Pilha de combustível

ANABELA VIEGAS*, MARIA CLARA MAGALHÃES**, MARIA ISABEL FERREIRA***

Sugestões para a actividade

Há diversos aspectos relacionados com a electroquímica que se podem explorar, tais como: a constatação e entendimento da electrolise, nomeadamente as reacções de oxidação-redução; a cinética das reacções químicas; e questões de ácido-base e precipitação.

A ficha de trabalho experimental (**Pilha a água salgada!**) encontra-se na parte dos alunos. Começa com a questão: «Como criar um dispositivo que utiliza água salgada para transformar energia química em energia eléctrica?»

A partir das respostas apresentadas pelos alunos, o professor poderá ir facultando pistas indicando o material disponível.

Introdução

Enquadramento geral (socioeconómico a nível mundial) das necessidades mundiais e do desenvolvimento sustentado

O estudo da pilha de combustível é importante na medida em que contribui para uma evolução na questão energética. Poderá ajudar na travagem ao aumento do aquecimento global, resultante do consumo desenfreado dos combustíveis fósseis, e também pode ser importante para satisfazer as necessidades dos países em desenvolvimento.

Sabe-se que continuar a utilizar as fontes primárias de energia: carvão e petró-

leo não corresponde à exigência de um desenvolvimento “sustentável”, uma vez que há uma tomada de consciência, por parte da população em geral, dos danos que provocam, designadamente no que concerne à qualidade do ar e às suas consequências para a saúde pública. *Boeker e Grondelle* [1] e *Baird* [2] referem os gases que mais contribuem para o aumento do efeito de estufa, bem como a concentração destes gases na troposfera. O dióxido de carbono, o metano e os óxidos de azoto são exemplos relevantes de gases que contribuem para o aumento do efeito de estufa. Elevadas concentrações de monóxido de carbono ingerido pelo ser humano conduzem ao envenenamento da hemoglobina no sangue o que, em situação extrema, provoca a morte por asfixia [3]. Devido à combustão incompleta de combustíveis fósseis são libertadas para a atmosfera dioxinas. Em elevadas concentrações estas poderão causar, entre outros, problemas respiratórios [3].

O consumo excessivo de combustíveis fósseis, especialmente por parte dos países ricos, levou a uma mobilização social em torno de novas soluções para o sector energético. Segundo dados dos peritos do sector energético, dentro de quarenta anos o petróleo deixaria de estar a preços acessíveis, no entanto os investigadores em geologia para o sector petrolífero referem que a crise vai chegar antes desta década. Neste contexto surge o Protocolo de Quioto, em 1998,

e nessa altura a Europa comprometeu-se a reduzir em 8%, em relação ao seu nível de 1990, as emissões de dióxido de carbono no período compreendido entre 2008 e 2012.

O sector dos transportes é apontado como o “mau da fita” do Protocolo de Quioto; com efeito, entre 1980 e 1999 o número de veículos de transporte de mercadorias quintuplicou e foi reforçado o papel do transporte individual, uma vez que este meio proporciona maior mobilidade. É verdade, ainda, que na União Europeia os transportes são responsáveis por 26% do total de emissões de dióxido de carbono e por 63% do total de emissões de óxidos de azoto.

A conjuntura energética da era “pós-Quito” transforma as energias sustentáveis e não poluentes num enorme desafio, pelo que o hidrogénio tem potencialidade para mudar radicalmente a cultura ambiental da nossa civilização.

Quando a tecnologia estiver optimizada de modo a que o hidrogénio seja produzido e utilizado adequadamente, ele não se esgotará (a uma escala humana) e estará isento da produção de dióxido de carbono.

O hidrogénio é abundante, mas não existe livremente na superfície da Terra, pelo que terá de ser extraído das suas fontes naturais. Actualmente, cerca de metade do hidrogénio que se produz é extraído do gás natural. Utiliza-se vapor de água para converter o gás natural em hidrogénio comercial. Como o gás

* Escola Secundária de Oliveira do Bairro, Rua dos Colégios – Vale do Mouro, 3770-855 Oliveira do Bairro (viegasanabela@hotmail.com)

** Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro

*** Departamento de Física, Universidade do Minho, Braga

natural é constituído essencialmente por metano, através das equações (1) e (2) traduzem-se estas transformações químicas.

Mas o gás natural é um hidrocarboneto e por isso haverá emissão de dióxido de carbono aquando do processo de obtenção do hidrogénio, o que não resolve o problema ambiental da redução das emissões de dióxido de carbono para a atmosfera. Além disso, prevê-se que o pico de consumo do gás natural seja entre 2020 e 2030 para depois diminuir até se extinguir [4].

Pode-se obter hidrogénio por electrólise da água (ver equação 3), recorrendo por exemplo à energia eléctrica obtida a partir de vapor fornecido geotermicamente através da energia produzida por outras fontes de energia renováveis. Este caminho está em progressivo desenvolvimento, existindo já na Dinamarca e na Noruega. Em Portugal também existem várias centrais eólicas produtoras de energia eléctrica. Como exemplo refere-se a que existe em Lamego—ver figura 1.

Nos dias de hoje já se produzem pilhas para uso doméstico que utilizam o hidrogénio como combustível [5]. Futuramente, segundo o Presidente da Fundação sobre Tendências Económicas, *Jeremy Rifkin* [5]: «na “economia de hidrogénio” até o automóvel será uma central eléctrica com rodas com uma capacidade geradora de 20 kW!». Uma vez que o automóvel está estacionado umas boas horas, poderá ser ligado à rede da casa, ou à oficina, injectando energia extra na rede. Se apenas um quarto dos condutores usassem os seus automóveis como “centrais eléctricas” para dar energia eléctrica à rede, poderiam ser eliminadas todas as centrais eléctricas de um país [5].

Figura 1 Fotografia de aerogeradores do Parque Eólico da Fonte da Mesa, situado na Serra das Meadas em Lamego.

Características do Parque:

Altitude do sítio	1090 m
Área do Parque	300 ha
N.º de aerogeradores	17
Vel. Média anual do vento	7,7 ms ⁻¹
Potência total instalada	10,2 MW

Características dos aerogeradores:

Altura da torre	40,5 m
Diâmetro das pás	42,0 m

Objectivos

- Compreender a pilha de combustível—como sistema termodinâmico “limpo” que pode ser utilizada em veículos automóveis.
- Introduzir o estudo da célula de combustível.
- Criar uma célula electroquímica que envolve gases como reagentes.
- Explorar algumas reacções de oxidação-redução.

Pilha a água salgada!

Neste sistema demonstrativo efectua-se em primeiro lugar uma electrólise e posteriormente a transformação de energia química em eléctrica. Através da demonstração com este sistema procura-se responder ao problema:

- Como criar um dispositivo que utiliza água salgada para transformar energia química em energia eléctrica?

Conceitos “chave”

Há que fornecer informações científicas aos alunos a fim de poderem interpretar o que sucede quando se executa o 7.º passo do procedimento. Ou seja, há transferência de electrões, do eléctrodo negativo da pilha seca para o eléctrodo positivo de cromoníquel. O eléctrodo que produz electrões é designado por ânodo (é o eléctrodo em que ocorre a oxidação) e o eléctrodo que recebe electrões é designado por cátodo (é o eléc-

trodo em que ocorre a redução). Por conseguinte, do pólo negativo da pilha seca saem electrões que entram no pólo positivo (cátodo) da pilha electrolítica. Estes electrões combinam-se com a água da solução aquosa e forma-se hidrogénio gasoso junto ao cátodo e hidróxido de sódio. Devido à formação da base consegue-se detectar um aumento no valor de pH. No ânodo da célula “artesanal”, os iões cloreto presentes em solução libertam electrões e produzem cloro gasoso que é libertado para a atmosfera. Poder-se-ia achar que se iria formar oxigénio gasoso em vez do cloro junto ao ânodo, uma vez que o potencial padrão de oxidação da água é maior do que o da oxidação do ião cloreto (oxidação-redução (4) e (5)). No entanto, no estudo dos processos electrolíticos verifica-se por vezes que a sobretensão necessária para iniciar uma dada reacção é consideravelmente superior ao valor dos potenciais de eléctrodo. Ou seja, a sobretensão, que é a voltagem adicional necessária para provocar a electrólise, para a formação de oxigénio é bastante elevada. Portanto, em condições normais de funcionamento forma-se no ânodo cloro gasoso além do oxigénio gasoso.

O cloro gasoso tem uma cor amarelo-esverdeado, mas a cor da solução observada não se deve a este gás atendendo à sua fraca solubilidade. Provavelmente resulta da complexação dos iões cloreto e hidróxido com os iões metálicos provenientes da oxidação do eléctrodo.

Quando se utiliza água da torneira, em vez de solução aquosa de cloreto de sódio ou água do mar, verifica-se que há formação de bolhas de gás mais lentamente do que na solução aquosa de cloreto de sódio, uma vez que a água da torneira contém iões dissolvidos, mas não é tão concentrada em iões como as outras soluções. Assim, pode-se falar na influência da concentração iónica na velocidade das reacções.

Pode-se esboçar um esquema do circuito eléctrico correspondente ao sistema da demonstração (figura 2).

É sabido que umas pilhas duram mais do que outras, no entanto a pilha seca que se utiliza muito nos laboratórios das escolas básicas e secundárias de Portugal continua a ser a rectangular de 4,5V (é constituída por três células de *Leclanché* associadas em série, gerando cada célula uma diferença de potencial de 1,5 V).

Poder-se-ia utilizar em vez de eléctrodos de cromoníquel, eléctrodos de platina pois para além de serem bons condutores eléctricos, proporcionam as superfícies

necessárias para a decomposição inicial das moléculas em espécies atómicas que antecede a transferência de electrões, ou seja são electrocatalisadores. Também se poderia dopar grafite com qualquer um destes catalisadores referidos, mas esta alternativa não é fácil de praticar nas escolas básicas e secundárias.

Qual o motivo porque à lupa se observa que o eléctrodo junto do qual se forma hidrogénio gasoso é cinzento e o outro está mais fino e ligeiramente acobreado?

Um dos eléctrodos fica mais fino, uma vez que se dissolve na solução.

Procedendo a uma análise simplista, sem considerar a possibilidade de formação de complexos dos iões metálicos, há que considerar o que se segue, atendendo à formação de cloro junto ao ânodo da pilha electroquímica.

Ao nível microscópico, teoricamente, pode, no cátodo, haver redução de Na^+ , H_2O ou H^+ , uma vez que os potenciais de redução das respectivas equações (ver equações 6 a 8) são menores do

Figura 2 Esquema do circuito eléctrico de demonstração para a electrólise.

que o potencial fornecido pela pilha de *Leclanché*.

De acordo com a experiência efectuada verificou-se que o pH após a electrólise era 12, pelo que a solução é básica, portanto a concentração de iões H^+ no final é demasiado baixa. Os potenciais zero e $-0,83V$ implicam que a pressão de hidrogénio seja uma atmosfera e as concentrações de ião hidrogénio e ião hidróxido 1 mol dm^{-3} , e o potencial $-2,71V$ implica que a concentração de ião sódio seja também a concentração padrão, o que não corresponde à realidade da experiência.

Uma vez que se obteve, após a aplicação de uma diferença de potencial, dois eléctrodos diferentes, obteve-se uma pilha. O facto de se formarem dois gases diferentes em cada eléctrodo é um contributo para haver um aumento de potencial.

Quando se desliga a pilha seca do circuito há uma inversão de funções dos eléctrodos. Supostamente o cromoníquel terá comportamento de catalisador, pelo que a velocidade das reacções inversas à electrólise vai aumentar. Ou seja, o hidrogénio gasoso na superfície do eléctrodo que funcionava como cátodo, e que passa a ser ânodo, liberta electrões e protões, como se pode ver em (9).

Os protões fluem na solução aquosa e os electrões pelo circuito externo, portanto no outro eléctrodo, ou seja no cátodo, forma-se ião cloreto (equação 10). Observou-se experimentalmente que a diferença de potencial decaiu imediata-

mente para aproximadamente $1V$ e sabe-se que em condições padrão este valor seria $1,36V - 0,00V = 1,36V$. O valor observado decresce progressivamente, uma vez que a concentração de hidrogénio gasoso e de cloro gasoso vai diminuindo à medida que estas substâncias vão sendo consumidas. Caso fossem continuamente renovadas, a pilha electrolítica iria produzir uma diferença de potencial sempre constante (aproximadamente $1V$).

O facto de se utilizar água da torneira em vez de água destilada na dissolução do cloreto de sódio abre caminho para a análise de águas, como por exemplo a detecção da dureza da água ou de diversos tipos de substâncias que esta possa conter. Particularizando, também seria interessante ver a origem dos cloretos na água da torneira que se sabe existir devido ao tratamento das águas de abastecimento.

Como a pilha electrolítica se comporta como uma célula de combustível, uma vez que há transformação de energia química em energia eléctrica, pode-se calcular o seu rendimento máximo teórico utilizando a equação:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

Na pilha electrolítica, as semi-reacções de oxidação-redução que ocorrem preferencialmente em cada um dos eléctrodos (e não considerando a formação de complexos) são traduzidas por (9) e (10), logo a reacção de oxidação-redução global é traduzida por (11).

Para determinar o rendimento máximo teórico da pilha electrolítica é necessário calcular, nas condições reais de laboratório, a variação de energia de Gibbs da reacção. No entanto, como apenas se pretende perceber a ordem de grandeza do rendimento, calcula-se a variação da energia de Gibbs padrão da reacção (11), $\Delta_r G^0$, a $25^\circ C$. Para isso recorre-se a valores tabelados da variação de energia de Gibbs padrão de formação, $\Delta_f G^0$, a $25^\circ C$.

$$\Delta_r G^0 = 2\Delta_f G^0(HCl) - [\Delta_f G^0(H_2) + \Delta_f G^0(Cl_2)] = -262,46 - 0 = -262,46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Também é necessário recorrer a valores de variação de entalpia padrão correspondente.

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(HCl) - [\Delta_f H^0(H_2) + \Delta_f H^0(Cl_2)] = -334,32 - 0 = -334,32 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Logo, o rendimento teórico máximo, em condições padrão e à temperatura de $25^\circ C$ será:

$$\eta_{\text{máx}} = \Delta_r G^0 / \Delta_r H^0 = 0,78$$

Referências

- 1 E. Boeker e R. van Grondelle, *Environmental Physics*, J. Wiley & Sons, Chichester, 1995.
- 2 C. Baird, *Environmental Chemistry*, 3rd edition, W. H. Freeman and Company, New York, 1997.
- 3 A. Winfield, *Environmental Chemistry*, Cambridge University Press, New York, 1995.
- 4 Dossier Especial: Energias Alternativas – A Pilha de Combustível, em <http://www.negocios.pt/estatico/automovel2002energias.asp> (acedido em Novembro 2002).
- 5 P. Hoffmann, *Tomorrow's Energy – Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*, The MIT Press: Cambridge, 2001.

A SPQ CONTA CONSIGO!

O QUÍMICA conta com os seus sócios para cumprir a sua missão. Se está interessado em contribuir para as secções de Noticiário SPQ, Tomar Nota, ou tem uma ideia para as Actividades no Laboratório, contacte-nos em boletim@fe.up.pt. Todas as contribuições serão bem vindas!