición de la alimentación y del efluente del reactor se determinó por cromatografía gaseosa en línea (cromatógrafo HP 6890+, columna CTR1 de 6ft x \varnothing , concéntrica, tipo tubo conteniendo Molecular Sieve 5A y Porapak Q, y detector TCD). La conversión de CH_4 fue calculada como (moles de CH_4 convertido/moles de CH_4 alimentados) en la unidad de tiempo. El reactor se operó en condiciones de estado estacionario en las siguientes condiciones operativas: masa de catalizador 90 mg; flujo total $229 \text{ Ncm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; fracción molar de CH_4 0,01; fracción molar de O_2 0,04; balance de N_2 ; rango de temperatura 450-850°C. Debido a que la oxidación de CH_4 es altamente exotérmica, el lecho catalítico se diluyó con partículas inertes en una relación másica de 20/1 para evitar efectos térmicos adversos. Se llevaron a cabo ensayos catalíticos preliminares para asegurar que a las condiciones operativas seleccionadas fuera despreciable la contribución de la reacción homogénea a la conversión y que no existieran limitaciones difusionales interparticulares e intraparticulares.

3. Preparación y evaluación de celdas de combustible de óxido sólido de una cámara operables a alta y media temperatura en mezclas de metano y aire

Preparación de celdas de óxido sólido de una cámara de alta temperatura

Para la preparación de estas celdas, se utilizaron cerámicos de ZrO_2 -8 %molar Y_2O_3 preparados a partir del polvo comercial Tosoh como electrolito. El mismo fue compactado uniaxialmente y sinterizado a 1600°C durante 3 hs. Se eligieron estos cerámicos ya que presentaron una mejor conductividad iónica total que los preparados a partir de los polvos sintetizados por gelificación-combustión nitrato-lisina.

En el caso del cátodo, se sintetizaron polvos de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ por el método de liquid-mix partiendo de reactivos de pureza analítica y se varió la temperatura de calcinación entre 800 y 1200°C. Con estos polvos, se probaron pastas con distintos solventes (etilenglicol, etil carbitol y glicerina) y se buscaron las condiciones adecuadas para optimizar la adhesión y la morfología de la película variando la rugosidad del electrolito y las condiciones del sinterizado (la temperatura se varió entre 1100 y 1350°C y el tiempo entre 1 y 4 hs.). Las películas

obtenidas fueron estudiadas en celdas simétricas LSM/YSZ/LSM por espectroscopía de impedancia a 900°C en aire. La mejor adhesión y la menor resistencia de electrodo se lograron con polvos calcinados a 1100°C, empleando glicerina como solvente, puliendo la superficie del electrolito con un papel abrasivo para obtener una rugosidad importante y realizando el sinterizado a 1300°C durante 1.5 hs.

Para el ánodo, se analizaron películas gruesas de NiO y de materiales compuestos de NiO/ZrO₂-CeO₂, empleando, en el último caso, soluciones sólidas de ZrO₂-50, 70 ó 90 %molar CeO₂. Estas películas gruesas fueron preparadas a partir de polvos de NiO y ZrO₂-50, 70 ó 90 %molar CeO₂ sintetizados por los métodos de liquid-mix y gelificación-combustión nitrato-glicina, respectivamente, partiendo de reactivos de pureza analítica. La calcinación de los polvos de NiO se realizó a 800°C, mientras que los polvos de ZrO₂-CeO₂ fueron calcinados a 600°C. Como en el caso del cátodo, se prepararon pastas con glicerina como solvente y se pulió la superficie del electrolito con un papel abrasivo antes de depositarlas para lograr una mejor adhesión. Las celdas de LSM/YSZ/NiO fueron elegidas como celdas de referencia, ya que su performance ha sido informada en la referencia (HIBINO, T. et alii, 2000c). El sinterizado de los ánodos de NiO se realizó a 1300°C durante 1.5 hs. En el caso de los ánodos de NiO/ZrO₂-CeO₂, se prepararon mezclas de NiO y ZrO₂-50, 70 ó 90 %molar CeO₂ en una proporción de 3 a 1 en peso y se sinterizaron a temperaturas entre 900 y 1100°C.

Preparación de celdas de óxido sólido de una cámara de temperatura intermedia

En este caso, se emplearon cerámicos de CeO₂-10 %molar Sm₂O₃ preparados a partir de los polvos obtenidos por gelificación-combustión. El espesor de los cerámicos se redujo mediante pulido con papel abrasivo hasta alcanzar un valor de 0.2 mm.

Se empleó un ánodo basado en NiO, formando un material compuesto con CeO₂-Sm₂O₃ (en una proporción de 30% en peso) y PdO (7% en peso). El PdO se introdujo porque cataliza la oxidación de metano a temperaturas moderadas (HIBINO, T. et alii, 2002). Estos materiales fueron sintetizados por gelificación-combustión, siguiendo

la ruta más adecuada en cada caso. Se prepararon pastas mezclando estos polvos en la proporción indicada y empleando glicerina como solvente. El sinterizado se realizó a 1300°C durante 2 hs.

Para el cátodo, se sintetizaron polvos de $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ por el método de liquid-mix. La temperatura de calcinación fue de 800°C. Con estos polvos se fabricaron pastas empleando glicerina como solvente y se depositaron sobre la superficie del electrolito, previamente pulida con un papel abrasivo, como se mencionó en el caso de las celdas de alta temperatura. El sinterizado se realizó a 1000°C durante 2 hs.

Evaluación de las celdas de combustible de óxido sólido de una cámara

Las celdas fueron evaluadas con un galvanostato-potenciostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273A variando la corriente aplicada, para mezclas de CH_4 y aire con proporciones de CH_4 a O_2 de 1/1 a 2/1. El flujo total de gas se varió entre 300 y 800 cm^3/min . La temperatura de operación se varió entre 800 y 950°C para las celdas de alta temperatura y entre 500 y 650°C para las celdas de temperatura intermedia.

Para coleccionar la corriente, inicialmente se utilizaron mallas de platino y de oro (construidas con alambres de estos metales) para el ánodo y el cátodo, respectivamente, en forma similar a lo propuesto en la referencia (HIBINO, T. et alii, 2000c). Dado que la densidad de potencia obtenida con esta configuración resultó muy inferior a la informada en dicho trabajo, se realizó una modificación en el colector de corriente en el ánodo y se empleó una película porosa de platino. Esto permitió aumentar significativamente la densidad de potencia. En el caso del cátodo, no fue posible emplear una película porosa de oro en las celdas de alta temperatura, ya que a temperaturas de operación típicas de estas celdas, el oro se sinteriza y la porosidad disminuye significativamente. En cambio, estos colectores se emplearon en las celdas de temperatura intermedia, que operan a temperatura muy inferior. Como terminales de salida se usaron alambres de platino y oro para el ánodo y el cátodo, respectivamente, en todos los casos.

4. RESULTADOS OBTENIDOS

Preparación y propiedades eléctricas de electrolitos sólidos de YSZ para celdas de combustible de óxido sólido de alta temperatura

Los polvos de ZrO_2 -8 %molar Y_2O_3 sintetizados por gelificación-combustión nitrato-lisina presentaron la fase cúbica, que se retiene a temperatura ambiente gracias a la alta concentración de dopante. Los polvos obtenidos presentaron un tamaño medio de cristalita de 10 nm y una área específica de 60 m²/g.

Los cerámicos de ZrO_2 -8 %molar Y_2O_3 preparados a partir de los polvos sintetizados por gelificación-combustión (YSZ-Lys) también presentaron únicamente la fase cúbica esperada. Los estudios por ESEM mostraron granos de forma poliédrica con tamaños del orden de los micrones tanto en los cerámicos de YSZ-Lys como en los obtenidos a partir de los polvos Tosoh (YSZ-Tosoh). Ambos materiales tuvieron resultados similares en microestructura y tamaño de grano. En ambos casos, las densidades alcanzadas fueron excelentes, entre el 99 y el 100% de la densidad teórica de este material.

La espectroscopía de impedancia permitió estudiar la variación de las resistividades de volumen y de borde de grano de los cerámicos de YSZ-Lys e YSZ-Tosoh en función de la temperatura, para obtener las energías de activación de ambos procesos de migración de los portadores de carga. En la Figura 5 se observa un gráfico de Nyquist típico correspondiente a un cerámico denso de YSZ-Lys sinterizado a 1700°C, medido en aire a 250°C. En este gráfico se representa la parte real de la impedancia ($Re(Z)$) en las abscisas y la parte imaginaria de la impedancia cambiada de signo ($-Im(Z)$) en las ordenadas. Cada punto de dicho gráfico corresponde a una dada frecuencia de la señal eléctrica excitadora, que varía tal como se indica en la figura. En este gráfico se observan, generalmente, dos semicírculos: el izquierdo corresponde a la conducción en volumen (transporte intragranular de los iones O_2^-) y el de la derecha a la conducción a través de los bordes de grano (transporte intergranular). Los diámetros de estos semicírculos permite determinar las resistencias correspondientes a ambos procesos y multiplicando estos valores por el factor geométrico del cerámico

(área/espesor) resultan los valores de resistividad de volumen y de borde de grano a la temperatura correspondiente, siendo la resistividad total la suma de ambas cantidades.

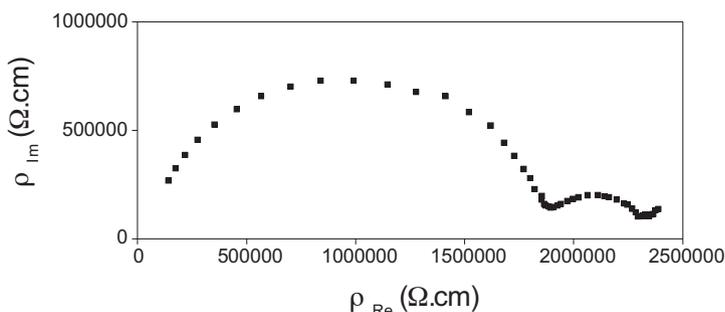


Figura 5. Espectro de impedancia de un cerámico de YSZ-Lys registrado a 250°C.

Las resistividades (de volumen y borde de grano) varían con la temperatura según una ley de Arrhenius:

$$\rho_i(T) = A T \exp(E_i/kT) \quad (7)$$

donde ρ_i es la resistividad, A es un factor preexponencial independiente de la temperatura, E_i es la energía de activación del proceso i y T corresponden a la temperatura absoluta. El factor preexponencial y la energía de activación se pueden determinar de los gráficos de Arrhenius, $\ln(\rho_i/T)$ en función de $1/T$, realizando un ajuste lineal. Las Figuras 6a y 6b muestran los gráficos de Arrhenius correspondientes a las resistividades en volumen y de borde de grano de los cerámicos de YSZ, respectivamente.

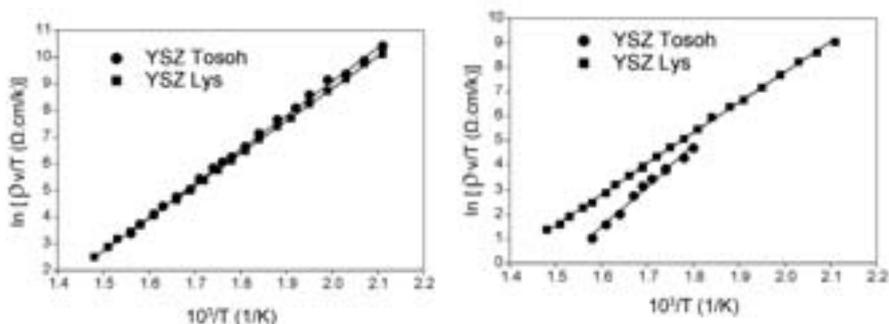


Figura 6. Gráficos de Arrhenius de resistividades de volumen (a) y en borde de grano (b) de los cerámicos de YSZ-Lys e YSZ-Tosoh.

Los gráficos de Arrhenius correspondientes a las resistividades en volumen de los cerámicos de YSZ-Lys e YSZ-Tosoh resultaron muy próximos. Esto se debe a que la resistividad en volumen es característica del material (es decir, depende de la composición y estructura cristalina) y no varía por diferencias en la microestructura. En los gráficos de Arrhenius correspondientes a la resistividad de borde de grano, en cambio, se observan rectas que no coinciden ya que la resistividad de borde de grano es muy sensible a la microestructura, al espesor de los bordes de grano y a las diferencias en el contenido de impurezas que son segregadas al mismo durante el sinterizado.

En la Tabla 2 se exponen las resistividades de volumen, de borde de grano y totales a 300°C de los cerámicos densos de YSZ-Lys e YSZ-Tosoh. En la Tabla 3 se presentan las energías de activación para la conducción en volumen y en borde de grano.

Tabla 2. Resistividades de volumen de borde de grano y totales de los electrolitos cerámicos de YSZ-Lys e YSZ-Tosoh, medidos en aire a 300°C

Cerámico	$\rho_v(300^\circ\text{C})$ ($10^{-5} \Omega\text{cm}$)	$\rho_{bg}(300^\circ\text{C})$ ($10^{-5} \Omega\text{cm}$)	$\rho_T(300^\circ\text{C})$ ($10^{-5} \Omega\text{cm}$)
YSZ-Lys	1.7 ± 0.2	0.58 ± 0.05	2.3 ± 0.2
YSZ-Tosoh	1.9 ± 0.2	0.30 ± 0.05	2.2 ± 0.2

Tabla 3. Energías de activación para la conducción en volumen y en borde de grano de los electrolitos cerámicos de YSZ-lisina e YSZ-Tosoh.

Cerámico	E_v (eV)	E_{bg} (eV)
YSZ-Lys	1.05 ± 0.01	1.07 ± 0.01
YSZ-Tosoh	1.10 ± 0.01	1.42 ± 0.01

Las diferencias en la resistividad de borde de grano de ambos cerámicos podrían deberse a una diferente concentración de impurezas. La literatura informa que la presencia de concentraciones muy pequeñas de SiO_2 en el borde de grano puede afectar seriamente la conductividad de borde de grano del cerámico. En el caso de los cerámicos de YSZ-Lys preparados en este trabajo, estas impurezas pueden haberse introducido en la síntesis de los polvos, ya que, aunque se partió de reactivos de alta pureza, el empleo de vasos de precipitado de Pyrex puede haber causado la difusión de SiO_2 durante el proceso de combustión. Otra etapa donde se puede introducir impurezas de SiO_2 es la molienda, ya que se empleó un mortero de porcelana.

Propiedades estructurales de soluciones sólidas nanoestructuradas homogéneas en composición de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$

En diversos sistemas basados en ZrO_2 se observan tres formas de la fase tetragonal, denominadas t, t' y t'', todas ellas correspondientes al grupo espacial $P4_2/nmc$ (LAMAS, D. G., 1999; LAMAS, D. G., 2000; LAMAS, D. G., 2001; LASCALIA, G. E., 2004). Esto ocurre para soluciones sólidas homogéneas en composición. Las tres formas de la fase tetragonal tienen una estructura cristalina similar, muy cercana a la de la fase cúbica (FCC, tipo fluorita). La forma t es la forma de equilibrio del diagrama de fases y está restringida al límite de solubilidad predicho en el mismo. La forma t' tiene mayor solubilidad, pero es inestable y, en el equilibrio, se transforma en mezcla de las fases tetragonal (forma t) y cúbica. Las formas t y t' tienen cociente axial c/a entre 1.005 y 1.015. Para concentraciones de dopante mayores, existe una tercera forma tetragonal, llamada t'', con $c/a = 1$, pero con los aniones O^{2-} desplazados de sus posiciones en la fase cúbica (sitios 8c del grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}m$), en la dirección del eje c. Finalmente, aumentando

aún más la concentración del dopante, se retiene la fase cúbica. En la fase cúbica, los iones O^{2-} tienen coordenadas fraccionarias ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) y equivalentes por simetría, mientras que en la fase tetragonal están en ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $z(O)$), y equivalentes por simetría, con $z(O)$ entre 0 y $\frac{1}{2}$. Es muy difícil distinguir la fase tetragonal de la cúbica por difracción de rayos X, ya que los parámetros de red, a y c , son muy similares y los rayos X son poco sensibles al corrimiento de los aniones O^{2-} por su bajo número de electrones. En especial, es difícil identificar la forma t'' , que tiene cociente axial $c/a = 1$ y, por lo tanto, no presenta el desdoblamiento de picos característico de la fase tetragonal, en su forma convencional t . La única diferencia entre los difractogramas de la forma t'' y de la fase cúbica es la presencia de algunos picos de muy baja intensidad que corresponden a reflexiones prohibidas en la estructura FCC tipo fluorita de la fase cúbica. La más intensa de estas reflexiones es la (112) (debe recordarse que, en una estructura FCC, los picos de índices de Miller con combinación de números pares e impares tienen intensidad nula).

Las soluciones sólidas nanoestructuradas de ZrO_2-CeO_2 se analizaron por XRD en la línea XRD-1 del LNLS. El sistema ZrO_2-CeO_2 también había sido estudiado en el CINSO, con anterioridad a este trabajo, por difracción de rayos X con un equipo convencional de laboratorio y por espectroscopía Raman (LASCALEA, G. E., 2004) y se había encontrado que el límite en composición entre las fases tetragonal y cúbica está en 80 %molar CeO_2 . Por ello, en este trabajo se estudiaron, principalmente, soluciones sólidas ricas en CeO_2 .

La Figura 7 muestra los difractogramas de 3 las soluciones sólidas de ZrO_2-50 , 70 y 90 %molar CeO_2 que fueron analizadas posteriormente desde el punto de vista de sus propiedades catalíticas para la oxidación de metano. Las Figuras 8a y 8b muestran el detalle de los picos (400)/(004) y (112), respectivamente. La presencia del pico (112) y del desdoblamiento de las líneas (400) y (004) en las soluciones sólidas de ZrO_2-50 %molar CeO_2 confirman que esta solución sólida presenta la forma t' de la fase tetragonal. Las soluciones sólidas de ZrO_2-70 %molar CeO_2 presentan el pico (112), pero no tienen el desdoblamiento de los picos (400) y (004), de modo que los parámetros de red a y c son iguales pero los oxígenos están desplazados de su posi-

ción de la fase cúbica, lo que corresponde a la forma t'' de la fase tetragonal. Por último, las soluciones sólidas de ZrO_2 -90 %molar CeO_2 , que no presentan el pico (112), tienen estructura cúbica.

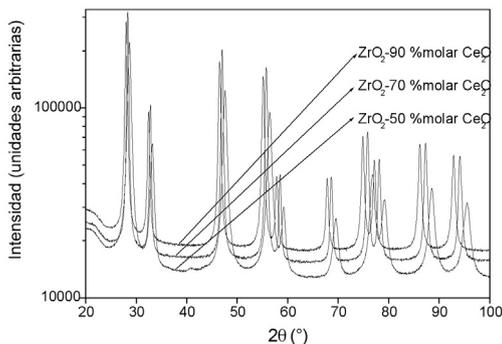


Figura 7. Difractogramas de las soluciones sólidas de ZrO_2 -50, 70 y 90 %molar CeO_2 obtenidos con radiación de sincrotrón en la línea XRD-I del LNLS.

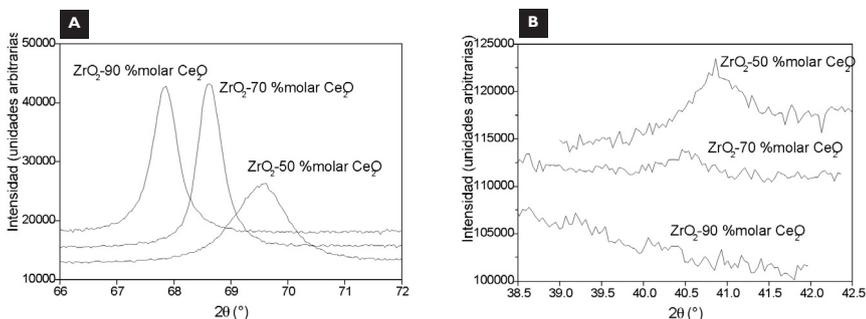


Figura 8. Detalle de los picos (400)/(004) (a) y (112) (b) para las soluciones sólidas de ZrO_2 -50, 70 y 90 %molar CeO_2 .

Asimismo, se realizó un análisis por el método de Rietveld de los difractogramas anteriores y se confirmaron los resultados cualitativos mencionados: la solución sólida de ZrO_2 -50 %molar CeO_2 presenta la forma t' , la solución sólida de ZrO_2 -70 %molar CeO_2 presenta la forma t'' y la de ZrO_2 -90 %molar CeO_2 presenta la fase cúbica.

Es importante destacar que, si bien aquí se resume este análisis de las muestras estudiadas desde el punto de vista catalítico, se ha realizado un estudio cristalográfico por XRD con radiación de sincrotrón mucho más completo, para muestras con contenidos de CeO_2 de 15, 40, 50, 60, 65, 70, 80 y 90 %molar. También se realizaron estudios por XAS de todas las muestras, lo que permite analizar el orden local de los oxígenos alrededor del Ce y del Zr (a diferencia de las experiencias de XRD, que permiten estudiar el orden a largo alcance). Asimismo, se estudió la estructura cristalina de soluciones sólidas nanoestructuradas homogéneas en composición de otros dos sistemas que son de interés para electrolitos de SOFCs: $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$. Nuevamente, se emplearon las técnicas de XRD y XAS y se identificaron las formas metaestables de la fase tetragonal, en forma similar a lo observado para el sistema $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$. Las propiedades eléctricas de estas formas metaestables son aún desconocidas y serán tema de futuros estudios.

Por otra parte, se realizó un estudio de la estabilidad de homogeneidad en composición para soluciones sólidas de $\text{ZrO}_2\text{-30, 50, 70 y 90 %molar CeO}_2$, calcinando las mismas a distintas temperaturas. Este análisis se realizó por XRD con un difractómetro convencional. Para los polvos de $\text{ZrO}_2\text{-50 %molar CeO}_2$, la temperatura máxima a la que es posible emplear este material resultó de 900°C ya que al calcinarlo a 950°C , se observa un ensanchamiento de los picos de alto ángulo debido, probablemente, a la generación de inhomogeneidades. La separación de fases resulta evidente al calcinar a 1000°C . Estos resultados indican que esta solución sólida no es adecuada para aplicaciones a alta temperatura. En el caso de los polvos de $\text{ZrO}_2\text{-30 y 70 %molar CeO}_2$, se encontró que éstos no pierden la homogeneidad en composición con tratamientos a 1000°C , incluso, después de más de 5 hs. Por último, las soluciones sólidas de $\text{ZrO}_2\text{-90 %molar CeO}_2$, que presentan la fase cúbica son estables, incluso, a temperaturas muy superiores.

La homogeneidad en composición observada en los materiales analizados se debe al método de síntesis empleado, ya que el sistema permanece homogéneo durante todo el proceso y la etapa final de combustión es extremadamente corta, lo que permite la retención de ésta homogeneidad en el material final.

Morfología y propiedades redox y catalíticas de soluciones sólidas nanoestructuradas homogéneas en composición de ZrO_2-CeO_2

En este caso, se estudiaron soluciones sólidas de ZrO_2 -50, 70 y 90 %molar CeO_2 calcinadas a 600°C y a 800°C. Los resultados obtenidos en la sortometría se resumen en la Tabla 4. Puede verse que los valores de superficie específica son casi iguales con excepción de la muestra de ZrO_2 -70 %molar CeO_2 calcinada a 600°C. Además, hay un incremento en el volumen total de poros a medida que aumenta el contenido de CeO_2 . Sin embargo, el volumen total de micro-poros es similar para todas las muestras. Esto lleva a la conclusión de que las muestras de ZrO_2 -90 %molar CeO_2 calcinadas a 600°C y 800°C tienen una mayor proporción de meso-poros. Asimismo, no se observa influencia de la temperatura de calcinación en el volumen de poros y en la superficie específica.

En la Tabla 5 se presentan los resultados de los ensayos CHN. El contenido de H y C es similar para todas las muestras, mientras que el contenido de N es marcadamente menor para las de ZrO_2 -90 %molar CeO_2 calcinadas a 600°C y 800°C. No obstante, todos los valores de % m/m son lo suficientemente bajos como para concluir que los residuos carbonosos que quedan luego de la combustión han sido eliminados en la calcinación.

Tabla 4 - Resultados de sortometría: superficie específica, volumen total de poros de los catalizadores y volumen total de micro-poros calculado por la ecuación RD

Muestra	Superficie específica (m ² /g)	Volumen total de poros (cm ³ /g)	Volumen de micro-poros (cm ³ /g)
ZrO ₂ -50%CeO ₂ ; 800°C	31	0,034	0,015
ZrO ₂ -50%CeO ₂ ; 600°C	28	0,034	0,015
ZrO ₂ -70%CeO ₂ ; 800°C	30	0,030	0,015
ZrO ₂ -70%CeO ₂ ; 600°C	60	0,053	0,014
ZrO ₂ -90%CeO ₂ ; 800°C	28	0,088	0,015
ZrO ₂ -50%CeO ₂ ; 600°C	28	0,067	0,016

Tabla 5 - Contenidos de C, H y N determinados por análisis elemental

Muestra	C (% m/m)	H (% m/m)	N (% m/m)
ZrO ₂ -50%CeO ₂ ; 800°C	0,292	0,060	0,307
ZrO ₂ -50%CeO ₂ ; 600°C	0,198	0,053	0,310
ZrO ₂ -70%CeO ₂ ; 800°C	0,231	0,070	0,517
ZrO ₂ -70%CeO ₂ ; 600°C	0,296	0,073	0,557
ZrO ₂ -90%CeO ₂ ; 800°C	0,204	0,067	0,019
ZrO ₂ -50%CeO ₂ ; 600°C	0,266	0,110	0,059

Los óxidos que contienen Ce pueden almacenar oxígeno cuando se ponen en contacto una atmósfera oxidante y entregar oxígeno cuando se encuentran en una atmósfera reductora. Este proceso está sostenido por la cupla redox C^{4+}/Ce^{3+} . Por lo tanto, el perfil de reducción del sólido en una atmósfera conteniendo H₂ va a estar estrechamente vinculado con ese proceso redox y con la facilidad de entrega de oxígeno. En la Figura 9 se presenta el perfil TPR del CeO₂ (puro). Puede observarse que la reducción del óxido puro tiene lugar en dos etapas. Los máximos de los picos están ubicados a 380 y 800°C, respectivamente. Estos resultados son similares a los reportados por otros autores (TROVARELLI, A., 1996). El primer pico involucra la reducción de sitios superficiales mientras que el segundo lo hace en el volumen del sólido. Para las muestras de ZrO₂-CeO₂, los resultados TPR se presentan en la Tabla 6.

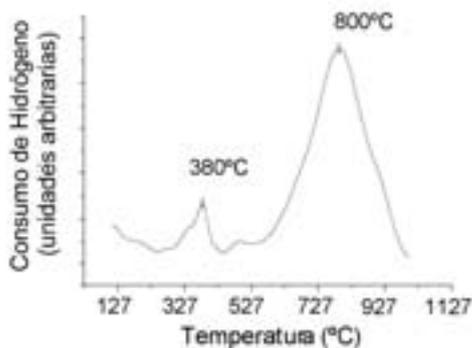
Figura 9. Perfil de Reducción a Temperatura Programada del CeO₂ puro.

Tabla 6 - Temperatura de los picos de los perfiles TPR de los catalizadores de ZrO₂-CeO₂

	50%CeO ₂ 600 °C	70%CeO ₂ 600 °C	90%CeO ₂ 600 °C	50%CeO ₂ 800 °C	70%CeO ₂ 800 °C	90%CeO ₂ 800 °C
T1	187 °C	181 °C	108 °C	194 °C	247 °C	197 °C
T2	---	---	472 °C	---	---	494 °C
T3	569 °C	530 °C	719 °C	582 °C	597 °C	747 °C

Comparando los resultados presentados en la Tabla 6 para igual composición puede concluirse que la temperatura de calcinación corre levemente el perfil TPR a mayores temperaturas. Por el contrario, se observa un fuerte efecto de la composición sobre los perfiles. Comparando las posiciones de los picos en la Figura 9 con los resultados presentados en la Tabla 6, es posible concluir que el pico que aparece a 380°C en el CeO₂ se movió a temperaturas menores en las soluciones sólidas de ZrO₂-CeO₂, indicando que la reducción de sitios superficiales fue muy favorecida. Se puede arribar a una conclusión similar comparando la posición del pico que aparece a 800°C en el CeO₂ con las señales de mayor temperatura en las muestras de ZrO₂-CeO₂, concluyendo entonces que el agregado de ZrO₂ no mejora sólo la reducción de sitios superficiales sino también la reducción de sitios en volumen. Por lo tanto, la presencia de Zr⁴⁺ en la estructura sólida ha cambiado fuertemente la reducibilidad del CeO₂. Además, las muestras de ZrO₂-90 %molar CeO₂ calcinadas a 600°C y 800°C muestran un tercer pico en el perfil TPR que denominamos T2 en la Tabla 6, y que aparece a 472°C y 494 °C, respectivamente. Estas señales corresponden a centros de reducibilidad intermedia que pueden jugar un papel importante en las reacciones de oxidación.

En las Figuras 10a y 10b se presenta la conversión de CH₄ en función de la temperatura de reacción. Los resultados para los sólidos calcinados a 600°C se presentan en la Figura 10a, mientras que los resultados para las muestras calcinadas a 800°C se presentan en la Figura 10b. La conversión de CH₄ a 500°C para los catalizadores de ZrO₂-90 %molar CeO₂ calcinados a 600 y 800°C es 0,05 y 0,13, respectivamente, y despreciable para las muestras de ZrO₂-50 y 70 %molar

CeO₂. Los valores de conversión para estas últimas muestras se hacen importantes a mayores temperaturas. Se debe destacar que los productos formados en las condiciones operativas usadas en este trabajo fueron CO₂ y H₂O, observándose un buen balance de C entre la entrada y la salida del reactor. Por lo tanto se descarta la formación de residuos carbonosos.

Los catalizadores de ZrO₂-90 %molar CeO₂ tienen mayores valores de conversión de CH₄ que otras muestras en todo el rango de temperatura usado en estos ensayos. El diferente comportamiento no puede asociarse a diferencias en las superficies específicas porque, como fue indicado previamente, todas las muestras tienen valores similares de este parámetro. Por otro lado, los resultados TPR de los sólidos de ZrO₂-90 %molar CeO₂ mostraron un tercer pico de temperatura intermedia sugiriendo la existencia de iones oxígenos más lábiles en las estructuras y que podrían oxidar más fácilmente al CH₄.

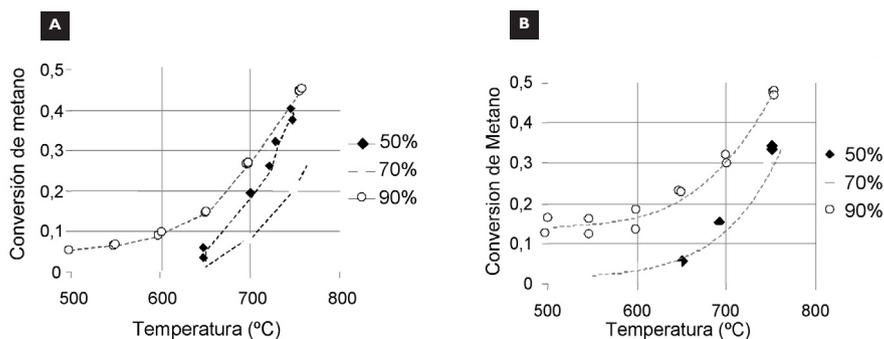


Figura 10. Conversión de metano vs. temperatura de reacción para las muestras de ZrO₂-50, 70 y 90 %molar CeO₂ calcinadas a 600°C (a) y 800°C (b).

Comparando los resultados graficados en las Figuras 10a y 10b es posible decir que la muestra ZrO₂-90 %molar CeO₂ calcinada a 800°C tiene una mejor desempeño que la calcinada a 600°C y, por lo tanto, sería interesante estudiar el comportamiento de la primera como catalizador en la reacción de oxidación de CH₄, a diferentes tiempos de contacto, temperaturas y composición de la alimentación, y su posterior evaluación como material anódico en las celdas de óxido

sólido de una cámara operadas con CH_4 . Sin embargo, esto no fue posible debido a que los electrodos se despegaron en la operación con este material, probablemente, debido al cambio en volumen que se induce al reducirse el Ce. Por lo tanto, se emplearon catalizadores de ZrO_2 -70 %molar CeO_2 . Fue necesario emplearlos en materiales compuestos con NiO porque la conductividad electrónica de las soluciones sólidas de ZrO_2 - CeO_2 no es suficiente para coleccionar la corriente. Las propiedades catalíticas de estos materiales compuestos de NiO/ ZrO_2 - CeO_2 para el ánodo están en estudio actualmente.

Preparación y performance de celdas de combustible de óxido sólido de una cámara de alta temperatura

Para la preparación de las celdas, se utilizaron cerámicos de YSZ-Tosoh, que presentaron mejores propiedades eléctricas que los obtenidos a partir de los de YSZ-Lys, como se mostró en la sección anterior. El sinterizado se realizó a 1600°C durante 3 hs.

La Figura 11a muestra las curvas de descarga de celdas con ánodos de NiO y de NiO/ ZrO_2 -70 %molar CeO_2 . Ambas se obtuvieron a 950°C para mezclas con proporciones de CH_4 y O_2 de 1/1, que resultó la mezcla óptima para ambas celdas. La Figura 11b presenta las curvas respectivas de densidad de potencia vs. densidad de corriente.

Las celdas con ánodos de NiO, ya estudiadas en la literatura (HIBINO, T., 2000a).], permitieron poner a punto la preparación de celdas y condiciones de medición. Aunque no se alcanzó la densidad de potencia máxima esperada ($121 \text{ mW}/\text{cm}^2$), el valor obtenido en este trabajo ($39 \text{ mW}/\text{cm}^2$) es aceptable considerando que los electrodos fueron preparados con reactivos de pureza analítica. Es importante mencionar que la literatura reporta sólo un trabajo (NAPPORN, T.W., 2004) donde se verifica la posibilidad de obtener densidades de potencia máximas aceptables a alta temperatura con una configuración similar a la de Hibino y colaboradores, pero alcanza una potencia inferior a la del presente trabajo.

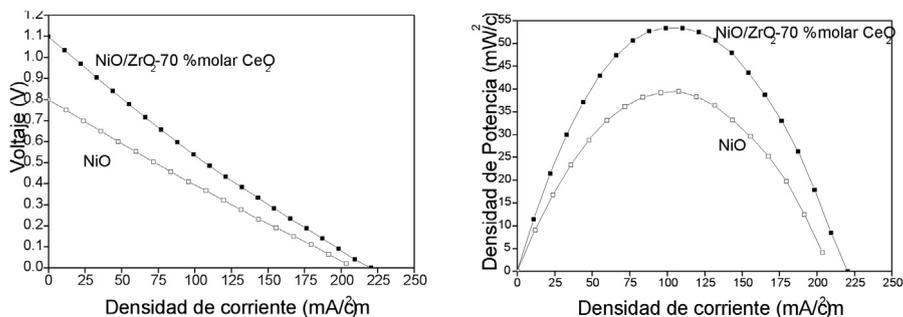


Figura 11. Curvas de voltaje vs. densidad de corriente (a) y densidad de potencia vs. densidad de corriente (b) para celdas con ánodos de NiO y de NiO/ZrO₂-70 %molar CeO₂, operadas a 950°C en mezclas de metano y aire con una relación CH₄:O₂ de 1:1.

Para los ánodos de NiO/ZrO₂-CeO₂, se encontraron muchas dificultades en la adhesión, no sólo durante la preparación de las celdas sino también en la operación. Esto es conocido en la literatura y se debe a que la expansión que se produce cuando el Ce pasa de Ce⁴⁺ a Ce⁺³ en atmósfera reductora (MOGENSEN, M., 2002). Estas dificultades fueron mayores en el caso de soluciones sólidas de ZrO₂-90 %molar CeO₂. Por otra parte, como ya se discutió, las soluciones sólidas de ZrO₂-50 %molar CeO₂ pierden la homogeneidad en composición a temperaturas de 950°C o superiores. Por ello, se decidió estudiar celdas con ánodos de NiO/ZrO₂-70 %molar CeO₂ (sinterizados a 1000°C durante 1.5 hs. para evitar la degradación de la solución sólida utilizada).

También se tuvo dificultades para extraer la corriente con los ánodos propuestos. Esto se debió, probablemente, a la poca conductividad electrónica de los materiales de ZrO₂-CeO₂. Aunque en la referencia (HIBINO, T., 2000a) no se reporta este problema para ánodos de NiO/CeO₂-Sm₂O₃ (con proporciones en peso similares a las de este trabajo), se decidió depositar una película porosa de platino sobre el ánodo como colector de corriente en lugar de la malla de platino (este procedimiento es conocido en la literatura (MOGENSEN, M., 2002)). Esto solucionó el problema mencionado. Las curvas de las Figuras 11a y 11b correspondientes a la celda con ánodo de NiO/ZrO₂-70 %molar CeO₂ se obtuvieron de esta manera. Como puede observarse, este ánodo tiene una mejor performance que el

de NiO, alcanzándose una potencia máxima de 53 mW/cm², lo que corresponde a un aumento del 36%. También se obtuvo un importante aumento del voltaje a circuito abierto, que resultó de 1.10 mV, mientras que en las celdas de NiO fue de 0.76 mV.

Esta mejora en la performance de las celdas con ánodos de NiO/ZrO₂-CeO₂ en comparación con las de NiO se debe a las excelentes propiedades catalíticas de las soluciones sólidas de ZrO₂-CeO₂ para la oxidación completa de CH₄ en presencia de O₂. La formación de H₂O y CO₂ favorece el reformado de CH₄ que no haya reaccionado debido a la presencia de NiO, produciendo H₂ y CO en forma más eficiente. De esta manera, aumenta la densidad de potencia de la celda.

Preparación y propiedades eléctricas de electrolitos sólidos de CeO₂-Sm₂O₃ para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia

Los polvos de CeO₂-10 %molar Sm₂O₃ sintetizados por gelificación-combustión presentaron únicamente la fase cúbica tipo fluorita esperada, con un tamaño medio de cristalita de 7 nm. Se logró una alta área específica, de 90 cm²/g, para polvos calcinados a 400°C. Es importante destacar la ruta de síntesis propuesta, de combustión estequiométrica con lisina, es una ruta original propuesta por primera vez en este trabajo.

Los cerámicos obtenidos a partir de los polvos anteriores por prensado uniaxial y sinterizado a temperaturas entre 1400 y 1600°C presentaron altas densidades, entre el 98 y el 100% de la densidad teórica. La Figura 12 muestra una micrografía ESEM de un cerámico de CeO₂-10 %molar Sm₂O₃ sinterizado a 1600°C durante 3 hs. Se observa que los cerámicos obtenidos presentaron una muy baja porosidad. Sin embargo, se pudo apreciar la presencia de una fase amorfa en algunas regiones del borde de grano, que, según la literatura, es característica del SiO₂ (STEELE, B.C.H., 2000).

La presencia de una fase amorfa fue confirmada indirectamente al estudiar por espectroscopía de impedancia los cerámicos obtenidos, que presentaron una alta resistencia de borde de grano a pesar de la excelente densidad y baja porosidad de los cerámicos obtenidos. Para poder emplear estos electrolitos en celdas de combustible de óxido sólido y obtener una performance adecuada, se optimizó la conductivi-

dad total variando las condiciones de síntesis de los polvos y el procesamiento de los mismos en la preparación de los cerámicos densos. En especial, teniendo en cuenta que la incorporación de SiO_2 podría deberse al uso de vasos de precipitado de vidrio Pyrex durante la combustión, se decidió reemplazarlos por recipientes de acero inoxidable. Esto permitió reducir la resistividad de borde de grano en un factor 20. La Figura 13 muestra los gráficos de Arrhenius para la conducción en volumen y en borde de grano, obtenidos para el cerámico preparado, a partir de polvos sintetizados en recipientes de acero inoxidable (que fue el que presentó mejores propiedades eléctricas).

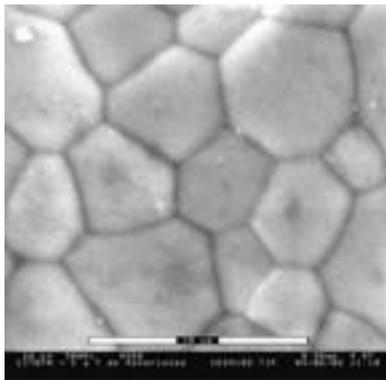


Figura 12. Micrografía ESEM de una zona de fractura de un cerámico de CeO_2 -10 %molar Sm_2O_3 preparado a partir de los polvos sintetizados por gelificación-combustión.

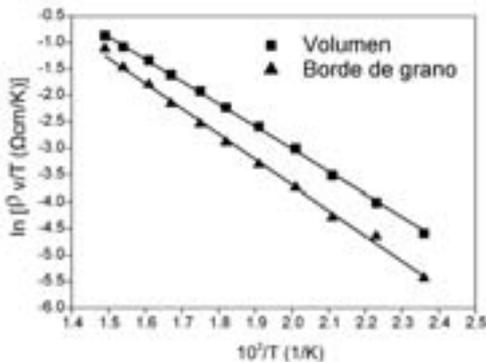


Figura 13. Gráficos de Arrhenius correspondientes a las resistividades de volumen y de borde de grano del cerámico de CeO_2 -10 %molar Sm_2O_3 de mejores propiedades eléctricas obtenido en este trabajo.

Preparación y performance de celdas de combustible de óxido sólido de una cámara de temperatura intermedia

Para la preparación de las celdas de combustible de óxido sólido de una cámara de temperatura intermedia, se emplearon electrolitos de CeO_2 -10 %molar Sm_2O_3 , preparados en condiciones similares a los cerámicos de la Figura 13. Los electrodos fueron preparados a partir de reactivos de pureza analítica. En este caso, gracias a la experiencia obtenida durante la puesta a punto de las celdas de una cámara de alta temperatura, se emplearon colectores de corriente basados en películas porosas de platino y oro para el ánodo y el cátodo, respectivamente.

La Figura 14a muestra la curva de descarga de la celda de una cámara de temperatura intermedia, con cátodos de $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, electrolitos de CeO_2 -10% molar Sm_2O_3 y ánodos de materiales compuestos de NiO -(CeO_2 -10% molar Sm_2O_3)- PdO , obtenida a 600°C para mezclas con proporciones de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 2:1. La Figura 14b presenta las curvas de densidad de potencia vs. densidad de corriente para la misma celda. La densidad de potencia máxima resultó de $97 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

Es importante discutir la importancia del agregado de PdO en el ánodo. Como se informa en las referencias (HIBINO, T., 2000a, 2002), el empleo de ánodos convencionales basados en NiO (por ejemplo, de $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$) no es suficiente para alcanzar altos potenciales y densidades de potencia a temperaturas inferiores a 700°C . La inclusión de PdO permite catalizar la oxidación parcial de metano a temperaturas intermedias, formando H_2 y CO que reaccionan con los aniones O_2^- provenientes del electrolito.

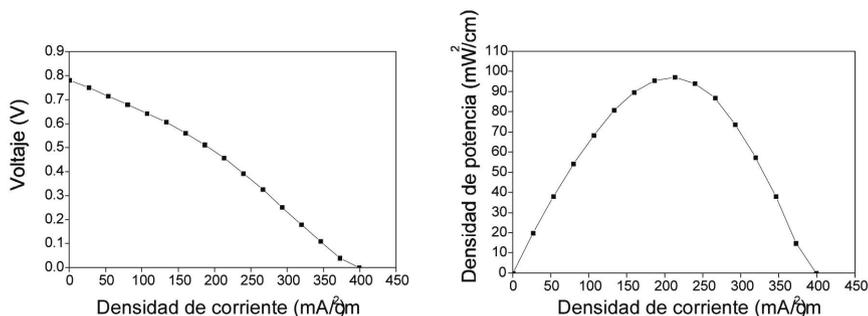


Figura 14. Curvas de voltaje vs. densidad de corriente (a) y densidad de potencia vs. densidad de corriente (b) para celdas de una cámara de $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3/(\text{CeO}_2$ -10 %molar $\text{Sm}_2\text{O}_3)/\text{NiO}$ -(CeO_2 -10 %molar Sm_2O_3)- PdO operadas a 600°C en mezclas de metano y aire con una relación $\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 2:1.

Es importante destacar que, a diferencia de lo mencionado para las celdas de una cámara de alta temperatura, no existen publicaciones, con anterioridad a este trabajo, que confirmen la posibilidad de obtener densidades de potencia importantes a temperatura intermedia, como informan Hibino y colaboradores. En este sentido, el presente trabajo tiene una gran importancia, ya que confirma la posibilidad de generar altas densidades de potencia a temperaturas intermedias con celdas de una cámara operadas en mezclas de metano y aire, gracias a la incorporación de una pequeña proporción de PdO en el ánodo.

5. TRABAJOS EN DESARROLLO

Actualmente, el equipo de trabajo continúa el estudio de materiales basados en ZrO_2-CeO_2 , con el objetivo de aplicarlos en ánodos de celdas de una cámara y de dos cámaras, de temperatura intermedia. Para ello, se están estudiando las propiedades catalíticas de materiales compuestos de NiO/ ZrO_2 -50, 70 y 90 %molar CeO_2 , con distintas proporciones de NiO y de solución sólida. El objetivo de estos estudios es desarrollar ánodos adecuados para ambos diseños y para distintos hidrocarburos. Por ejemplo, no sólo se emplearán en operación con CH_4 puro, sino también con gas natural y con biogas.

Asimismo, se ha comenzado la síntesis por métodos de gelificación-combustión de materiales cerámicos de $(La;Sr)(Ga,Mg)O_3$ para su empleo como electrolito sólido en lugar de los cerámicos basados en CeO_2 .

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrollaron y evaluaron nuevas celdas de combustible cerámicas para generación de energía eléctrica. Para alcanzar el objetivo propuesto fueron estudiados, caracterizados y utilizados nuevos materiales cerámicos nanoestructurados y nuevos diseños de celdas. Las celdas obtenidas permiten (a diferencia de las celdas de combustible de baja temperatura) la oxidación de hidrocarburos en el

propio ánodo de la celda, sin una etapa previa de reformado externo. El nuevo diseño de “celdas de una cámara”, permite simplificar aún más los dispositivos ya que no se necesita separar los gases (aire y combustible). Esto tiene un gran impacto tecnológico, ya que se reduce significativamente el costo de las celdas y se reduce el peso y el volumen de las mismas. Un resultado muy importante de este trabajo es que se comprobó que este diseño permite obtener densidades de potencia considerables, incluso a temperaturas intermedias.

Finalmente, es importante resaltar, que las celdas de combustible de óxido sólido desarrolladas en este trabajo tienen una gran relevancia para los países del Mercosur, ya que éstos cuentan con importantes reservas de hidrocarburos, como gas natural o biogas.

BIBLIOGRAFÍA

BIANCHETTI, M. F. et alii. *Journal of Materials Research*, n. 17, p. 2185-2188, 2002.

CRAIEVICH, A. F. National Synchrotron Light Laboratory (LNLS, Campinas, Brazil) and Latin-American scientific collaboration. *Facets (IUMR)*, n. 1, p. 16-20, 2002.

_____. Projeto Radiação Síncrotron: atividades e perspectivas. Rio de Janeiro: CBPF, 1984. 14 p. (Série CBPF/PRS; 014/84).

_____; RODRIGUES, A. R. D. LNLS synchrotron source and beamlines: status, first experiments and user access. *Brazilian Journal of Physics*, n. 27, p. 417-24, 1997.

FENG, M.; GOODENOUGH, J. B. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, n. 31, p. 663, 1994.

FRAIGI, L. B.; LAMAS, D.G.; WALSOE DE RECA, N. E. *Nanostructured Materials*, n. 11, p. 311-318, 1999.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption Surface Area and Porosity. Londres: Academic Press Inc., 1982.

HIBINO, T. et alii. *Journal of the Electrochemical Society*, n. 147, p. 2888, 2000a.

_____ et alii. *Journal of the Electrochemical Society*, n.149, p. A133, 2002.

_____ et alii. *Science*, n. 288, p. 231, 2000b.

_____ et alii. *Solid State Ionics*, n. 127, p. 89, 2000c.

ISHIHARA, T.; MATSUDA, H.; TAKITA, Y. *Journal of the American Chemical Society*, n. 116, p. 3801, 1994.

JUÁREZ, R. E. et alii. *Journal of the European Ceramic Society*, n. 20, p. 133-138, 2000.

LAMAS, D. G. Estudio de las interfaces [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas] - Obtención de un nuevo sensor de gases. 1999. Tesis (Doctorado en Cs. Físicas) – Universidad de Buenos Aires.

_____; LASCALEA, G. E.; WALSOE DE RECA, N. E. *Journal of the European Ceramic Society*, n.18, p.1217-1221, 1998.

_____; WALSOE DE RECA, N. E. *Journal of Materials Science*, n. 35, p. 5563-5567, 2000.

_____ et alii. Crystal structure of nanocrystalline, compositionally homogeneous $ZrO_2-Y_2O_3$ and ZrO_2-CeO_2 powders. In: BRAZILIAN SYNCHROFON LIGHT LABORATORY. *Scientific Report 2003*. [Brazil]: Brazilian Synchrotron Light Laboratory, 2003. p. 147-148.

_____ et alii. Estudio de la estructura cristalina de soluciones sólidas nanoestructuradas de $ZrO_2-Y_2O_3$, ZrO_2-CeO_2 y ZrO_2-CaO por difracción de rayos X con radiación de sincrotrón. In: CONGRESO CONAMET-SAM 2004, La Serena, Chile, 3-5 nov. 2004. *Anales...* La Serena: Conamet-Sam, 2004a.

_____ et alii. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, n. 241, p. 207-213, 2002.

_____ et alii. *Journal of Materials Science Letters*, n. 20, p. 1447-1449, 2001.

_____ et alii. Retención de la fase tetragonal en polvos nanocristalinos de ZrO_2 pura. In: CONGRESO CONAMET-SAM 2004, La Serena, Chile, 3-5 nov. 2004. *Anales...* La Serena: Conamet-Sam, 2004b.

LASCALEA, G. E. Obtención y propiedades de polvos nanocristalinos y materiales cerámicos de grano submicrométrico basados en circonia.

2004. Tesis (Doctorado en Ciencia y Tecnología) - Mención Materiales, en el Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", UNSAM-CNEA.
- MALET, P.; CABALLERO, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* n. 84, p. 2369, 1988.
- MIN, N. Q.; TAKAHASHI, T. *Science and technology of ceramic fuel cells*. Amsterdam: Elsevier, 1995.
- MOGENSEN, M. *Catalysis by ceria and related materials*. Londres: Ed. Imperial College Press, 2002. p. 453-481.
- MONTI, D. A.; BAIKER, A. J. *Catal.* n. 83, p. 323, 1983.
- NAPPORN, T.W.; MORIN, F.; MEUNIER, M. *Electrochemical and Solid-State Letters*, n. 7, p. A60, 2004.
- PARK, S.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. *Nature*, n. 404, p. 265, 2000.
- PERRY MURRAY, E.; SAI, T.; BARNETT, S. A. *Nature*, n. 400, p. 649, 1999.
- RODRIGUES, A. R. D.; CRAIEVICH, A. F.; SILVA, C. E. T. G. da. *Commissioning and operation of the first Brazilian synchrotron light source. Journal of Synchrotron Radiation*, n. 5, p. 1157-61, 1998.
- ROSSO, A. Fases metaestables en materiales nanoestructurados basados en ZrO₂. 2004. Tesis (Licenciatura en Cs. Físicas) -Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
- SKINNER, S. J. *Fuel Cells Bulletin*, n. 33, p. 6-12, 2001.
- STEELE, B.C.H. *Nature*, n. 400, p. 619, 1999.
- _____. *Solid State Ionics*, n.129, p.95, 2000.
- TROVARELLI, A. *Cat. Rev. Sci. Eng.* n. 38, p. 439, 1996.

ELEMENTOS PARA UMA NOVA AGENDA DE PESQUISAS EM POLÍTICAS DE INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA NO MERCOSUL: O CASO DA INDÚSTRIA DE GÁS NATURAL

Jose Augusto Gaspar Ruas

I. RESUMO

Durante a década de noventa, os países da América do Sul promoveram, em maior ou menor grau, profundas reformas em suas indústrias energéticas, seguindo uma tendência internacional de privatização e criação de mecanismos para a promoção de concorrência nas indústrias de infra-estrutura. A despeito do avanço significativo das reformas, esses países enfrentaram dificuldades para a manutenção de um padrão de investimentos adequado para sustentar o crescimento e promover os esperados ganhos de competitividade no sistema produtivo. Mais do que isso, as crises energéticas se sucederam nos principais países do Cone Sul e são exemplos evidentes da necessidade de se repensarem as respectivas políticas energéticas. Este trabalho-projeto buscará identificar novos elementos de convergência para políticas energéticas no chamado Mercosul Ampliado sob um ângulo específico: as potencialidades da indústria do gás natural na região. Nesse sentido, a compreensão das especificidades econômicas e energéticas da região serão elementos-chave para elaboração de propostas para criação ou aprimoramento de instituições e iniciativas capazes de contribuir com a ampliação da integração física dos países do Mercosul. Estas, por sua vez, serão entendidas sob novo horizonte para os investimentos energéticos, propiciando um revigoramento da infra-estrutura nos países do bloco e viabilizando o desenvolvimento sustentável dos países.

2. INTRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

As potencialidades de integração das indústrias de gás natural nos países do Mercosul Ampliado¹ são condicionadas por distintas dimensões das indústrias energéticas dos países em questão. A caracterização do problema exige a compreensão do desenvolvimento de cada uma dessas dimensões para posterior análise e avaliação de suas inter-relações dinâmicas. Os tópicos a seguir obedecem a essa condição e realizam a seguinte subdivisão: em primeiro lugar, serão abordadas a dimensão histórica da formação e crise da indústria energética na América Latina (AL); as reformas neoliberais e as principais transformações na década de noventa. Em seguida, o papel da integração infra-estrutural para a consolidação de blocos econômicos e as possibilidades de efetivação de uma estratégia para integração energética no Mercosul. Por fim, uma breve descrição do avanço da indústria do gás na década de noventa, das novas configurações geográficas emergidas no período e as potencialidades a serem exploradas para o desenvolvimento econômico da região.

2.1. Formação, crise e reformas da indústria energética latino-americana

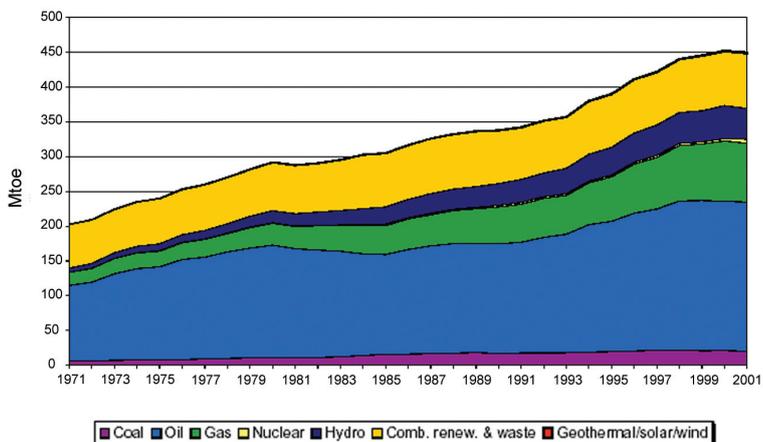
A formação das principais características da indústria de energia na América Latina é produto do modelo de desenvolvimento adotado na região no pós guerra: o desenvolvimento por substituição de importações. Naquele período havia maior margem política e econômica para o investimento do Estado na construção de infra-estrutura econômica e para formação de sistemas energéticos capazes de suprir o crescente consumo de energia na região. A construção de grandes empresas estatais verticalizadas, executoras de monopólios nacionais nos respectivos setores de energia, consubstanciou a melhor forma de obter desenvolvimento rápido e apropriação de grandes economias de escala nos diversos elos da cadeia (ALMEIDA & MACHADO, 2001; CANO, 2000).

¹ A nomenclatura “Mercosul Ampliado” refere-se aos países membros do Mercosul (Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai) acrescido dos países associados, Bolívia, Chile e Venezuela.

A “crise da dívida” na América Latina e a crise do Estado puseram em xeque a capacidade de manutenção desse modelo e deram início a um longo período de retração dos investimentos em infra-estrutura na região. Ademais, a indústria da energia assumiu papéis nas políticas macroeconômicas, em detrimento de sua capacidade de acumulação e investimento. As empresas estatais foram utilizadas em políticas anti-inflacionárias, tendo suas tarifas e lucratividade arrojadas, além de terem sido utilizadas para captação de dólares – uma das faces do processo de estatização das dívidas (LESSA, 2001; CEPAL, 2003; ALMEIDA & MACHADO, 2001; LEVI-FAUR, 2003). Entretanto, a despeito dessa deterioração das bases de financiamento da infra-estrutura energética, como pode ser observado no gráfico a seguir, alguns países da AL buscaram reduzir a dependência de petróleo importado e ainda conseguiram, em grande parte por inércia dos investimentos da década de setenta e da intensificação da estrutura existente, uma elevação mínima da produção de energéticos (CANO, 2000).

É certo que são extremamente heterogêneas as dotações naturais dos países latino-americanos e, conseqüentemente, as características de seus sistemas energéticos. Nesse sentido, os dados agregados são incapazes de revelar as especificidades nacionais. Em relação à indústria do petróleo, por exemplo, cabe ressaltar que os países exportadores – leia-se México e Venezuela – tiveram em suas estatais uma fonte de receita para o Estado e não de déficit. A Argentina, apesar de não elevar a produção de petróleo na década de oitenta, já se situava em condições de relativa auto-suficiência do energético, assim como a Bolívia (GADANO, 1998; ROSA & MIELNIK, 1984). O Brasil, extremamente dependente de petróleo importado, pôde aproveitar-se dos investimentos realizados durante a década de setenta e elevou sua produção e reservas de petróleo em mais de 200% entre 1980 e 1985, a despeito da queda vertiginosa das receitas da estatal por conta da política antiinflacionária (Brasil Energia, out/2003).

Gráfico I – Oferta de Energia Primária na América Latina 1971 – 2001



Fonte: IEA

OBS: Excluindo comércio de eletricidade

Durante a década de oitenta, o discurso dos organismos internacionais em prol do ajuste era muito mais voltado para questões macroeconômicas, como as políticas fiscais e monetárias, do que microeconômicas – falava-se em ajuste e liberalização. Na verdade, o tema “Reforma do Estado” e as políticas de privatização são temas pós-Consenso de Washington. Na América Latina, apenas o precoce caso chileno pôde ser identificado nos anos oitenta e foi tomado como exemplo a ser seguido (CANO, 2000; BANDEIRA, 2002; ICEG, 1991; IAD, 1992). Como argumenta Cano (2000), durante a década de noventa, a privatização e a adoção de mecanismos de concorrência na AL vêm de encontro às estratégias das transnacionais e do capital internacional que ficara ausente durante todo a década anterior. A busca de superávits e a remessa líquida de divisas deixaram de ser objeto de recomendação dos organismos multilaterais. Esse movimento de transnacionalização das empresas estrangeiras teve grande força na indústria de energia durante a década de noventa. As modificações introduzidas nos países centrais e novas tecnologias viabilizaram um movimento de crescimento internacional e de diversificação das grandes empresas do setor, que passaram a atuar em escala global (ALMEIDA & MACHADO, 2001; SANTOS, 2002).

Os argumentos em prol da privatização, mencionados recorrentemente na literatura relacionada, podem ser resumidos em dois tópicos centrais:

- redução da crise fiscal;
- elevação da eficiência produtiva.

As estatais foram freqüentemente associadas à ineficiência do Estado e culpadas pelo déficit fiscal. Na verdade, pode ser argumentado que todo esforço exportador da década de oitenta foi efetuado sob estratégias energo-intensivas e de deterioração das próprias condições das empresas públicas de energia, especialmente por meio das já citadas tarifas desvalorizadas e da sobre captação de empréstimos em moeda estrangeira. É curioso lembrar que as tarifas foram todas reajustadas previamente aos processos de desestatização (CANO, 2000; FURTA-DO, 2003).

A questão de elevação da eficiência produtiva tem diversas dimensões. Primeiramente, os arautos da liberalização pregavam que o Estado deveria concentrar-se em funções essenciais (as clássicas funções liberais: saúde, educação e segurança), deixando as funções produtivas para a iniciativa privada, mais eficiente e com capital disponível para esses investimentos. Ademais, argumentou-se que a abertura ao capital privado gera concorrência e, ao eliminar os monopólios estatais, “democratiza o capital” e melhora a distribuição de renda (ICEG, 1991; CANO, 2000). Por fim, o efeito da desnacionalização seria benéfico pela entrada de divisas e disponibilizaria recursos para os já mencionados “investimentos essenciais” do Estado.

Ainda em relação às reformas no setor de energia, cabe citar a importância atribuída à elaboração de nova regulamentação da atividade e de reformas jurídico-institucionais (CEPAL/OLADE/GTZ, 2003; LEVI-FAUR, 2003; ESSEX, 2004; LUTZ, 2001; COUTINHO & FERRAZ, 1994). Alguns autores, como Levi-Faur (2003), consideram a regulação uma retomada do papel na economia de um Estado já imerso, paradoxalmente, em reformas para a liberalização. É evidente que agências reguladoras são indispensáveis para o bom funcionamento dos mecanismos de mercado, e que o Estado recupera, de certa maneira, capacidade de planejamento, de orientação de investi-

mentos, de adequação de políticas tarifárias com objetivos sociais e de desenvolvimento econômico. Entretanto, o caso latino americano é repleto de situações em que as privatizações apressadas precederam a criação de instituições adequadas para esses fins, e a pressão dos novos agentes marcou a construção de agências pouco efetivas na mediação entre interesses dos consumidores e da iniciativa privada (CANO, 2000; CEPAL/OLADE/GTZ, 2003; ALMEIDA & MACHADO, 2001). Essa característica certamente pode ser associada às subseqüentes crises energéticas dos países da região. Nesse sentido, o fortalecimento do ambiente institucional, do papel dos ministérios e das agências reguladoras será necessário para a elaboração de soluções para a construção de um planejamento no Mercosul Ampliado.

As reformas da indústria de energia se enquadram nas chamadas reformas de primeira geração (BANDEIRA, 2002), por terem ocorrido, em quase todos os países da região, até meados da década de noventa. Como relatam estudos sobre as transformações energéticas na AL (CEPAL/OLADE/GTZ, 2003), em todos os grandes e médios mercados energéticos da região foram efetuadas privatizações ou alguma maneira de abertura ao capital privado, especialmente ao capital estrangeiro².

Na indústria elétrica, essas medidas tomaram maior profundidade. Casos como o chileno, o argentino e o boliviano são os mais fortes, com total desestatização e instituição de mecanismos concorrenciais. Nesses mercados, exceto no Chile, foram almejadas separações entre as atividades de geração, transmissão e distribuição como indicavam as principais diretrizes para essas reformas. Outros países como Venezuela, Brasil e Colômbia implementaram mecanismos de abertura ao capital privado, instituíram novas formas de concorrência, porém efetuaram privatizações parciais ou incompletas. Por fim, países como Uruguai, Paraguai³ e México mantiveram suas empresas estatais e transitam

² Em mercados pequenos como os dos países da América Central, as questões de escala ótima não indicavam possibilidades de introdução de concorrência. Ademais, alguns desses países já possuíam empresas privadas, muitas delas com capital estrangeiro (CEPAL/OLADE/GTZ, 2003).

³ Cabe observar que o Paraguai é exportador líquido de energia elétrica, dado seus projetos hidrelétricos com outros países da região.

vagarosamente para sistemas de propriedade mista ou de comprador estatal único.

Na indústria de petróleo e gás, esse processo avançou com maior moderação. Mais uma vez, o caso da Argentina é exemplar de desnacionalização e adoção de mecanismos de mercado aberto, tanto no *downstream* (refino e distribuição), quanto no *upstream* (exploração, produção e transporte). O caso do México se encontra no extremo oposto, tendo sido mantido o monopólio estatal (Pemex). Casos intermediários como o do Brasil e Bolívia mantêm a existência de suas empresas estatais, porém abrem espaços para concessões de exploração e produção de empresas privadas e atuação em quaisquer atividades no *downstream*. Por fim, países como Venezuela e Chile abriram espaços para atuação de empresas privadas, porém sob rígidos contratos de participação conjunta de empresas estatais no *upstream*. Estes últimos países, acrescidos de Uruguai e Paraguai, mantiveram predomínio estatal também no *downstream*, apesar de caminharem para uma situação mista. Em suma, excetuando-se o caso argentino, pode ser argumentado que o movimento de liberalização na indústria do petróleo da América Latina foi bastante moderado e cercado de precauções por parte dos diferentes governos. Ademais, percebe-se na região a presença de um grupo de grandes empresas estatais, entre as maiores do mundo: Pemex, PDVSA e Petrobras. Mesmo no caso chileno, sempre utilizado como modelo de liberalização, essa moderação esteve presente. Em outras palavras, foi mantido controle estatal sobre a atividade, bem como o seu poder para direcionar mais rapidamente políticas de desenvolvimento das cadeias produtivas associadas a essa indústria. Apesar de mantido o poder e a predominância das estatais, caminhou-se para modelos que atraem o investimento privado, nacional e estrangeiro, por meio da adoção progressiva de regras claras para a atuação desses modelos e do fortalecimento de agências reguladoras. A concorrência – se devidamente regulada – associada à necessidade de atração de capitais, deverá evitar a reedição de erros produzidos nas estatais durante a década de oitenta.

2.2. Integração energética, avanços e entraves no Mercosul

A integração de infra-estruturas entre países já há muito tempo é reconhecida como essencial para ampliação de suas relações econômicas, políticas e culturais. Sobre essas redes internacionais fluem bens e pessoas (transporte), energia (rede energética) e informação (rede de telecomunicações), essenciais para processos de integração em bloco ou de países vizinhos (INTAL, 2002; BID, 2001; CEPAL/OLADE/GTZ, 2003).

A integração energética, apesar de reconhecidamente geradora de externalidades positivas, indutora de eficiência energética e, mais recentemente, apontada como caminho para obtenção de concorrência e homogeneização de preços, apresenta obstinadas resistências, mesmo em processos mais avançados de integração econômica, como a União Européia. Essas dificuldades emergem da existência de processos extremamente heterogêneos de desenvolvimento da indústria de energia e, acima de tudo, do zelo dos países pela auto-suficiência e pelo controle nacional das políticas energéticas (G8 *MINISTERIAL MEETING*, 1998; CAMPONDÓNICO, 2000; SODUPE & BENITO, 2001; LUTZ, 2001). Na Europa, de onde naturalmente surgem os exemplos para integração econômica, os problemas energéticos revestem-se de um ingrediente fundamental, diferente dos países do Mercosul Ampliado: a região é crescentemente dependente de energia importada, principalmente hidrocarbonetos do Oriente Médio, Rússia, Leste Europeu e norte da África.

A despeito dessa diferença essencial, o grau de avanço nas infra-estruturas, especialmente de transporte de gás natural, a existência de grande poder das estatais em alguns países, heterogeneidade regulatória e as propostas de avanço institucional e de política energética comum compõem um leque de características da integração energética européia que a tornam decisivo exemplo para se pensar as políticas do Mercosul Ampliado. Nesse sentido, têm sido adotadas iniciativas integradas entre a Cepal e a Comissão Européia, e entre a Cepal, Olade (Organização Latino-Americana de Energia) e GTZ (Sociedade Alemã de Cooperação Técnica), proporcionando estudos, levantamento de dados, propostas e delineamento de estratégias regionais e de intercâmbio inter-regional.

A adoção do Mercosul Ampliado como objeto de análise deste estudo parte da constatação de potencial econômico, geográfico e

político capazes de impulsionar benefícios a partir de uma ampliação da integração energética na região.

A dimensão econômica é composta por diversos vetores apontados em direção a essa integração. Destes, cabe ressaltar o histórico de crises recentes nos países da região e a necessidade de novas políticas, a existência de empresas com capacidade de investimento⁴ e com estratégias regionais importantes para seu desempenho, o potencial econômico da atuação em bloco, como ganhos de escala na produção, desenvolvimento de tecnologia, além da possibilidade de homogeneização de preços e oferta por meio da concorrência e da maior segurança no suprimento. Algumas dessas características ficarão mais evidentes no subitem a seguir, quando serão abordadas questões atuais da indústria de gás natural.

Geograficamente, também têm sido identificadas convergências há algumas décadas. O aproveitamento de recursos hídricos nas fronteiras nacionais através de projetos binacionais de hidroeletricidade foram a tônica da “velha integração energética”⁵ no Cone Sul⁶ – vide usinas de Salto Grande (Argentina-Uruguai), Yacyretá (Argentina-Paraguai) e Itaipu (Paraguai-Brasil). Mais recente, ainda marcadamente influenciada por projetos binacionais, a integração na indústria de gás natural foi realizada por empreendimentos de conexão Argentina/Chile, Brasil/Bolívia, Argentina/Bolívia e Brasil/Argentina. Cabe ressaltar que esses projetos não constituem uma rede integrada e compõem, basicamente, suprimento do Chile e do Brasil a partir de reservas, respectivamente, de Argentina e Bolívia. Entretanto, o avanço da indústria do gás natural na região, que chega a ser comparado ao processo ocorrido no Reino Unido após a liberalização (*dash-for-gas*), constitui um dos principais eixos para uma nova política energética no Mercosul (LUTZ, 2001). As principais características desse processo e as transformações recentes que põem em xeque algumas proposições até então imaginadas pelos fóruns de discussão e pesquisadores em energia serão descritas no subitem a seguir.

A questão política apresenta relevância no Mercosul Ampliado porque a aproximação existente entre os países, o interesse dos mem-

⁴ Na indústria do petróleo.

⁵ Denominação utilizada por Almeida & Machado (2001).

⁶ Brasil, Argentina, Uruguai, Paraguai, Chile e Bolívia.

bros no fortalecimento dos vínculos regionais e o papel representado pelo Mercosul nas estratégias de desenvolvimento nacionais certamente configuram o maior esforço de integração econômica existente entre países latino-americanos. Essa aproximação política converte-se em elemento adicional no potencial de integração energética quando se evidencia a necessidade de propostas minimamente convergentes no campo da regulação e de reformas institucionais para o avanço de uma política de desenvolvimento comum e para o intercâmbio comercial na área de energia.

As iniciativas de origem política visando elaboração de instrumentos para integração energética na América Latina já têm um histórico de mais de três décadas. As primeiras culminaram com a formação da Assistência Recíproca Petrolífera Empresarial (Arpel) e da Comissão de Integração Elétrica Regional (Cier), em meados da década de sessenta. Posteriormente, em 1973, foi criada a Organização Latino-Americana de Energia – Olade (LUTZ, 2001). Entretanto, tais iniciativas não surtiram efeitos significativos, como pode ser exemplificado pelo histórico de relações energéticas entre os dois principais países da América do Sul: Brasil e Argentina. De fato, como ressaltam Almeida & Machado (2001), o comércio de energéticos entre os países só teve avanços significativos no período pós-Mercosul. Buscando maior equilíbrio entre as transações comerciais dos dois países, o Brasil, então superavitário no comércio bilateral de mercadorias, substituiu outros fornecedores, especialmente do Oriente Médio, pela Argentina. De 1991 a 2000, a porcentagem da oferta de petróleo no mercado nacional proveniente do país vizinho saltou de 0,2% para 30,8%.

Em 1996, durante a XXIV Reunião do Grupo de Mercado Comum (GMC) do Mercosul, foi definida como prioritária a criação de “Programas Energéticos do Mercosul”. Desde então, foram ampliadas as medidas para a sistematização de informações para elaboração do conteúdo de programas que permitissem otimizar a utilização dos recursos disponíveis na região da escala do mercado ampliado, viabilizassem melhor alocação de recursos, redução de custos, incremento de competitividade e desenvolvimento social sustentável (ALMEIDA & MACHADO, 2001). Desde então, alguns importantes avanços foram efetuados, dentre eles a elaboração do “Memorando de

Intercâmbio e Integração Elétrica” e do “Memorando de Intercâmbio e Integração Gasífera”, respectivamente em 1998 e 1999. Ambos os documentos mostram o objetivo comum de liberalização do comércio energético na região, da abertura à concorrência e do acesso às infra-estruturas, do respeito com as questões ambientais e com as especificidades das instituições e indústrias nacionais. Apesar de estar longe de representar a realidade dos intercâmbios energéticos regionais, esse esforço conjunto apresenta referência importante para a busca de condições mínimas de homogeneização regulatória e institucional entre os países membros do Mercosul.

Por fim, em 2000, a Primeira Reunião de Presidentes da América do Sul foi responsável pela criação da mais nova instituição regional: a Iniciativa para a Integração da Infra-Estrutura Regional Sul-Americana (IIRSA). A IIRSA tem organizado Grupos Técnico-Executivos (GTEs) responsáveis pela elaboração de estudos e projetos para os diversos eixos de integração regional na América do Sul. Além disso, em conjunto com a Corporação Andina de Fomento (CAF) e o Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID), tem organizado documentos, atualizações estatísticas e análises sobre energia na América Latina. Um exemplo desse esforço é a publicação recente (2003) do estudo “La Situación Energética en América Latina”, uma análise detalhada, com especificidades em nível nacional para a indústria e regulação em energia elétrica, gás natural e GNL, certamente entre as mais completas já produzidas na América Latina.

A maioria dos estudos realizados com objetivo de subsidiar a integração energética no Mercosul apresentam um conjunto de medidas para obtenção de uma estrutura regulatória homogênea. Em relação à indústria do gás natural (GN), podemos enumerar algumas propostas básicas (BAJAY, NEBRA & GONZÁLES, 2004; BID, 2001):

- maior concorrência no mercado atacadista;
- homogeneização nas regras de importação e exportação;
- eliminação de subsídios e promoção da concorrência entre energéticos;
- homogeneização das regras de livre acesso às infra-estruturas de transporte;
- homogeneização dos procedimentos para elaboração de políticas tarifárias.

2.3. As transformações recentes na Indústria de GN na América Latina

A indústria do gás natural tem sofrido sólidas modificações desde os choques do petróleo na década de setenta. A menor concentração de reservas no Oriente Médio, a eficiência energética e os benefícios ambientais em relação aos derivados do petróleo e ao carvão podem ser enumerados como fatores que impulsionaram a utilização do GN nas últimas décadas. Entretanto, a evolução das tecnologias de geração térmica em ciclo combinado certamente foi a principal alavanca para essa indústria, tendo reforçado a tendência à concentração e centralização de capitais emergida nos anos oitenta e ampliada com o avanço das reformas nos mercados de energia (SANTOS, 2002; ALMEIDA & MACHADO, 2001).

A principal característica desse processo, a verticalização de empresas de petróleo e gás em direção à geração de energia, ocorreu com bastante intensidade na AL a partir do início das reformas energéticas. Empresas como Repsol, Shell, Enron, El Paso, British Gas, BP Amoco, ExxonMobil, além das estatais Petrobras e PDVSA, puderam estabelecer, nos diversos mercados da região, um leque de ativos em exploração, produção, transporte e distribuição, além da geração elétrica em usinas térmicas (CEPAL, 2001).

Esse crescente interesse pela utilização do gás foi o responsável pela elevação das reservas e do consumo do combustível na região. Nesse processo, cabe destacar as descobertas no Peru, Trindade e Tobago e Colômbia. Nos países do Mercosul Ampliado, podem ser destacados os avanços em indústrias mais maduras como a argentina e a venezuelana, bem como o avanço das reservas bolivianas após a entrada de capitais estrangeiros no *upstream* e a concretização dos acordos para a construção do Gasbol.

Esse ingresso de novos atores, bem como a ampliação dos ativos em GN das estatais geraram um conjunto de interesses econômicos pela monetização de reservas e pelo crescimento da utilização do combustível na América do Sul. O Gasbol é um caso exemplar desse processo; construído em conjunto pelos principais agentes do setor, viabilizou significativo crescimento do consumo brasileiro nos últimos cinco anos.

A tabela a seguir indica a evolução da produção e do consumo de GN no Mercosul Ampliado. Observa-se que a identidade entre os valores de produção e consumo indica a ausência de comércio de GN externa aos países do bloco. Cabe destacar também que, comparando o total da produção e consumo mundiais e os valores do Mercosul Ampliado, a taxa de crescimento dessas variáveis foi superior na região, com destaques para a constante elevação da produção ao longo do período e para o crescimento forte do consumo na década de noventa. Além desses indicadores, constatou-se evolução significativa das reservas da região no total mundial. Os valores de reservas em primeiro de janeiro de 2003 apontavam para uma relação de reservas/produção de pouco mais de 73 anos⁷. Esse indicador, extremamente importante para as perspectivas de suprimento, é utilizado como referência para os investimentos nos diferentes elos da cadeia da indústria de GN, caracterizados por longos prazos de maturação.

Tabela 1 – Produção e Consumo de GN nos países do Mercosul Ampliado – 1980-2000 (em trilhões de pés cúbicos)

	1980	1985	1990	1995	2000
Produção	1.003	1.343	1.661	2.113	2.697
Consumo	1.017	1.343	1.670	2.113	2.697
Produção/total mundial	1.9%	2.2%	2.3%	2.7%	3.1%
Consumo/total mundial	2.3%	2.8%	2.8%	3.3%	3.7%

Fonte: Elaboração Própria a partir de dados da EIA.

O Brasil, por sua vez, foi apontado como grande motor da integração em energia no Mercosul. A necessidade de realização de grandes investimentos em geração – previsões pré-apagão – e as características dos investimentos em ciclo combinado – menores montantes de capital, prazos menores de construção e flexibilidade de capacidade em

⁷ Como comparação, podemos citar os valores de R/P de outras regiões: América do Norte – 10 anos; Europa – 16 anos; Rússia (maiores reservas do mundo) – 83 anos; África – 90 anos; não há dados disponíveis para reservas do Oriente Médio.

usinas modulares – fizeram do GN a vedete do setor elétrico. Ademais, o Brasil foi apontado como potencial demandante de mais de 70% da energia de projetos de integração, especialmente do gás boliviano e argentino (BID, 2001).

Em linhas gerais, a integração energética no Mercosul Ampliado indicava ampliação do percentual do GN na matriz energética regional, graças ao avanço da indústria gás-elétrica. Esse quadro era fundamentado na predominância hídrica na oferta de eletricidade da região, nas já mencionadas características de investimento em térmicas a gás e na heterogeneidade das dotações de reservas de cada país⁸.

Entretanto, essas perspectivas, que orientaram os investimentos até o início da década atual, sofreram grandes modificações a partir de um conjunto de eventos recentes.

O primeiro evento foi a crise energética no Brasil. O que a princípio aparentava tornar-se um grande negócio para a indústria do GN, fracassou em pouco tempo. O programa para construção de usinas térmicas no país – quase todas a gás, ampliado durante a crise para suprir a insuficiência de oferta, frustrou-se com a enorme queda no consumo de energia elétrica e com a conseqüente sobreoferta de energia nos anos subseqüentes.

O segundo evento, em ordem cronológica, foi a descoberta de volume significativo de reservas GN no Brasil, grande parte delas a poucos quilômetros dos maiores mercados consumidores do país. Esses novos recursos, que triplicam as reservas totais do Brasil, inviabilizam economicamente projetos de importação de grandes quantidades de gás a curto e médio prazos. Por hora, foram abortados, por exemplo, projetos de duplicação do Gasbol e a importação de GNL⁹ para o nordeste.

Em terceiro lugar, o novo modelo para o setor elétrico brasileiro, apesar de apontar para uma matriz hidrotérmica, tem como premissa a modicidade tarifária e a busca pelo menor custo de geração¹⁰. Além disso, ao estabelecer mecanismos de incentivo aos contratos de com-

⁸ Cabe lembrar que o Brasil, o Paraguai e o Uruguai são os países da região com baixíssima participação do GN em suas matrizes energéticas.

⁹ Gás Natural Liquefeito.

¹⁰ Os custos da geração térmica são, no mínimo, 50% superiores aos custos de uma hidrelétrica.

pra de energia com cinco anos de antecedência, deverá enviesar novos investimentos em direção à hidroeletricidade.

Por último, cabe mencionar a crise energética de 2004 na Argentina. As medidas adotadas em relação às tarifas de energia após a crise cambial foram apontadas como as principais responsáveis pela queda do investimento na indústria de gás, que não conta mais com capital estatal. Para evitar o acirramento da crise de oferta de GN, o governo argentino optou por cancelar temporariamente as exportações para o Brasil e Chile, configurando um claro retrocesso no processo de comercialização do combustível no Mercosul Ampliado.

Em suma, podemos afirmar que o padrão imaginado para a integração energética no Mercosul deverá ser revisto. O objetivo deste trabalho é mostrar que essa integração deverá ocorrer sobre outras bases. Nesse sentido, uma nova agenda de pesquisa deverá buscar novos eixos para a evolução dos investimentos, capazes de fortalecer o bloco em seu aspecto político, fortalecer a competitividade econômica dos países-membros e associados e possibilitar um novo elo entre desenvolvimento econômico e energia na região.

3. FUNDAMENTOS PARA UMA NOVA AGENDA DE PESQUISA

A partir da análise anterior, algumas hipóteses serão assumidas neste trabalho. Primeiramente, é questionada a possibilidade de sucesso de uma estratégia de continuidade do modelo de reformas neoliberais para o setor de energia latino-americano. A presença do Estado e de instituições de planejamento regional serão essenciais para uma nova política para integração no Mercosul Ampliado.

A premência de planejamento deriva da necessidade de promover usos nobres do GN¹¹, diante de um avanço significativamente inferior ao esperado do uso termelétrico.

¹¹ São chamados usos nobres do GN aqueles associados à maior eficiência energética, como uso para consumo residencial, comercial, industrial, além do uso como insumo petroquímico.

Nesse sentido, a existência de grandes estatais, em vez de empecilho, será elemento essencial para viabilização de políticas de integração de pesquisa tecnológica em âmbito regional e de cooperação para projetos infra-estruturais. Não significa negar o papel das empresas estrangeiras, nem dos avanços em gestão das empresas estatais. Trata-se apenas de coordenar as escolhas tecnológicas de acordo com um projeto de desenvolvimento da indústria local.

Por fim, se assume que a ausência de uma estratégia de desenvolvimento energético associado ao desenvolvimento industrial levará a uma trajetória de dependência externa, inadequação dos padrões de consumo ou exploração de GN com minimização dos benefícios para os países-membros e associados do bloco.

A partir desse conjunto de hipóteses, este trabalho buscou introduzir novas questões para o debate contemporâneo de políticas energéticas. A abordagem das relações entre tecnologia, política industrial e política energética, abandonada desde o avanço ideológico das reformas neoliberais, é essencial para a retomada do desenvolvimento da América Latina, mais especificamente do Mercosul Ampliado.

São essas as questões que deverão referenciar a busca de novos eixos para a integração energética no Mercosul. É objetivo deste trabalho mostrar que, apesar de os recentes eventos na indústria do GN apontarem para a autonomização energética, a integração será benéfica para a indústria local, para a segurança e confiabilidade das ofertas nacionais e para o projeto político do bloco.

4. DESENVOLVIMENTO, TECNOLOGIA E ENERGIA

A análise da bibliografia e dos eventos recentes na indústria de GN no Mercosul Ampliado sugere desgaste do modelo neoliberal adotado na região e aponta para a necessidade de novos rumos para a integração energética regional.

Furtado (2003), utilizando-se de indicadores de consumo energético/ PIB e análises qualitativas, mostra de que maneira a adoção de tecnologias energeticamente eficientes marcou as respostas dos países desenvolvidos aos choques no mercado de energia dos anos setenta e esteve

intimamente associada ao desenvolvimento econômico dos países nas últimas décadas. Na contramão dessa trajetória, os países da América Latina realizaram, muitas vezes por força da crise econômica, estratégias de intensificação do uso de energia em projetos industriais de exportação. Nesse sentido, novas estratégias para adoção de um mix adequado de energéticos, de maneira a otimizar a eficiência energética conjunta, aparecem como questões-chave para a retomada do desenvolvimento econômico. O gás natural, listado por Furtado como uma das alternativas energeticamente eficientes, seria uma alternativa para substituir a energia elétrica em processos de geração de calor (eletrotermia), elevando a eficiência total do sistema energético e viabilizando ganhos de competitividade industrial (SANTOS, 2002).

Alguns trabalhos publicados durante a década de oitenta (BRITO, 1985; CARVALHO, 1985) buscaram fundamentar essas conexões entre tecnologia, desenvolvimento e energia. Para os autores, a dependência externa estaria intimamente relacionada à inadequação dos padrões de consumo. Nesse sentido, a adoção de políticas coerentes em energia dependeria da sua relação com a disponibilidade interna de recursos e o desenvolvimento tecnológico e industrial de suporte. Partindo do princípio da existência de volumes consideráveis de reservas de GN nos países do Mercosul Ampliado, a adoção de políticas para o desenvolvimento tecnológico da indústria de equipamentos utilizados nos diversos elos da cadeia do GN seria um passo indispensável para o sucesso de uma estratégia regional de desenvolvimento da indústria de gás.

Por outro lado, a viabilização dessa estratégia de avanço da indústria do gás na região como um todo leva à necessidade de interligação das redes de suprimento nacionais, possibilitando maior confiabilidade na oferta e ganhos de competitividade relacionados à concorrência. Ademais, a escala de um mercado regional permitiria a pretendida política industrial associada, que deverá contar com planejamento em bloco, de acordo com as características produtivas nacionais.

Por fim, o Mercosul Ampliado se beneficia da existência de interesse político na integração econômica, da disponibilidade de GN e da existência de empresas nacionais de grande porte no setor de petróleo e gás natural – algumas condições para a viabilização de políticas de

integração da indústria energética. Esta, por sua vez, é entendida como alternativa às crises energéticas nacionais e como novo impulso ao desenvolvimento regional e ao fortalecimento do Mercosul.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Uma nova agenda de pesquisa em integração energética deverá conter elementos que se preocupem, além das questões básicas em relação ao suprimento, preços e qualidade da oferta, a possibilidade de otimização das externalidades e impulsos gerados sobre a indústria local.

A existência de instituições políticas com anseios em relação à integração energética no Mercosul Ampliado, a existência de reservas abundantes de gás natural e a presença de capital nacional robusto e tecnologicamente avançado fazem dessa integração uma nova oportunidade para a retomada nos investimentos em infra-estrutura energética para a geração de impulsos ao desenvolvimento econômico.

Nesse sentido, a criação de regras e instituições para planejamento e regulação no bloco é condição essencial para esse processo. Esse novo ambiente deverá propiciar novos investimentos estrangeiros na indústria local, mas, acima de tudo, deverá criar condições para as empresas com forte atuação na região, com experiência nos mercados locais, com relações estabelecidas com fornecedores locais e com bases de pesquisa e desenvolvimento na região, se aproveitarem da escala de um mercado integrado.

Nesse ponto, deverão ser coordenadas as políticas energética e industrial: a possibilidade de desenvolvimento de um setor fornecedor de bens e equipamentos para os diversos elos da cadeia, capacitado a introduzir inovações de produto e processo e viabilizar competitividade aos setores utilizadores de energia moderna – eficiência energética em sentido microeconômico – deve ser entendido como essencial para uma política de desenvolvimento.

Além disso, a opção por ampliação da utilização de gás natural, se associada com utilização adequada de energia hidroelétrica e de outras fontes de energia – especialmente de recursos renováveis –, deverá gerar

benefícios macroeconômicos em eficiência energética e benefícios ambientais pela racionalidade no consumo e redução de poluentes.

Por fim, a busca de soluções para construção de novas formas de integração nacionais e supranacionais entre universidades, centros de pesquisa públicos e privados, consumidores e empresas de petróleo é tida como condição *sine qua non* para a viabilização de uma política energética e industrial conjunta.

As questões apresentadas neste trabalho não representam um conjunto rígido de políticas. Correspondem a linhas gerais para orientação de uma nova política em um período adequado para se repensar as relações entre energia e desenvolvimento econômico na região. Constituem, acima de tudo, diretrizes para a orientação de pesquisas em energia no Mercosul e para retomada das práticas de planejamento e indução de desenvolvimento com benefícios para os agentes econômicos (produtores e consumidores) locais.

BIBLIOGRAFIA

ALMEIDA, E. L. F. *Drivers and Barriers to Cross-Border Gas Trade in the Southern Cone*. Rio de Janeiro: Instituto de Economia UFRJ., s.d.

ALMEIDA, E. L. F.; MACHADO, J. B. M. *MERCOSUL: a nova integração energética*. Rio de Janeiro: Artigos UFRJ, 2001.

BAJAY, S. V.; NEBRA, S. A.; GONZÁLEZ P., R. Indústria de gás natural na América do Sul: Retrospectiva e tendências. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANEJAMENTO ENERGÉTICO, Itajubá, MG, mar. 2004. *Anais...* Itajubá: s.n. 2004.

BALBOTÍN, P. R. *La Crisis eléctrica en Chile: antecedentes para una evaluación de la institucionalidad regulatória*. Santiago del Chile: CEPAL, dez. 1999. (Série recursos naturais e infra-estrutura – CEPAL; 5).

BANDEIRA, A. C. *Reformas econômicas, mudanças institucionais e crescimento na América Latina*. 24o Prêmio BNDES de Economia. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento, 2002.

BID. *Integración energética en el Mercosur ampliado: documento para*

discusión. Washington, D.C.: Banco Interamericano de Desenvolvimento, 2001.

BNDES. Parcerias para a Integração Energética. *Informe BNDES*, n. 173, ago. 2003.

BRITO, S. S. Energia em países em desenvolvimento. In: LEBRE, L. A. et alii. (Orgs.). *Economia e tecnologia da energia*. Rio de Janeiro: Editora Marco Zero/Finep, 1985.

CAF. *La situación energética en América Latina*. s.l.: Corporación Andina de Fomento, mar. 2003.

CAMPODÓNICO, H. *Primer diálogo Europa-América Latina para la promoción del uso eficiente de la energía*. Santiago del Chile: CEPAL, out. 2000. (Série recursos naturais e infra-estrutura – CEPAL; 11).

CANO, W. Soberania e política econômica na América Latina. São Paulo: Editora Unesp, 2000.

CARVALHO, J. F. A indústria nacional e o Programa Energético Brasileiro. In: LEBRE, L. A. et alii. (Orgs.). *Economia e tecnologia da energia*. Rio de Janeiro: Editora Marco Zero/Finep, 1985.

CEPAL. *Foreign Investment in Latin America and the Caribbean*. Santiago de Chile: CEPAL, 2001.

_____; OLADE; GTZ. Energía y desarrollo sustentable en América Latina y el Caribe: guía para formulación de políticas energéticas. *Cuadernos de la CEPAL*. Santiago del Chile: n. 89, 2003.

COUTINHO, L.; FERRAZ, J. C. *Estudo da competitividade da indústria brasileira*. Campinas: Editora Papyrus, 1994.

FURTADO, A. *Crise energética e trajetórias de desenvolvimento tecnológico*: versão preliminar. S.l.: s.n., 2003.

GADANO, N. *Determinantes de la inversión en el sector Petróleo y gas de la Argentina*. Santiago de Chile: CEPAL, 1998. (Série reformas econômicas – CEPAL; 7).

G8 INTERMINISTERIAL MEETING ENERGY TRANSIT: THE MULTILATERAL CHALLENGE, Moscow, Apr. 1998.

GUITIERREZ, M. B. S. *Desenvolvimento sustentável no Mercosul: proposta de um marco regulatório*. Rio de Janeiro: Ipea, ago. 2003. (Texto para discussão; 580).

IAD. *América Latina: hacia una estrategia competitiva*. Berlin: Instituto Aleman de Desarrollo, 1992.

ICEG. *Privatisation of Public Enterprises in Latin America*. Mexico: International Center for Economic Growth/Institute of the Americas/Center for U.S.-Mexican Studies, 1991.

INTAL. *Informe Mercosul*. jul./dez. 1997.

_____. *Informe Mercosul*. 2001-2002.

LESSA, C. (Org.). *O Brasil à luz do apagão*. São Paulo: Editora Palavra e Imagem, 2001.

LEVI-FAUR, D. The politics of Liberalisation: privatisation and regulation-for-competition in Europe's and Latin America's telecoms and electricity industries. *European Journal of Political Research*. London: European Consortium for Political Research, n. 42, p. 705-740, 2003.

LUTZ, W. F. Reformas del sector energético, desafíos regulatorios y desarrollo sustentable en Europa y América Latina. Santiago de Chile: CEPAL, jun. 2001. (Serie recursos naturales e infra-estructura – CEPAL; 26).

MALDONADO, G. P.; PALMA, B., R. Seguridad y calidad del abastecimiento eléctrico a más de 10 años de la reforma de la industria eléctrica en países del América del Sur. Santiago de Chile: CEPAL, jul, 2004. (Serie recursos naturales e infra-estructura – CEPAL; 72).

MERCOSUR. Memorandum de entendimiento relativo a los intercambios gasíferos e integración gasífera entre los estados partes del MERCOSUR. In: XVII CMC, Montevideo, 7 dec.1999. *Anais...* Montevideo: Mercorsur/CMC, dec. n. 10, 1999.

NIGEL, E. *Privatisation of Energy: was it necessary?* IEA *Economic Affairs*, Oxford: Blackwell Publishers, Sep. 2004.

PISTONESI, H. Desempeño de las industrias de electricidad y gas natural después de las reformas: el caso de la Argentina. Santiago del

Chile: CEPAL, dez. 2001. (Série gestão pública – CEPAL; 15).

ROSA, L. P.; MIELNIK, O. Integração energética na América Latina. In: ROSA, L. P. (Org.). *Energia e crise*. Petrópolis: Editora Vozes, 1984.

SALGADO, R.; ALTOMONTE, H. Indicadores de sustentabilidad 1990-1999. Santiago del Chile: CEPAL, ago. 2001. (Serie recursos naturais e infra-estrutura – CEPAL).

SANTOS, E. M. (Org.). Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil. S.l.: Annablume, Fapesp, Petrobras, 2002.

SODUPE, K.; BENITO, E. Pan-European Energy Cooperation: opportunities, limitations, and security of supply to de EU. *Journal of Commom Market Studies*. Oxford: Blackwell Publishers, v. 39, n. 1p. 165-177, Mar. 2001.

SISTEMA E PROCESSO DE SOLDAGEM VENCENDO A EROSÃO DAS TURBINAS HIDRÁULICAS DE GRANDE PORTE

Jair Carlos Dutra

I. RESUMO

Na geração de eletricidade em usinas hidroelétricas tudo é gigantesco, inclusive os problemas. Um dos que mais causam perda de faturamento é o desgaste das turbinas, pela chamada erosão por cavitação. Ela é provocada pela passagem de água pelas pás das turbinas. As paradas para esse tipo de manutenção costumam durar um mês. A troca de turbinas é, na maior parte das vezes, economicamente inviável. A maneira de resolver o problema, ao menos parcialmente, é manter o processo de erosão sob controle, o que é feito por meio da reposição do material arrancado, utilizando processos de soldagem. Em outras palavras, anexa-se material às pás para tentar devolver-lhes o formato original, enchendo buracos e reconstituindo contornos. São necessárias quantidades muito grandes de ligas especiais de aço inoxidável para a recuperação de uma turbina. Essa quantidade pode chegar a uma tonelada. A operação envolve a retirada total de água do setor, construção de andaimes e contratação de muitas equipes. A Tractebel, empresa que atua em geração de energia na região Sul do Brasil, sofria com paradas de quinze a trinta dias para esse tipo de manutenção em suas usinas maiores. Para minimizar o trabalho, procurou a Universidade Federal de Santa Catarina e chegou ao Labsolda / Instituto de Mecatrônica, do Departamento de Engenharia Mecânica.

Neste foi desenvolvido um novo processo e um equipamento de soldagem que garantiu redução de defeitos, melhor qualidade da solda e um sensível aumento de produtividade. No desenvolvimento foram criados *softwares* e equipamentos de soldagem, pois os equipamentos industriais não ofereciam as condições necessárias à pesquisa, que começou em 1994. Em 1998 foi implantada industrialmente e teve seus desdobramentos que continuam atualmente.

2. O PROBLEMA

Turbinas hidráulicas de grande porte (Figura1) apresentam o fenômeno da erosão por cavitação (Figura 2), pois, apesar de grandes avanços nas técnicas de modelamento numérico em mecânica dos fluidos, ainda não se consegue evitar definitivamente o problema. Nas turbinas mais antigas, que ainda estarão em operação por pelo menos meio século, esse problema é mais intenso, sendo economicamente inviável e tecnicamente complexa a sua substituição. Desse modo, o processo de erosão deve ser mantido sob controle, o que é efetuado por deposição de material utilizando processos de soldagem, onde são necessárias quantidades da ordem de 1.000 kg de ligas especiais de aço inoxidável por turbina.

Normalmente as regiões erodidas estão em posições bastante desfavoráveis à soldagem, tanto do ponto de vista de conforto para o soldador como de adesão do metal fundido em transferência do eletrodo à superfície da turbina.

A qualificação do procedimento de soldagem torna-se um ponto crítico do trabalho. Se não for conduzido com rigorosos critérios, a deposição de material pode até ser realizada com grande produtividade, através da utilização do processo MIG/MAG, mas a resistência à cavitação do material reposto pode estar muito abaixo das especificações. Um ponto crítico na qualidade do depósito é o aparecimento de porosidades, as quais são pontos nucleantes ao início do arrancamento de material pelo fenômeno da cavitação. Testes de laboratório têm mostrado forte dependência entre a homogeneidade da superfície e a resistência à cavitação. Tanto o aparecimento de

porosidades como as deficiências de homogeneidade têm sua maior dependência na forma com que o material do eletrodo se funde e se deposita na peça.



Figura 1 - Soldadores entre as pás de uma turbina hidráulica da Unidade Geradora de Salto Santiago – Tractebel Energia



Figura 2 - Detalhe de uma região cavitada

A empresa Eletrosul, estatal brasileira de geração de energia e hoje empresa privada, Tractebel Energia, executava as recuperações das regiões cavitadas, utilizando eletrodos revestidos de aço inoxidável e, posteriormente, com eletrodos revestidos à base de cobalto. Em ambos os casos, a produtividade era muito baixa, por isso houve a necessidade de se passar para a utilização de arames tubulares contínuos pelo processo MIG/MAG. Entretanto a empresa encontrou sérias dificuldades com a soldabilidade com esses arames. Os depósitos eram irregulares, possuíam uma quantidade muito grande de porosidades e, para acertar a superfície, era necessário um grande desgaste de material por esmerilhamento devido à grande quantidade de imperfeições. Com isto, era consumido um tempo exageradamente grande. Deve-se atentar que o tempo de reparo é um fator decisivo, pois significa horas de turbina parada, refletindo em montantes de milhões de reais. Além disso, como o depósito incluía muitos defeitos, a sua resistência à cavitação não era boa, não justificando o emprego dos arames ao cobalto, que são de elevado custo. No link <http://www.labsolda.ufsc.br/reconhecimento/tractebel_menor.mpg> pode ser visto o depoimento do engenheiro Fernando Camargo Ribas, da empresa Tractebel, que relata em viva voz os problemas da época.

3. DESENVOLVIMENTO

3.1- Ligas utilizadas para preenchimento/revestimento

Embora a maioria das turbinas hidráulicas sejam confeccionadas com aço comum ao carbono, os depósitos para recuperação das regiões cavitadas têm sido realizados com materiais mais nobres, buscando-se um tempo mais longo de durabilidade das regiões recuperadas. A utilização de ligas duras tem, entretanto, causado problemas de trincas que comprometem a qualidade dos depósitos.

A atual fase de desenvolvimento tecnológico mundial conduziu a ligas austeníticas ligadas ao Co, especificamente resistentes às condições de intensa cavitação. Embora sejam ligas austeníticas, que conferem a deposição de materiais relativamente macios, elas sofrem um endurecimento superficial pelo efeito do próprio trabalho. Pode-se dizer que as ligas se auto-endurecem de maneira inteligente.

Algumas hipóteses são sugeridas para explicar esse aumento de resistência. Uma delas é baseada no mecanismo de endurecimento superficial, associado às transformações de fase $\gamma - \delta'$ e/ou $\gamma - \Sigma$ e causadas por deformações oriundas dos colapsos das bolhas e/ou microjatos contra a superfície. Observa-se redução na taxa de perda de material, na ordem de dez vezes, relativamente aos aços inoxidáveis 308 e 309 e, desse modo, conduzindo a um aumento no período de funcionamento dos equipamentos. As citadas ligas ao cobalto foram inicialmente fornecidas somente para o processo eletrodo revestido, que, por sua própria natureza, confere uma baixa produtividade. O lançamento dessas ligas na forma de arames para o processo MIG/MAG foi viabilizado somente na forma tubular, uma vez que seria impossível uma trefilação com tal composição química na forma maciça, pois o material seria muito duro para ser trefilado.

A soldabilidade, do ponto de vista operacional, se revelou problemática, implicando mau acabamento, falhas de fusão, e sobretudo muita porosidade. Assim, a excelente qualidade do material com relação à resistência à cavitação ficou seriamente comprometida porque os defeitos passam a se constituir em regiões propícias à cavitação e, por conseqüência, pontos de nucleação do arrancamento metálico. Toda essa problemática tem feito com que as empresas geradoras de energia

elétrica ou tenham desistido de usar tais arames, ou sequer tenham se aventurado a se introduzir no assunto. Para contribuir ainda negativamente, o preço de tais arames pode atingir dez vezes o preço de um arame inox convencional, não só pela característica da liga, mas principalmente por ser um produto importado dos países desenvolvidos.

3.2. Novos desenvolvimentos para a soldagem com arames ao cobalto

Diante da dificuldade operacional do processo MIG/MAG com arames ao cobalto, dificuldade ressaltada pelas posições desfavoráveis de soldagem, o Laboratório de Soldagem da UFSC, por incentivo da empresa Tractebel, desenvolveu uma tecnologia completa (Patente: Privilégio e Inovação. n. PI0004698-1, “Soldagem MIG/MAG com Pulsação Térmica”. 15 de set. de 2000), incluindo os equipamentos que revolucionaram a aplicação dos arames ao cobalto, no processo MIG/MAG para a recuperação de turbinas hidráulicas.

O fundamento da tecnologia é a associação das vantagens da pulsação, tanto do processo MIG/MAG como do processo TIG, razão pela qual o processo foi denominado de MIG/MAG pulsado com pulsação térmica ou duplamente pulsado. A pulsação da corrente em frequência compatível com a formação de gotículas na ponta do arame-eletrodo (a partir de 30 Hz) tem a finalidade de controlar a transferência metálica, produzindo um arco estável. Fazendo-se com que a corrente média desta pulsação MIG varie de forma a produzir ciclos térmicos, conforme ocorre no processo TIG pulsado (na faixa de 0,5 a 2 Hz), produz-se um efeito de adequação e sustentação da poça metálica, conseqüentemente com extrema melhoria na qualidade do depósito, não só do ponto de vista de acabamento, mas também relativamente as suas características intrínsecas.

Por causa da ação dos ciclos térmicos, produz-se uma agitação na poça metálica, fazendo com que os elementos químicos, na forma de pó, do interior do arame, se misturem adequadamente com a capa do arame. O mesmo efeito de agitação expulsa os gases dissolvidos, eliminando as porosidades. Os ciclos de alta energia atuam no sentido de eliminar a falta de fusão, enquanto os ciclos de baixa energia são os responsáveis pela adequada sustentação do banho metálico na posição

sobrecabeça. Do ponto de vista visual, o depósito se apresenta extremamente superior a um depósito realizado com o MIG convencional, como é exemplificado pela Figura 3.

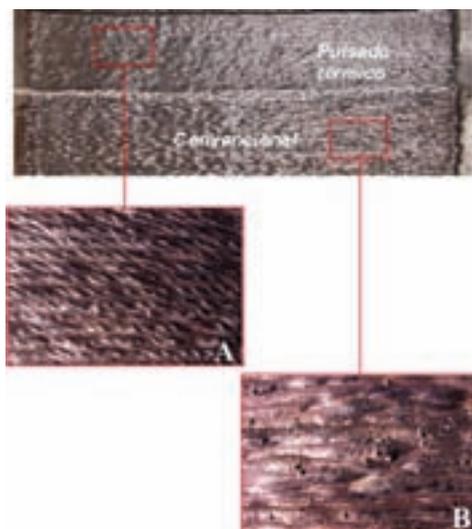


Figura 3 – Foto de uma região soldada com arame ao cobalto com parte pelo sistema pulsado térmico (A) e convencional (B)

O equipamento desenvolvido para prover esse sistema de soldagem, além de comandar os referidos ciclos térmicos de soldagem, tem a possibilidade de comandar valores diferentes da corrente para satisfazer uma fase de inicialização do cordão de solda e uma fase de finalização.

Essas fases são comandadas pelo soldador através do botão da tocha. Quando o soldador pressiona o botão e o mantém, vigora uma corrente pulsada sem oscilações térmicas. No instante em que o soldador soltar o botão, passa a vigorar a fase de regime, onde se têm as oscilações de corrente entre valores médios altos (pulso térmico) e valores médios baixos (base térmica). A fase de finalização se inicia no instante em que o soldador novamente pressionar o botão, e termina ao soltá-lo (Figura 4).

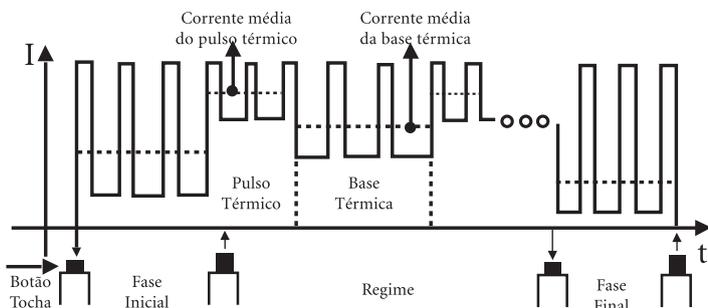


Figura 4 – Oscilograma idealizado do processo MIG/MAG pulsado com pulsação térmica.

O equipamento de soldagem desenvolvido utiliza a mais moderna concepção eletrônica, tanto de controle como de potência e, por ser microprocessado, está sempre apto a receber inovações por implementação de seu “software” de controle. A aparência física do equipamento é apresentada na Figura 5.



Figura 5 – Fonte MTE DIGITEC 450 desenvolvida para o sistema pulsado com pulsação térmica.

4- REPERCUSSÕES

A experiência durou dois anos até que fosse obtido sucesso. A implantação industrial se deu em 1996, e em 1998 a inovação começou a ser vendida. A Tractebel comprou inicialmente quatro máquinas de soldagem e hoje está com cinco máquinas. Todo o projeto envolveu

recursos de cerca de duzentos mil reais. Praticamente, quase toda a equipe do Labsolda foi envolvida no trabalho, incluindo um professor chileno da universidade de Antofagasta, que esteve desde o início de 1997 até 1999, cursando mestrado e desde 2000 o doutorado.

O projeto teve intenso impacto dentro da empresa usuária, conforme depoimentos (ilustrados a seguir, Figura 6) do Eng. Fernando Camargo Ribas, da empresa Tractebel, e repercutiu acentuadamente na mídia, conduzindo o Labsolda ao agraciamento do Segundo Prêmio Finep de Inovação Tecnológica em 1999 <<http://www.labsolda.ufsc.br/reconhecimento/premios.htm>>. É creditado, em parte também a esse desenvolvimento, o agraciamento obtido pelo Labsolda, como a segunda melhor instituição de pesquisa da região sul do Brasil no Prêmio Finep de Inovação Tecnológica 2003 (ver dados no mesmo link).



“Aliado aos materiais com altíssima resistência à erosão por cavitação, lançados no mercado no início da década de 1990, calcula-se que com o novo processo de soldagem o intervalo entre reparos aumente em 50%, mas em alguns casos pode chegar a 100%”

Fernando Ribas, da Tractebel
fribas@tractebelenergia.com.br
http://www.labsolda.ufsc.br/reconhecimento/tractebel_menor.mpg

Figura 6 – Segundo Prêmio Finep de Inovação Tecnológica e depoimento do eng. Fernando Camargo Ribas

Hoje, além da empresa Tractebel, o atual sistema de soldagem tem a sua aplicação ampliada, e uma das principais empresas responsáveis pela difusão é a Serviços Técnicos Terceirizados – Servtec <www.servtec-energy.com.br>, que adquiriu seis equipamentos e procedeu ao devido treinamento. Essa empresa presta serviços para as geradoras de eletricidade. Entre as turbinas recuperadas pela empresa destacam-se as de Ilha Solteira da Companhia de Eletricidade do Estado de São Paulo – Cesp. A mais recente aquisição dessa tecnologia data do mês de outubro de 2004, pela empresa paraguaia Ruben Enrique Miranda Regis (Casilda Insaurralde 136 y Mariscal Lopez – Fernando de la Mora, Central, Paraguay), que faz a manutenção das turbinas da Itaipu Multinacional.

5- DESDOBRAMENTO DO TRABALHO

Um salto tecnológico ainda maior está em curso e agora envolve uma equipe ainda mais multidisciplinar do que a do Labsolda. Além deste, tem-se: o Laboratório de Controle e Microinformática do Departamento de Controle e Automação da UFSC – LCMI, Laboratório de Robótica do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC – LAR e o Laboratório de Metrologia do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC – Labmetro. Além desses laboratórios, participa do projeto o Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento do Estado do Paraná – Lactec. O empreendimento que estão desenvolvendo é o projeto e construção de um sistema robotizado <www.roboturb.ufsc.br> para a recuperação por soldagem das partes erodidas por cavitação de turbinas hidráulicas. Os ganhos obtidos com uma operação robotizada por soldagem são muitos, porém os robôs manipuladores convencionais não podem ser usados para essa tarefa em função do limitado espaço de trabalho existente no interior do rotor de uma turbina hidráulica.

Um robô foi desenvolvido (Figuras 7 e 8) com a finalidade de medir as superfícies danificadas e de efetuar a deposição de material por soldagem através do acoplamento em sua extremidade dos efetuadores: sensor óptico e tocha de soldagem.

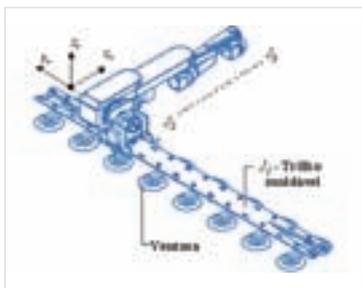


Figura 7 - Estrutura cinemática do robô desenvolvido.



Figura 8 – Robô sendo testado na usina hidrelétrica de Estreito (oeste de São Paulo) – FURNAS

Desenvolveu-se uma metodologia para execução da medição automatizada da superfície afetada por cavitação através de um sensor óptico a laser, tipo “folha de luz” com três linhas, e obtenção da descrição

matemática das superfícies erodida e original estimada e também uma estratégia para determinar a localização dos cordões de solda de cada camada e ainda sistematizar os procedimentos típicos na operação robotizada de soldagem à plasma, com alimentação automática de arame para o preenchimento das cavidades.

Com o objetivo de validar toda a metodologia proposta, confeccionou-se um corpo de prova em uma fresadora CNC (Figura 9), com características geométricas e de composição química, semelhantes às superfícies danificadas encontradas em rotores de turbinas hidráulicas de grande porte.



Figura 9 – Vista frontal do corpo de prova

A geometria do corpo de prova foi definida com base em um molde de argila relativo a uma superfície danificada de uma das pás da turbina 2 da usina hidroelétrica de Salto Osório. As dimensões máximas da cavidade a ser preenchida por soldagem são de 160 mm de comprimento, 120 mm de largura e 8,50 mm de profundidade enquanto as dimensões do corpo de prova são: 300 mm de comprimento, 250 mm de largura e 33 mm de espessura máxima.

Inicialmente o corpo de prova é fixado na posição sobrecabeça com uma inclinação de 45° em relação ao plano horizontal por parafusos em uma estrutura metálica que, por sua vez, está presa à base do robô.

Com o sensor óptico de três linhas fixado ao robô, realizou-se primeiramente a medição inicial da superfície do corpo de prova e logo após a medição automatizada. A seguir, com a tocha de soldagem plasma com alimentação automática de arame fixada ao robô, foi efetuada, conforme mostra a Figura 10, a adição de material com arame de aço inox E-309L de 1,2 mm de diâmetro, de acordo com parâmetros

de soldagem obtidos em laboratório e as trajetórias determinadas pelos algoritmos matemáticos desenvolvidos.

Um ensaio de raio-x foi realizado com o objetivo de detectar defeitos de soldagem, como poros e trincas, no corpo de prova soldado. O resultado desse ensaio, em toda a região soldada, revelou apenas um reduzido número de pequenos poros.

Com o sensor óptico de três linhas, fixado novamente ao robô, foi realizada a medição automatizada da superfície recuperada. Um excelente resultado (Figura 11) foi obtido na avaliação geométrica da superfície.

O corpo de prova foi esmerilhado, de forma manual e com orientação fornecida pela Figura 11, com o objetivo de se obter a superfície final, Figura 12, o mais próximo da superfície original.



Figura 10 – Deposição efetuada

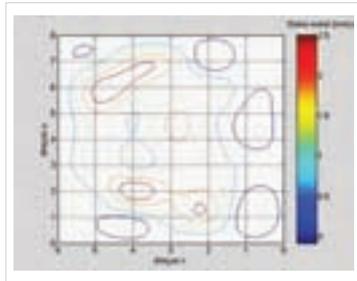


Figura 11 – Avaliação geométrica da recuperação realizada



Figura 12 - Superfície final obtida

6 - EQUIPE DO LABSOLDA

Toda a equipe do Labsolda pode ser visualizada no link: <http://www.labsolda.ufsc.br/equipe/equipe_labsolda.htm>. A equipe sofre alterações ao longo dos projetos, pois muitos dos integrantes são estudantes de graduação e pós-graduação e concluem os cursos em épocas não vinculadas com o término dos projetos. Assim, muitos que participaram do desenvolvimento apresentado não mais fazem parte da equipe. Esta esteve sempre miscigenada com vários pesquisadores dos países do Mercosul. Como exemplo, cita-se o engenheiro Aldo Ramirez, um paraguaio, que hoje trabalha na Itaipu Binacional <aldo-man77@yahoo.com.br>. Integrou a equipe do Labsolda nos primeiros anos do desenvolvimento apresentado. Da mesma forma, cita-se o engenheiro Leonardo Boccanera, que, inclusive, aparece na divulgação pelo Sebrae do trabalho ora em cogitação em <<http://www.labsolda.ufsc.br/interno/mercosul2004/vencendoerosao-turbinas.doc>> e o engenheiro Ramon Cortez Paredes <ramon@demec.ufpr.br>, um chileno que, depois de fazer mestrado e doutorado no Labsolda, trabalhou no Lactec, no projeto Roboturb e hoje é professor da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

BIBLIOGRAFIA

BONACORSO, N. G. Automatização dos processos de medição de superfícies e de deposição por soldagem visando a recuperação de rotores de turbinas de grande porte. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DUTRA J. C. *2º. Prêmio FINEP de inovação tecnológica*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, s.d. Disponível em: <<http://www.labsolda.ufsc.br/reconhecimento/premios.htm>>.

_____. *Soldagem MIG/MAG com pulsação térmica*. Patente: privilégio e inovação, n. PI0004698-1, 15/09/2000.

RIBAS, F. *Depoimento ao SEBRAE*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, s.d. Disponível em: <http://www.labsolda.ufsc.br/reconhecimento/tractebel_menor.mpg>.

SERVTEC. Disponível em: <www.servtec-energy.com.br>.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. *ROBOTURB*. Florianópolis: UFSC, s.d. Disponível em: <www.roboturb.ufsc.br>.

NOTA SOBRE OS AUTORES

Trabalho Vencedor Jovem Pesquisador

Paulo Anselmo Suarez

Paulo Anselmo Ziani Suarez é Professor Adjunto no Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ-UnB) desde 2002. Formouse na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre,RS) entre os anos de 1989 e 2000, onde recebeu os diplomas de Engenheiro Químico (1993), Mestre em Química (1996) e Doutor em Ciências dos Materiais (2000). Realizou estágio na Université Louis Pasteur (Estrasburgo, França) durante o ano de 1998. Em 2001 foi Professor Visitante do IQ-UnB. Desenvolve projetos de pesquisa na área de processos catalíticos para insumos petroquímicos e oleoquímicos, com especial interesse na área de combustíveis. É autor de 28 artigos científicos em periódicos internacionais, os quais contam com mais de 1.200 citações, cinco patentes, um capítulo de livro internacional e um livro.

Trabajo Vencedor Integração

Equipo de Noemí de Reca

Noemí Elisabeth Walsøe de Reca (Doctora en Química-FCEyN-UBA, 1966) realizó estudios de posgrado en Alemania (Technische Hochschule-München) y en Francia (Centre d' Etudes Nucleaires-Saclay y Universidad d' Orsay. Actualmente, es Investigadora Superior de la Carrera del CONICET y del RPCFFAA. Régimen del Personal Científico de CITEFA. Dirige el CINSO (Centro de Investigaciones en Sólidos) CONICET-CITEFA desde su creación en 1980. Ha realizado investigación y desarrollo en el área de Ciencia de los Materiales, dedicándose a la síntesis, caracterización y aplicación de materiales para pilas de estado sólido y detectores de la radiación infrarroja. Su

trabajo actual de investigación incluye el estudio de materiales nanoestructurados para sensores de gases, celdas de combustible y dispositivos optoelectrónicos. Fue profesora de Ciencia de los Materiales durante 15 años en la UTN y, actualmente, dicta asignaturas de posgrado en la UNSAM y FI-UBA. Ha dirigido más de treinta tesis de grado y de doctorado (en Física, Química, Ingeniería y Ciencia y Tecnología de los Materiales). Ha publicado alrededor de 250 trabajos científicos en revistas nacionales e internacionales de su especialidad y es autora de varias patentes. Ha recibido varios premios nacionales e internacionales, entre ellos las Palmas Académicas en la Orden de Caballero del Gobierno Francés, Premio de la Academia Ucraniana de Ciencias, Premio en Ciencia de los Materiales de la Academia Nacional de Ciencias Físicas, Exactas y Naturales, Premio “Bernardo Houssay” de Ciencia y Tecnología, Premio Repsol-YPF al Proyecto más Innovador del 2003, etc.

Diego Germán Lamas (Doctor en Física-FCEyN-UBA, 1999). Ingresó en el CINSO-CONICET-CITEFA en 1993 como Investigador Asistente del RPCFFAA-CITEFA siendo también, actualmente, Investigador Asociado de la Carrera del CONICET a la que ingresó en 2001. Ha realizado investigación y desarrollo en el área de Ciencia de los Materiales, dedicándose, principalmente, a la síntesis y caracterización de cerámicos nanoestructurados (electrolitos sólidos, materiales para electrodos y semiconductores de óxidos metálicos) y a su aplicación en sensores de gases y celdas de combustible de tipo SOFC. Contribuye en el proyecto educacional del CINSO para la formación de recursos humanos especializados, dirigiendo el trabajo de investigación de becarios y de tesis de grado y doctorado (en Física, Química, Ingeniería y Ciencia y Tecnología de Materiales). Trabajó durante 12 meses en el Instituto Balseiro-CNEA-CAB-Bariloche con una beca de posgrado del CONICET (2001-2002). Ha recibido varios subsidios de investigación y conduce el proyecto de colaboración científica entre el CINSO y el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotrón-LNLS-Brasil y el Departamento de Física de la Universidad de Sao Paulo, Brasil. Es coautor de 30 publicaciones científicas en revistas nacionales e internacionales y de varias patentes. Codirigió el equipo

de investigadores que obtuvo el Premio Repsol-YPF al Proyecto más Innovador de 2003. Ha recibido otros premios por sus contribuciones en sensores de gases y en materiales para celdas de combustible.

Rodolfo Oscar Fuentes (Doctor en Física- UNICEN, 2001) ha trabajado en la investigación en Ciencia de los Materiales, fundamentalmente, en la síntesis y caracterización de electrocerámicos. Ingresó al CINSO-CITEFA-CONICET en 1993. Ha adquirido una sólida preparación en la caracterización electroquímica por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de conductores iónicos, como puede apreciarse en la mayoría de los trabajos científicos publicados. Desde 1998 al 2000, realizó investigaciones en Portugal e Inglaterra con una Beca de Posgrado del Programa ALFA de la Unión Europea. Ganó un puesto postdoctoral en 2002 desempeñándose en el CICECO (Universidad de Aveiro, Portugal). Desde enero de 2003, forma parte del proyecto de investigación en materiales para su aplicación en celdas de combustible de tipo óxido sólido (SOFC) operables por oxidación directa de hidrocarburos. Dentro de este proyecto, ha estudiado soluciones sólidas nanoestructuradas de compuestos de base-ZrO₂ empleando las técnicas de XRD y EXAFS en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Brasil.

Gustavo Enrique Lascalea (Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales-UNSAM, 2004). El tema de su tesis de doctorado consistió en el estudio de la síntesis y la caracterización de cerámicos nanoestructurados para celdas de combustible, tema tratado por primera vez en la Argentina. Siendo Licenciado en Química de FCEyN-UBA, ingresó al CINSO-CONICET-CITEFA como Profesional Principal en la Carrera del Técnico y de Apoyo a la Investigación del CONICET en 1999, trabajando desde entonces en I&D sobre la síntesis, caracterización aplicación de los nanocerámicos. Actualmente, continúa su trabajo de investigación en el CRICyT, Mendoza como miembro del CONICET. Fue Profesor de Química Biológica y de Química Orgánica en la UADE – Universidad Argentina de la Empresa, desde 1996 a 2001. Es coautor de 18 publicaciones en revistas de ciencia de los materiales, nacionales e internacionales. Ha contribuido a la

formación de recursos humanos dirigiendo el trabajo de investigación de becarios y de jóvenes investigadores. Ha participado del equipo de investigadores que obtuvo el Premio Repsol-YPF al Proyecto más Innovador de 2003.

Susana A. Larrondo se graduó de Ingeniero Químico y de Doctora en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires. Su actividad científica incluye el estudio de las reacciones de oxidación parcial y total en el área de catálisis. Ha participado de proyectos subsidiados por Instituciones Nacionales de la Argentina desde 1996, habiendo dirigido varios de estos proyectos. Es coautora de treinta y siete (37) publicaciones científicas y colaboró en la firma del Convenio de Investigación, Desarrollo y/o Tecnología Innovadora celebrado entre la empresa Greencell S.A. de España y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas-CONICET de Argentina. Es evaluadora de actividades científicas en la UBA y SECyT. Es Profesora de la Carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la UBA, en la cual imparte la asignatura “Fenómenos de Transporte”.

Norma Elvira Amadeo se graduó en Ciencias Químicas (Orientación en Química Industrial) en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEyN) de la Universidad de Buenos Aires (UBA) en 1982. Se doctoró en Química en FCEyN-UBA en 1987. Es miembro de la Carrera del Investigador del CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) desempeñándose, actualmente, como Investigadora Independiente. Es Profesora Asociada e imparte la asignatura “Ingeniería de las Reacciones Químicas I y II” en la Facultad de Ingeniería de la UBA. Realiza trabajos de investigación en el área de Catálisis en el Departamento de Industria de la FECyN-UBA, colaborando con el equipo del CINSO-CONICET-CITEFA en procesos catalíticos en celdas de combustible.

Aldo Félix Craievich – Bacharel em Física pelo Instituto Balseiro-Bariloche, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina, e Doutor em Física pela Universidade d’Orsay, França, em 1969.

Desde 1987 é Professor-Titular do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP), SP, Brasil. Especialista na investigação das propriedades estruturais da matéria, através de técnicas de raios X. De 1987 a 1997 foi Vice-Diretor e Chefe do Departamento Científico do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Brasil. Entre 1990 e 2004 foi Diretor das primeiras oito Escolas de Radiação Síncrotron do International Center of Theoretical Physics (ICTP), Trieste, Itália. Publicou mais de duzentos artigos em revistas científicas nacionais, internacionais e livros. Orientou dezoito trabalhos de Mestrado e Doutorado. Ministrou inúmeras palestras em universidades e centros de pesquisa no Brasil e em outros países. Atualmente é Chefe do Departamento de Física Aplicada do IF-USP. No projeto de colaboração entre o IF-USP e Cinso-Coniset-Citefa, trabalhou na caracterização estrutural dos materiais por meio das técnicas de SAXS, XRD e EXAFS no LNLS.

Márcia Carvalho de Abreu Fantini – Bacharel em Física pelo Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas –IFGW-Unicamp, Campinas, Brasil e Doutora em Física pelo IFGW-Unicamp, em 1985. De 1987 a 1989 concluiu pós-doutorado no Department of Physics do Brooklyn College da City University of New York, NY, EUA. Desde 1989 é professora do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP), SP, Brasil. Obteve o título de Professora Livre-Docente em 1995. Trabalha na investigação das propriedades morfológicas e estruturais de materiais na forma “em volume” e filmes finos, utilizando raios X. Publicou mais de sessenta artigos em revistas científicas nacionais e internacionais. Orientou dez trabalhos de Mestrado e Doutorado. Atualmente é coordenadora do Laboratório de Cristalografia do IF-USP. No projeto de colaboração entre o IF-USP e Cinso-Conicet-Citefa, trabalhou na caracterização estrutural dos materiais por meio da técnica de EXAFS e na elaboração dos modelos estruturais.

Trabalho Menção Honrosa Jovem Pesquisador

José Augusto Gaspar Ruas

José Augusto Gaspar Ruas, 25 anos, é economista graduado e aluno de mestrado em Teoria Econômica na Unicamp. É também pesquisador do Núcleo de Economia Industrial e da Tecnologia do Instituto de Economia (NEIT/IE/Unicamp). Especialista em Economia Industrial e Economia da Energia, realiza estudos sobre a indústria de gás natural no Brasil e sobre as relações entre tecnologia, indústria, energia e desenvolvimento.

Trabalho Menção Honrosa Integração

Equipe de Jair Carlos Dutra

Prof. Dr. Eng. Jair Carlos Dutra – jdutra@labsolda.ufsc.br

Graduado em Engenharia Mecânica pela UFSC em 1972. A partir de 1974 começou a desenvolver tecnologia de soldagem, implantando o Laboratório de Soldagem da UFSC (Labsolda). Com uma filosofia de trabalho não-ortodoxa em termos acadêmicos, desenvolveu processos e equipamentos de soldagem inéditos, que estão revolucionando procedimentos tradicionais em várias aplicações, influenciado por seus estudos na Alemanha (1983-1985) no Instituto de Automatização de Processos de Soldagem da Universidade Técnica de Aachen, como parte de sua promoção ao título de doutor, obtido em 1989.

M. Eng. Moisés Alves de Oliveira – moises@labsolda.ufsc.br

O Eng. Moisés Alves de Oliveira, nascido em 5/8/1975 em Vacaria/RS, terminou a graduação em engenharia mecânica em dezembro de 1998, na Universidade Federal de Santa Catarina, onde, dois anos mais tarde, obteve também o título de Mestre. Em seu trabalho de Mestrado foi desenvolvido o processo Plasma com adição automática de arame. Em 2001 iniciou seu doutoramento, por meio de um trabalho em conjunto entre o Labsolda / UFSC e o Instituto de Pesquisa e Ensino da Tecnologia da Soldagem em Munique – Alemanha (SLV-München), onde residiu entre os anos de 2002 e

2004. O tema-foco de seu doutorado é o desenvolvimento da tecnologia da soldagem híbrida Plasma-MIG, para operações de união e revestimento de peças metálicas.

Dr. Eng. Raul Gohr Jr – rgj@labsolda.ufsc.br

Nascido em 16/01/67, formou-se Engenheiro Eletricista na Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Em 1992 concluiu Mestrado; em 2002, o doutorado em Eng. Mecânica, na UFSC na área de Concentração: Fabricação. Desenvolve atividades nas áreas de eletrônica de potência, digital e analógica, desenvolvimento de programas em linguagem Pascal, C++, C builder, Delphi, Assembly e Forth. Atua em projetos no Labsolda dos equipamentos SAP, TARTÍLOPE, MVG, MVA-2, fontes de soldagem INVERSAL, DIGITEC, MINITEC, dos programas OSC_SAP, SMGPRO e Sistema de Monitoração de Estações de Soldagem.

M. Eng. Carlos Eduardo Broering – carlos.broering@schulz.com.br

Nascido em 5/9/1980 em Santo Amaro da Imperatriz-SC, o Eng. Carlos Eduardo Broering formou-se em Engenharia Elétrica pela Universidade Federal de Santa Catarina em setembro de 2002, tendo realizado estágio no laboratório de soldagem, onde trabalhou com sistemas de automação de processos de soldagem. Em fevereiro de 2005, defendeu seu Mestrado, cujo tema foi o “Desenvolvimento de sistemas para a automação, processos de soldagem”. Logo em seqüência, iniciou seu trabalho na empresa Schulz S.A. atuando como Eng. de desenvolvimento de produtos na divisão de compressores de ar a parafuso.

M. Eng. Régis Henrique Gonçalves e Silva – regis@labsolda.ufsc.br

Nascido em 22/2/1978 em Londrina-PR, o Eng. Régis Henrique Gonçalves e Silva formou-se em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina em novembro de 2002, tendo realizado estágio de um ano no Fraunhofer IPT Aachen, Alemanha, onde trabalhou com soldagem laser robotizada. Em fevereiro de 2005, defendeu seu Mestrado, cujo tema foi o “Processo MIG/MAG CCC”. Logo em seqüência, deu início ao seu Doutorado, também na área de desenvolvimento de processos avançados de soldagem a arco.

Dr. Eng. Nelso Gauze Bonacorso – nelso@cefetsc.edu.br

Nasceu em 20/2/1967 em Santa Maria – RS. Formou-se Engenheiro Eletricista (1989) pela Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Mestre em Eletrônica de Potência e Acionamento Elétrico (1991) pela Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Doutor em Metrologia e Instrumentação (2004) pela Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Desde 1991 é professor da área de Automação Industrial do Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina – Cefet/SC. Pesquisador no Cefet/SC e Labsolda-UFSC nas áreas de: soldagem, corte (oxi e plasma) e usinagem.

Aldo Manuel Ramírez González – aldoman@itaipu.gov.py

Nascido em 4/3/1968 no Paraguai, M.Eng. Aldo Manuel Ramírez González, graduou-se pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em 1993. Mestre em Engenharia Mecânica (1999) pela Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Atualmente trabalha na Itaipu Binacional no setor de Montagem Eletromecânica das Unidades Geradoras 9A y 18^a, Supervisão da fabricação de Cruzetas Inferiores 9A y 18A, Planta Industrial VOITH – Siemens – Jaraguá, São Paulo, Brasil, e Montagem Eletromecânica das Unidades Geradoras 9A y 18^a, Supervisão de Montagem Eletromecânica – Usina Hidroelétrica Itaipu Binacional.

Dr. Eng. Víctor Manuel Vergara Díaz – vvergara@uantof.cl

Nasceu em 21/8/1963 na cidade de Constitución, no Chile. Eng. Mecânico formado na Universidade de Antofagasta do Chile, Mestre em Eng. Mecânica em 1999 pela UFSC e Professor da Universidade de Antofagasta-Chile. Em fevereiro de 2005 defendeu seu Doutorado, cujo tema foi “Inovação do equipamento e avaliação do processo plasma de arco transferido alimentado com pó (PTAP) para soldagem fora de posição”.

Eng. Fernando Pellizzaro – fernandopellizzaro@yahoo.com.br

Nasceu em 12/5/1977. Eng. Mecânico formado pela Universidade Federal de Santa Catarina em 2005. Foi bolsista de IC de agosto de 1998 a dezembro de 2004, atuando inicialmente no setor de projetos

mecânicos, posteriormente no setor de eletrônica, realizando montagens e testes de máquinas de soldagem, e ainda trabalhou no desenvolvimento do processo MIG/MAG com transferência por curto-circuito com controle de corrente. Atualmente trabalha com desenvolvimento dos procedimentos de soldagem para aços inoxidáveis e aços-carbono na empresa Intecnial, uma caldeiraria pesada.

Eng. Fernando Antonio Camargo Ribas – fribas@tractebelenergia.com.br

Graduado em 1978 pela UFSC em Engenharia Mecânica. Desde então vem atuando no setor elétrico na área de operação e manutenção de usinas hidrelétricas junto à Tractebel Energia. De perfil inovador, pautou sua atividade profissional na busca e desenvolvimento de técnicas avançadas com o objetivo de se obter melhores resultados operacionais na geração de energia elétrica. Coordenou a implementação de vários projetos de melhorias de performance operacional de usinas hidrelétricas, dentre os quais, o Projeto Cavitação levado a efeito no decorrer da década de noventa, o Projeto Diagnose na busca do diagnóstico antecipado de falhas e otimização da geração de energia em usinas hidrelétricas, dentre outros.