ÁREA TEMÁTICA: Reciclagem - *Recuperação de Materiais e Energia*

USO DE CONCHAS DE MARISCOS NA PREPARAÇÃO DE $Ca_3Co_4O_9$ PARA APLICAÇÕES ENERGÉTICAS

Erik B. G. A. Fulgêncio[1] *(erikbgrisi@gmail.com), Klívia P. V. Melo*[1] *(klivia_priscillia@hotmail.com), Rinaldo M. Silva*[2] *(rinaldo_mendesa@hotmail.com), Ricardo Peixoto Suassuna Dutra*[1] *(ricardopsd@gmail.com), Liszandra F. A. Campos*[1] *(liszandra@hotmail.com), Daniel A. Macedo*[1] *(damaced@gmail.com)*

[1] Universidade Federal da Paraíba – UFPB / Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – DEMAT/UFPB
[2] Universidade Federal da Paraíba – UFPB / Departamento de Engenharia Química

RESUMO

O descarte sem controle e de forma inapropriada de resíduos sólidos tem causado grande impacto ambiental. Estudos comprovaram que as conchas de marisco das espécies *Anamalocardia Brasiliana* e *Tivela Mactroides*, resíduos sólidos produzidos por comunidades pesqueiras do litoral da Paraíba, apresentam 98% em massa de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Nesse trabalho, pó de conchas de mariscos foi usado como fonte natural de cálcio para a obtenção de uma cobaltita de cálcio de composição $Ca_3Co_4O_9$ (C349) para aplicações energéticas. Nos últimos 10 anos o C349 tem atraído grande atenção como material catódico de células a combustível de óxido sólido. O presente trabalho relata a síntese do composto C349 por reação em estado sólido usando pó de conchas. O material sintetizado foi caracterizado estruturalmente por difração de Raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para investigação eletroquímica, eletrodos porosos de $Ca_3Co_4O_9$ foram preparadas por serigrafia, sinterizados em ar a 1000 °C por 2 h e caracterizadas por espectroscopia de impedância em função da temperatura (600 – 800 °C) e da pressão parcial de oxigênio (pO_2 = 1 – 10^{-2} atm.). Os resultados mostraram que os valores de resistência de polarização (R_p, em ohm.cm^2) para o C349 obtido com conchas de mariscos encontram-se em concordância com os valores reportados em literatura para eletrodos de mesma composição obtidos com materiais comerciais.
Palavras-chave: conchas de mariscos; cobaltita de cálcio; aplicações energéticas.

USE OF SHELLFISH SHELLS IN THE PREPARATION OF $Ca_3Co_4O_9$ FOR ENERGY APPLICATIONS

ABSTRACT

Uncontrolled and improper disposal of solid waste has caused great environmental impact. Studies have shown that mollusk shell of species *Anamalocardia Brasiliana* and *Tivela Mactroides*, solid waste produced by fishing communities of the coast of Paraíba, present 98 wt.% of calcium carbonate ($CaCO_3$). In this work, mollusk shell powder was used as a natural source of calcium to obtain a calcium cobalt of composition Ca3Co4O9 (C349) for energy applications. In the last 10 years the C349 compound has attracted great attention as cathodic material from solid oxide fuel cells. The present work reports the synthesis of C349 by solid state reaction using mollusk shells.

The synthesized material was structurally characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM). For electrochemical investigation, porous Ca3Co4O9 electrodes were prepared by screen printing, sintered in air at 1000 °C for 2 h and characterized by impedance spectroscopy as a function of temperature (600-800 °C) and oxygen partial pressure (pO_2 = 1 – 10^{-2} atm.). The results showed that polarization resistance values (R_p, in ohm.cm^2) for C349 obtained with mollusk shells are in agreement with values reported in the literature for electrodes of same composition obtained with commercial materials.
Keywords: shellfish; calcium cobaltite; energy applications.

1. INTRODUÇÃO

É notável o aumento da preocupação e interesse por reaproveitamento de resíduos gerados em diversas áreas de produção. No litoral paraibano, comunidades pesqueiras geram grande quantidade de resíduos sólidos provenientes da pesca e beneficiamento de mariscos. A coleta desses moluscos bivalves, que compreendem as espécies *Anamalocardia Brasiliana* e *Tivela Mactroides,* tem provocado um grande impacto ambiental relacionado ao descarte inapropriado de conchas de mariscos. Diante de grave situação, o IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) tem sugerido estudos que contemplem a reciclagem destes resíduos de forma a reduzir o impacto ambiental (BEZERRA *et al*., 2011).
A preocupação com o destino de resíduos gerados por descarte de conchas de moluscos tem alertado órgãos governamentais a nível mundial. Na Coréia, em 1993, cerca de 327 mil toneladas de conchas foram descartadas e apenas 30% desse resíduo foi utilizado (HAMESTER. *et al.,* 2012).
Concomitantemente, outra grande preocupação a nível mundial é o aumento exponencial do consumo de energia que vem ocorrendo desde as décadas de 70 e 80. Grande parte desse crescimento no consumo advém de países industrializados que, em sua grande maioria, utilizam combustíveis fósseis como base para fornecimento nessa demanda (HINRICHS *et al.,* 2011).
Nos últimos anos os países em desenvolvimento aumentaram a participação no sistema de fornecimento de energia elétrica, partindo de uma base mais sustentável, garantindo um desenvolvimento limpo e economicamente viável. Quando se aborda pesquisas voltadas à geração de energia elétrica, estudos aplicados no campo tecnológico de células a combustível expressam sua importância como parte de um sistema energético confiável, eficiente e que também pode ser categorizado como uma *tecnologia verde* (HINRICHS *et al.,* 2011; LINARDI, 2010).
Células a combustível são dispositivos que convertem a energia química de uma reação envolvendo um combustível e um oxidante em eletricidade e calor, por combinação eletroquímica dos reagentes. Devido a sua boa eficiência de conversão, a célula a combustível é considerada uma das tecnologias mais promissoras para produção de energia elétrica a partir de reagentes/componentes químicos. A aplicação dessa tecnologia em sistemas de geração de energia elétrica representa o avanço mais significativo e promissor na conservação de energia e proteção ambiental para as próximas décadas (CHOUDHURY *et al.,* 2013).
As células a combustível podem ser classificadas de várias maneiras, mas em especial, a célula a combustível de óxido sólido, SOFC (do inglês, *Solid Oxide Fuel Cell*), tem se destacado devido à sua alta flexibilidade de combustíveis (hidrogênio, gás natural ou combustíveis renováveis como o etanol), uso de materiais não nobres, eficiência de conversão, resistência a contaminantes ou impurezas do combustível e possibilidade de projetos em ampla faixa de potência. Como dispositivos de temperaturas intermediárias, operando entre 600 e 800 °C, as células a combustível de óxido sólido possibilitam altas taxas de reações eletroquímicas (ATKINSON *et al.,* 2004; SILVA *et al.,* 2007; CHOUDHURY *et al.,* 2013).
As pesquisas voltadas para a síntese de materiais de eletrodo para a reação de redução de oxigênio (RRO) concentram-se nas seguintes eletrocerâmicas: $La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ (LSCF), $Dy_{1-x}Sr_xCoO_3$ (DSC), $Sm_{1-x}Sr_xCoO_3$ (SSC), $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ (BSCF) e $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ (C349) (MAGUIRE *et al.,* 2000; SHAO & HAILE, 2004). O óxido de cálcio e cobalto denominado cobaltita de cálcio ($Ca_3Co_4O_9$), tem se destacado como material catódico promissor para células a combustível de

óxido sólido (BRINKS *et al.,* 2015; SOTELO *et al*, 2015; TANG *et al.,* 2015; YU *et al*., 2015; ROLLE *et al*., 2016; WANG *et al.,* 2016).
O composto C349 pode ser sintetizado através de vários métodos, dentre eles os mais comuns são: método de co-precipitação (SOTELO *et al,* 2015), método Pechini (SOTELO *et al.,* 2012) e reação em estado sólido (ROLLE *et al.,* 2011). A síntese desse composto por reação em estado sólido inicia-se com uma mistura íntima entre carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e óxido de cobalto.
Em todos os estudos realizados com a cobaltita de cálcio, as matérias-primas utilizadas nas sínteses, independente da rota escolhida, provêm de origem comercial com alto grau de pureza, mencionado como maior ou igual a 99%, dentre essas matérias-primas o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) ou nitrato de cálcio [$Ca(NO_3)_2$] comercial, entretanto, nunca antes sintetizada com $CaCO_3$ obtido a partir de fontes naturais. Com base em estudos anteriores, foi comprovado através de fluorescência de raios X, que as conchas de mariscos possuem teor mássico de $CaCO_3$ de aproximadamente 98% (BEZERRA *et al*., 2011; HAMESTER. *et al.,* 2012).
Neste contexto, o presente trabalho relata a síntese do composto C349 por reação em estado sólido usando pó de conchas de mariscos como fonte natural de carbonato de cálcio.

2. OBJETIVO

Com base nos estudos realizados sobre a cobaltita de cálcio, o presente trabalho tem como objetivo estudar a síntese e caracterização eletroquímica do composto C349 obtido por reação de estado sólido usando conchas de mariscos como fonte natural de carbonato de cálcio.

3. METODOLOGIA

A preparação do pó de cobaltita de cálcio através de rota físico-química por reação em estado sólido consiste na obtenção de pós a partir da mistura mecânica entre carbonato de cálcio e óxido de cobalto em moinho de bolas convencional (~ 150 rpm) ou moinho de alta energia (~ 500 rpm), dando origem ao precursor do C349.

3.1 – C349 obtido com mistura dos pós precursores através da moagem convencional

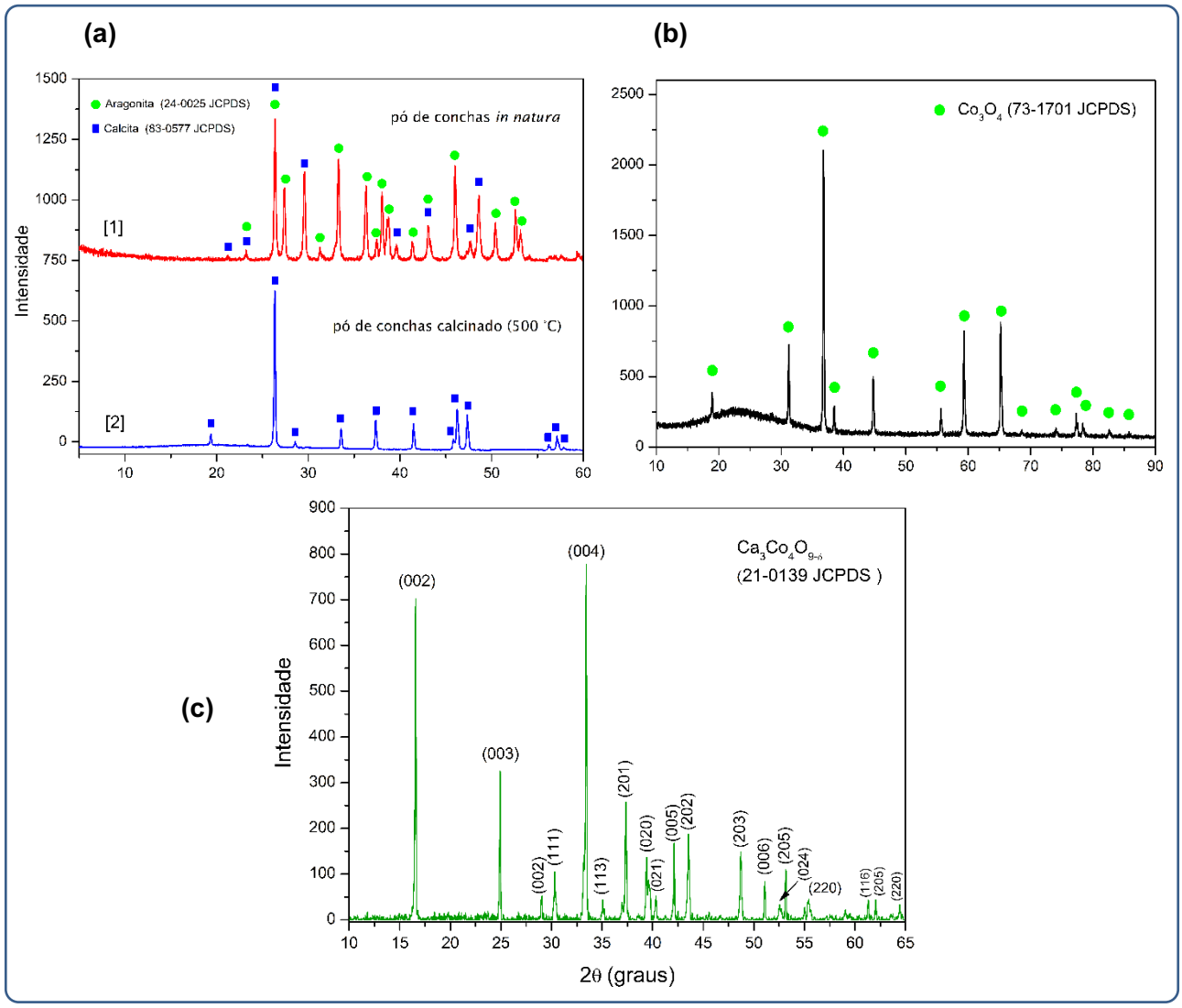
Neste trabalho, como fonte de carbonato de cálcio foi utilizado pó de conchas de mariscos, gerando depósito de patente de invenção e inovação registrado sob código BR 102016024465 – 0.
As conchas de mariscos foram previamente selecionadas e lavadas para eliminação de qualquer vestígio de contaminantes, como sílica, sequentemente moídas em moinho de bolas a aproximadamente 150 rotações por minuto (rpm). O pó obtido foi calcinado a temperatura de 500 °C por 4 horas para eliminação da matéria orgânica e transformação da fase aragonita em calcita, por fim, peneirado em malha 200 (≤ 74 µm) para desaglomeração das partículas.
Em seguida, realizou-se a mistura entre as matérias-primas, Co_3O_4 e pó de conchas, utilizando-se moinho de bolas (~150 rpm) por um período de 2 horas, através de uma suspensão alcóolica. Subsequentemente, a suspensão alcóolica foi posta em estufa a temperatura de 100 °C para secagem e evaporação do álcool, obtendo-se o pó precursor, que foi desaglomerado em almofariz de ágata e peneirado em peneira com malha 200 (≤ 74 µm).
Para início da transformação das fases $CaCO_3$ e Co_3O_4 em $Ca_3Co_4O_9$, o pó precursor recebeu tratamento térmico de calcinação em duas etapas: inicialmente a 750 °C e subsequentemente a 850 °C, ambas por um período de 12 horas. Para finalizar a síntese com reação em estado sólido, o pó precursor foi prensado uniaxialmente (10 mm x 6 mm – L x A) a pressão de 125 MPa. A pastilha foi sinterizada a 910 °C por 12 horas, com taxa de aquecimento igual a 2 °C/min. (MADRE *et al.,* 2013). Por fim, a pastilha foi macerada em almofariz de ágata para obtenção do composto C349 em forma de pó e peneirado em malha 200 (74 µm) para desaglomeração das partículas.

A caracterização estrutural dos pós precursores e do pó C349 foi realizada através de difração de raios-X, utilizando equipamento da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, com aplicação dos seguintes parâmetros: varredura angular 2θ entre 10° e 90°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 segundos por passo, radiação monocromática K_α do cobre (λ = 1,5418 Å) obtida a 30 kV e corrente de filamento de 30 mA. Os parâmetros de rede foram calculados por refinamento Rietveld usando-se o software Diffrac.Suite Topas (TOPAS – versão 4.1) para o composto C349.
As amostras foram preparadas por deposição do material catódico em ambos os lados do substrato de CGO, no qual foi utilizado o método de serigrafia. A tinta do C349 foi previamente preparada em mistura com o veículo orgânico Polietilenoglicol 400 (PEG-400) na razão estequiométrica de 1 g de pó C349 para 1 mL de PEG-400, em seguida, as células simétricas foram submetidas a sinterização em presença de ar na temperatura de 1000 °C durante 2 horas, seguido da recristalização da fase $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ via tratamento térmico a temperatura de 900 °C por 12 horas (KANG *et al.,* 2014).
Para investigação da aderência do material C349 sobre o substrato, assim como verificação de presença de fraturas e porosidade do catodo, as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), com equipamento da marca Zeiss, modelo LEO1430.
Para a caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância utilizou-se equipamento da marca Electrochemie Autolab (modelo PGSTAT302N) em condições de circuito aberto com faixa de temperatura aplicada entre 600 e 800 ºC em atmosfera de oxigênio, aplicando-se variação da pressão parcial do oxigênio (pO_2), com variação entre 10^{-2} e 1 atm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios-X referentes ao pó de conchas (*in natura* e calcinado a 500 °C), óxido de cobalto e cobaltita de cálcio estão ilustrados na Figura 1.
A estrutura apresentada para o pó de conchas *in natura* (Figura 1a) é essencialmente compreendida pelo carbonato de cálcio em suas duas formas cristalinas mais comuns, aragonita (JCPDS 24-0025) e calcita (JCPDS 83-0577). Após o tratamento térmico a 500 °C (Figura 1a), o pó de conchas passa a apresentar apenas a fase cristalina calcita, que a fase termodinamicamente mais estável (YOSHIOKA & KITANO, 1985; ANTAO & HASSAN, 2010).
Os difratogramas dos compostos Co_3O_4, estrutura cúbica (JCPDS 73-1701) e $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$, estrutura monoclínica (JCPDS 21-0139), são apresentados nas Figuras 1b e 1c, respectivamente. Conforme o difratograma do composto C349, não há ocorrências de fases deletérias no pó C349, como Co_3O_4 ou $Ca_3Co_2O_6$, que podem ser formadas a partir da decomposição do C349 em temperaturas acima de 926 °C (SOTELO *et al.,* 2015; MIYAZAKI *et al.,* 2004; KANG *et al*., 2014; SCHRADE *et al.,* 2014; LIMA *et al.,* 2017). A ausência de fases secundárias indica que as conchas de molusco são uma promissora matéria-prima para a obtenção de soluções sólidas compostas pelo sistema Ca-Co-O.

Figura 1 - Difratogramas de raios-X do pó de conchas (a) in natura e calcinado a 500 °C, (c) óxido de cobalto, (d) cobaltita de cálcio (C349).



Para o refinamento dos parâmetros de rede da estrutura da cobaltita de cálcio pelo método de Rietveld, foi utilizado o arquivo de informação cristalográfica (CIF, do inglês *crystallographic information file*) ICSD 95439. Os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento, mostrados na Tabela 1, estão de acordo com os dados reportados por Miyazaki e colaboradores (2004) e Lima e colaboradores (2017).

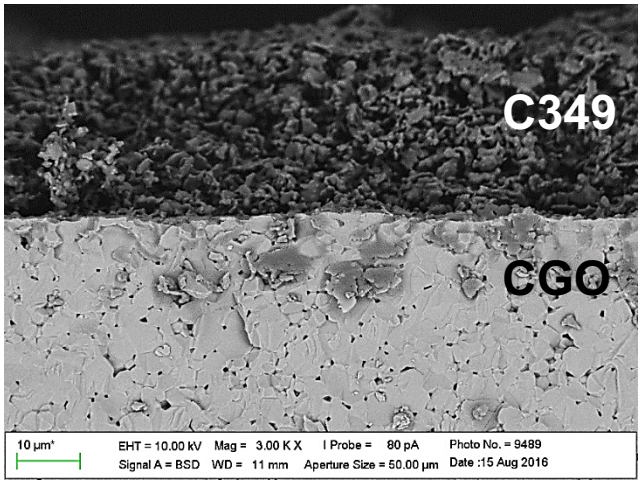
Tabela 1 - Parâmetros de rede obtidos através do refinamento de Rietveld para o C349 sintetizado com uso do pó de conchas.

$[Ca_2CoO_{3-\delta}]_q[CoO_2]$ (q ~ 0,62)						
Cristalito (nm)	**a (Å)**	**b (Å) ($Ca_2CoO_{3-\delta}$)**	**b (Å) CoO_2**	**c (Å)**	**β (°)**	**χ^2**
149	4,85	4,581	2,840	10,86	98,084	1,79

O parâmetro de rede apresentado para a subcamada CoO_2 (b_{CoO2} ~ 0,2840 nm) foi calculado usando a razão nominal fixa entre os eixos *b*, onde $p = b_{CoO2}/b_{Ca2CoO3-\delta}$ ~ 0,62 (MIYAZAKI *et al.,* 2004). O baixo valor de ajuste (χ^2 = 1,79) indica excelente concordância entre os dados e o modelo padrão de refinamento.

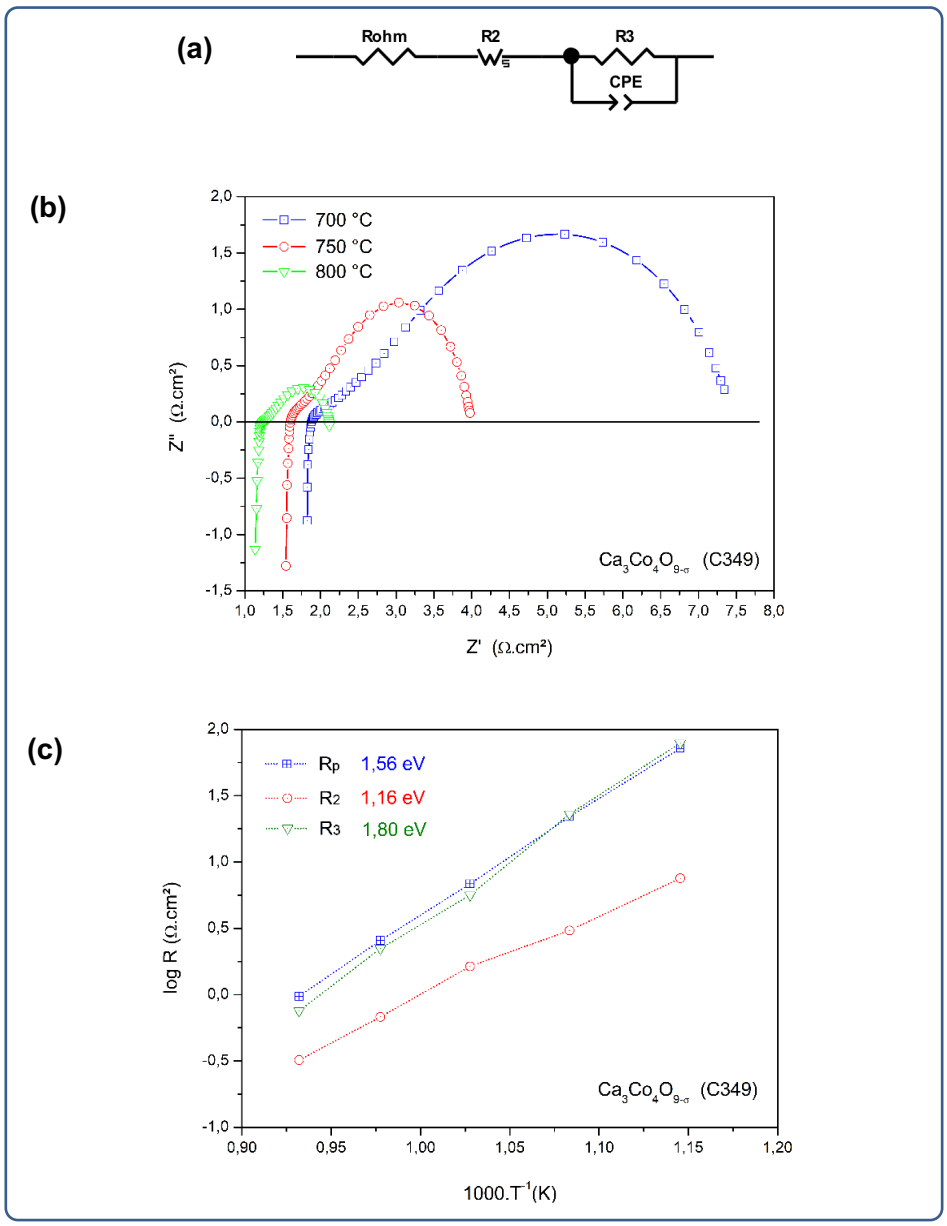
A análise através da microscopia eletrônica de varredura (Figura 2) apresenta a interface C349/CGO com ausência de trincas, indicando ótima compatibilidade termomecânica entre o composto C349 e o substrato de céria dopada com gadolínia (CGO). Da mesma forma, é possível verificar através da imagem que o eletrodo apresenta ótimo contato com o substrato após a sinterização a temperatura de 1000 °C por 2 horas, como também exibe uma microestrutura porosa, almejada para no processo de difusão de gás oxigênio.

Figura 2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da interface C349/CGO.



Conforme análise de espectroscopia de impedância, os espectros registrados para a célula simétrica (C349/CGO/C349) analisada com medidas realizadas nas temperaturas de 700, 750 e 800 °C (Tabela 2) em atmosfera de oxigênio, encontram-se ilustrados na Figura 3b. O circuito equivalente para ajuste dos dados de impedância e as curvas plotadas para as energias de ativação referentes aos processos das reações de redução do oxigênio (RRO) encontra-se ilustrados nas Figuras 3a e 3c, respectivamente.

Figura 3 - (a) Circuito equivalente utilizado para ajuste de dados, (b) espectro de impedância das células simétricas C349|CGO|C349 (c) energia de ativação (Ea) dos processos de ORR: R_p, R_2 e R_3 em dependência da temperatura.



No circuito adotado, R_{ohm} refere-se à resistência oferecida pelo eletrólito bem como pelos fios de condução, que por sua vez, encontra-se em série com um elemento de Warburg (R_2) e um sistema contendo uma resistência (R_3) em paralelo com um elemento de fase constante, R_3 || CPE. A resistência total de polarização do eletrodo (R_p) é calculada através da soma das resistências R_2 e R_3, expressa pela fórmula $R_p = R_2 + R_3$ (NAGASAWA *et al.,* 2009; KOURNOUTIS *et al.,* 2009; GRUNBAUM *et al.,* 2009, SANTOS *et al.,* 2018).

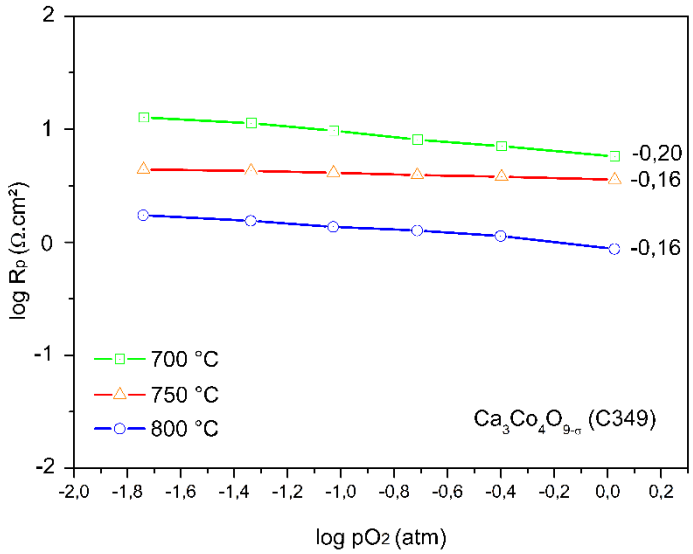
O valor da energia de ativação (E_a) para R_p corresponde a 1,56 eV para o catodo C349 (Figura 3c), cujo valor encontra-se em acordo com estudos reportados na literatura (NAGASAWA *et al.,* 2009; SANTOS *et al.,* 2018). A resistência total de polarização, R_p, é dominada pela resposta da resistência R_3, fato reportado na literatura para esse material (SANTOS *et al.,* 2018).

Tabela 2 - Valores de impedância (Z') registrados em resistência específica por área (ohm.cm^2) do catodo C349 em atmosfera de oxigênio puro.

Temperatura (°C)	C349 (Ω.cm^2)
700	5,73
750	2,30
800	0,87

Para melhor compreendimento acerca dos mecanismos de RRO, a mostra contendo catodo C349 foi submetida a análise de impedância com variação da pressão parcial de oxigênio (pO_2), com pressão parcial variando de 1 a 10^{-2} atm. para as temperaturas em questão, como ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Dependência dos valores da resistência R_p com a variação parcial de oxigênio (pO_2), nas temperaturas de 700, 750 e 800 °C.



Observa-se que a resistência total de polarização sofre aumento a medida em que a pressão parcial de oxigênio é reduzida, apresentando uma dependência onde "*n*" é aproximadamente igual a 0,25, indicando que o processo de transferência de carga é dominante nas reações de redução do oxigênio (MACEDO *et al.,* 2013). O aumento os valores de resistência de polarização indicam a ocorrência do aumento das limitações de trocas superficiais em baixas condições de oxidação, dessa forma suprimindo os processos de transferência de carga, adsorção, redução e dessorção do oxigênio. Os valores de resistência de polarização detalhados encontram-se demonstrados na Tabela 3. O valor encontrado a 700 °C em oxigênio puro (pO_2 de 1 atm.) está em linha com o reportado na literatura (4,94 Ω.cm^2) para C349 obtido por reação de estado sólido de pós comerciais e posterior sinterização a 1200 °C (NAGASAWA *et al.,* 2009).

Tabela 3 - Valores de impedância (Z') registrados em resistência específica por área (ohm.cm^2) do catodo C349 em atmosfera de oxigênio puro com variação da pressão parcial de oxigênio (pO_2).

Temperatura (°C)	1 atm.	0,4 atm.	0,2 atm.	0,02 atm.
700	5,73 Ω.cm^2	7,06 Ω.cm^2	8,06 Ω.cm^2	12,7 Ω.cm^2
750	2,30 Ω.cm^2	2,78 Ω.cm^2	3,13 Ω.cm^2	4,53 Ω.cm^2
800	0,87 Ω.cm^2	1,13 Ω.cm^2	1,26 Ω.cm^2	1,73 Ω.cm^2

5. CONCLUSÃO

O composto $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ (C349) foi sintetizado com sucesso através do método de reação em estado sólido a partir de uma mistura contendo pó de conchas de moluscos e óxido de cobalto. Após a sinterização a 1000 °C por 2 horas, o composto C349 apresentou boa aderência ao substrato, sem formação de trincas, caracterizando boa compatibilidade termomecânica com o substrato de céria-gadolínia. Em atmosfera pura de oxigênio, o composto C349 sintetizado com as conchas de mariscos apresentou bons valores de resistência de polarização indicando ótima competitividade com o mesmo material obtido por outros métodos de síntese com matéria-prima comercial, já reportado em literatura. Os resultados reportados nesse trabalho indicam que o composto cobaltita de cálcio sintetizado a partir de pó de conchas de moluscos é um promissor material para catodo de células a combustível de óxido sólido.

REFERÊNCIAS

- ANTAO, S. M.; HASSAN, I. Temperature dependence of the structural parameters in the transformation of aragonite to calcite, as determined from in situ synchrotron powder x-ray-diffraction data. The Canadian Mineralogist, v. 48, p. 1225 – 1236, 2010.
- ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R. J.; IRVINE, J. T. S.; MCEVOY, A. J.; MOGENSEN, M.; SINGHAL, S. C.; VOHS, V. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. Nature Materials, v. 3, p. 17 – 27, 2004.
- BEZERRA, U. T.; ALMEIDA, F.L.P; SILVA, L.B.; BARBOSA, N. P.; PASSOS, T. A.; CAVALCANTE, D. G. L. Production of Filler Aggregate from Waste of Bivalves Molluscs Shells. Journal of Civil Engineering and Architecture, v. 5, p.363-367, 2011.
- BRINKS, P.; NONG, N. V.; PRYDS, N., RIJNDERS, G.; HUIJBEN, M. High-temperature stability of thermoelectric Ca3Co4O9 thin films. Applied physics letters, 106, 143903, (2015).
- CHOUDHURY, A.; CHANDRA, H.; ARORA, A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 20, p. 430 – 442, 2013.
- GRUNBAUM, N.; DESSEMOND, L.; FOULETIER, J.; PRADO, F.; MOGNI, L.; CANEIRO, A. Rate limiting steps of the porous $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ electrode material. Solid State Ionics, n° 180, p. 1448 – 1452, 2009.
- HAMESTER, M. R. R., BALZER, P. S.; BECKER, D. Characterization of Calcium Carbonate Obtained from Oyster and Mussel Shells and Incorporation in Polypropylene. Materials Research, v. 15, p. 204-208, 2012.
- HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M.; REIS, L. B. dos. Energia e Meio Ambiente. Trad. 4.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- KANG, M. G.; CHO, K. H.; KIM, J. S.; NAHM, S.; YOON S. J.; KANG, C. Y. Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials. Acta Materialia, v. 73, p. 251 – 258, 2014.
- KOURNOUTIS, V. C.; TIETZ, F.; BEBELIS, S. AC Impedance Characterisation of a $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ Electrode. Fuel Cells, n° 9, p. 852 – 860, 2009.
- LIMA, C. G. .M.; SILVA, R. M.; AQUINO, F. M.; RAVEAU, B.; CAIGNAERT, V.; CESÁRIO, M. R.; MACEDO, D. A. Proteic sol-gel synthesis of copper doped misfit Ca-cobaltites with potential SOFC application. Materials Chemistry and Physics, v. 187, p. 177 – 182, 2017.
- LINARDI, Marcelo. Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível. 1 ed. São Paulo: ARTLIBER Editora, 2010.
- MACEDO, D. A.; CESÁRIO, M. R.; MELO, D. M. A.; NASCIMENTO, R. M.; PASKOCIMAS, C. A.; MARTINELLI, A. E.; FAGG, D. P. Microwave assisted self-combustion synthesis and electrochemical performance of LSCF-SDC composite cathodes. ECS Transactions, v. 53, p. 7 – 15, 2013.

- MAGUIRE, E.; GHARBAGE, B.; MARQUES, F. M. B.; LABRINCHA, J. A. Cathode materials for intermediate temperature SOFCs. Solid State Ionics, v. 127, p. 329 – 335, 2000.
- MIYAZAKI, Y. Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides. Solid State Ionics, v. 172, p. 463–467, 2004.
- NAGASAWA, K; DAVIERO-MINAUD, S.; PREUX, N.; ROLLE, A.; ROUSSEL, P.; NAKATSUGAWA, H.; MENTRÉ, O. $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$: A Thermoelectric Material for SOFC Cathode, Chemistry of Materials, v. 21, p. 4738 – 4745, 2009.
- ROLLE, A.; BOULFRAD, S.; NAGASAWA, K.; NAKATSUGAWA, H.; MENTRE, O.; IRVINE, J.; DAVIERO-MINAUD, S. Optimization of the Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) cathode material $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$, Journal of Power Sources, v. 196, p. 7328 – 7332, 2011.
- ROLLE, A.; MOHAMED, H. A. A.; HUO, D.; CAPOEN, E.; MENTRÉ, O.; VANNIER, R-N.; DAVIERO-MINAUD, S.; BOUKAMP, B. A. $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, a growing potential SOFC cathode material: Impact of the layer composition and thickness on the electrochemical properties. Solid State Ionics, v. 294, p. 21-30, 2016.
- SANTOS, J. R. D.; LOUREIRO, F. J. A.; GRILO, J. P. F.; SILVA, V. D.; SIMÕES, T. A.; FAGG, D. P.; MACEDO, D. A. Understanding the cathodic polarisation behaviour of the misfit $[Ca_2CoO_{3-\delta}]_q[CoO_2]$ (C349) as oxygen electrode for IT-SOFC, Electrochimica Acta, v. 285, p. 214 – 220, 2018.
- SCHRADE, M.; FJELD, H.; FINSTAD, T. G.; NORBY, T. Electronic Transport Properties of $[Ca_2CoO_{3-\delta}]_q[CoO_2]$. The Journnal of Physical Chemistry, v.118, p. 2908 – 2918, 2014.
- SHAO, Z.; HAILE, M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. Nature, v. 431, p. 170 - 173, 2004.
- SILVA, M. A.; ALENCAR, M. G. F.; FIÚZA, R. P.; BOAVENTURA, J. S. Preparação e avaliação de célula a combustível do tipo PaCOS unitária com anodo a base de níquel e cobalto. Matéria, v. 12, n. 1, p. 72 – 85, 2007.
- SOTELO, A.; CONSTANTINESCU, G.; RASEKH, S.; TORRES, M. A.; DIEZ, J. C.; MADRE, M. A. Improvement of thermoelectric properties of $Ca_3Co_4O_9$ using soft chemistry synthetic methods. Journal of the European Ceramic Society, v. 32, p. 2415 – 2422, 2012.
- SOTELO, A.; RASEKH, SH.; TORRES, M. A.; BOSQUE, P.; MADRE, M. A.; DIEZ, J. C. Effect of synthesis methods on the $Ca_3Co_4O_9$ thermoelectric ceramic performances. Journal of Solid-State Chemistry, v. 221, p. 247–254, 2015.
- TANG, G. D.; YANG, W. C.; HE, Y.; WANG, Z. H. Enhanced thermoelectric properties of $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ by Ni, Ce co-doping. Ceramics International, v. 41, p. 7115-7118, 2015.
- WANG, S.; HSU, Y.; CHANG, J.; CHENG, S.; LU, H. Characteristics of Cu and Mo-doped $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ cathode materials for use in solid oxide fuel cells. Ceramics International, v. 42, p. 11239 – 11247, 2016.
- YOSHIKA, S.; KITANO, Y. Transformation of aragonite to calcite through heating. Geochemical Journal, v. 19, p. 245 – 249, 1985.
- YU, S.; HE, S.; CHEN, H.; GUO, L. Effect of calcination temperature on oxidation state of cobalt in calcium cobaltite and relevant performance as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes. Journal of Power Sources, v. 280, p. 581 – 587, 2015.