

## **Pilha de combustível**

Para os professores

## **I - 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 petróleo 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, provocam a doença de *Parkinson* ou 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.

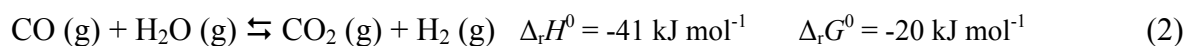
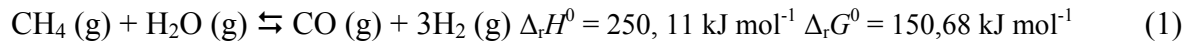
O sector dos transportes é apontado como o “mau da fita” do Protocolo de Quioto; com efeito, entre 1980 e 1999 o número de veículos de transporte de mercadorias quintuplicou e foi reforçado o papel do transporte individual, uma vez que este meio proporciona maior

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 otimizada de modo a que o hidrogénio seja produzido e utilizado adequadamente, ele não se esgotará (a uma escala humana) e estará isenta 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 natural é constituído essencialmente por metano, através das equações químicas (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 ou 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.

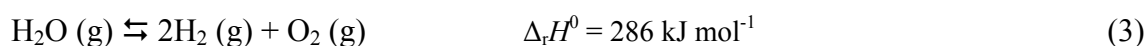




Figura 1.a: Fotografia de aerogeradores do Parque Eólico da Fonte da Mesa, situado na Serra das Meadas em Lamego.

### PARQUE EÓLICO DA FONTE DA MESA

	Características do Parque:  Altitude do sítio..... .....1090 m Área do Parque..... Características dos aerogeradores:  Altura da torre..... .....40,5 m
--	---

Figura 1.b: Algumas características do Parque Eólico da Fonte da Mesa e dos respectivos aerogeradores.

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].

- 1 – Boeker, E. and van Grondelle, R., *Environmental Physics*, J. Wiley & Sons, Chichester, 1995.
- 2 - Baird, C., *Environmental Chemistry*, 3<sup>rd</sup> edition, W. H. Freeman and Company, New York, 1997.
- 3- Winfield, A., *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> (consultado em Novembro 2002).
- 5 - Hoffmann, P., *Tomorrow's Energy – Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*, The MIT Press: Cambridge, USA, 2001.

## **II - 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.

### **III - 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 7º 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 eléctrodo 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 os iões sódio e 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 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 (ver figura 6) não se deve a este gás atendendo à sua fraca solubilidade. Provavelmente resulta da complexação do cloreto com os iões metálicos provenientes da oxidação do eléctrodo.

Quando se utiliza água da torneira em vez de solução aquosa de cloreto de sódio 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 a outra solução. 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 1).



Figura 1. Esquema do circuito eléctrico de demonstração para a electrólise.

sentido real de circulação de electrões na electrólise (ou seja sentido real da corrente eléctrica)

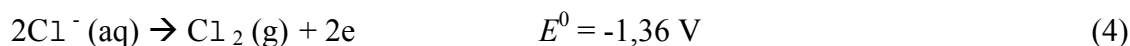
É sabido que umas pilhas duram mais do que outras, no entanto a pilha seca que se utiliza muito nos laboratórios das escolas básicas e secundárias de Portugal continua a ser a rectangular de 4,5 V (é constituída por três células de *Leclanché* associadas em série, gerando cada célula uma diferença de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

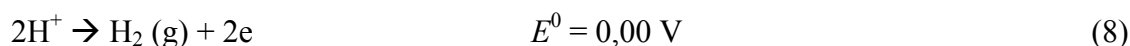
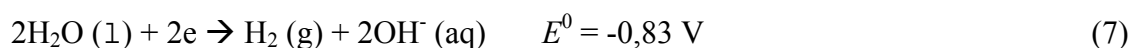
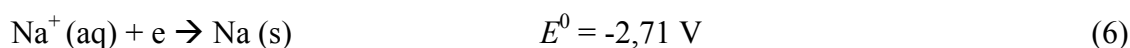
Qual o motivo porque à lupa se observa que o eléctrodo junto do qual se forma hidrogénio gasoso é cinzento e o outro está mais fino e ligeiramente acobreado? Um dos eléctrodos fica mais fino, uma vez que se dissolve na solução.



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



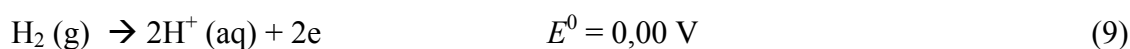
Ao nível microscópico, teoricamente pode no cátodo haver redução de  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}^{+}$ , uma vez que os potenciais de redução das respectivas equações ( ver equações 6 a 8) são menores do que o potencial fornecido pela pilha de *Leclanché*.



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  $\text{H}^{+}$  no final é demasiado baixa. É provável que a equação (8) traduza, na prática, uma reacção que é pouco extensa. Por outro lado, sabe-se que o potencial zero implicaria que a pressão de hidrogénio fosse uma atmosfera e a concentração de ião hidrogénio  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , 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).



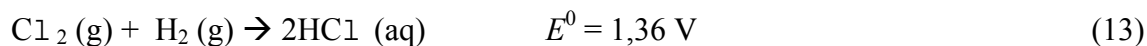
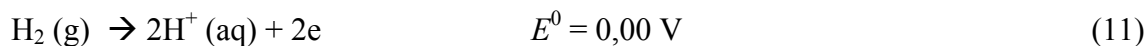
Observou-se experimentalmente que a diferença de potencial decaiu imediatamente para aproximadamente 1 V e sabe-se que em condições padrão este valor seria  $1,36 \text{ V} - 0,00 \text{ V} = 1,36 \text{ V}$ . O valor observado decresce progressivamente, uma vez que a concentração de hidrogénio gasoso 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 1 V).

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 clorocomplexos) são traduzidas por (11) e (12), logo a reacção de oxidação-redução global é traduzida por (13).



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 (13),  $\Delta_r G^\circ$ , a 25 °C. Para isso recorre-se a valores tabelados da variação de energia de *Gibbs* padrão de formação,  $\Delta_f G^\circ$ , a 25 °C.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{HCl}) - [\Delta_f G^\circ(\text{H}_2) + \Delta_f G^\circ(\text{Cl}_2)] = -131,23 - 0 = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{HCl}) - [\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2)] = -167,16 - 0 = -167,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Logo, o rendimento teórico máximo, em condições padrão e à temperatura de 25 °C será:

$$\eta_{\text{máx}} = \Delta_r G^\circ / \Delta_r H^\circ = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1} / -167,16 \text{ kJ mol}^{-1} = 0,78$$

## Sugestões para a actividade

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

*Relativamente à informação que se segue para demonstração do sistema é importante que o professor atenda às anotações entre parêntesis rectos.*

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.

## Actividade com anotações



Legenda:

- 1- Copo com água da torneira
- 2- Pilha seca
- 3- Voltímetro analógico
- 4- Fios condutores com crocodilos
- 5- Cloreto de sódio
- 6- Fio de cromoníquel
- 7- Papel indicador universal
- 8- Termómetro
- 9- Tesoura

Figura 1: Material para a experiência: construção de uma célula galvânica.

Material por grupo:

| A ter em atenção ...

- 1 voltímetro
- 2 fios condutores “vermelhos”
- 2 fios condutores “pretos”
- 4 crocodilos
- 2 fios de cromoníquel de aproximadamente 10 cm cada, os eléctrodos
- 1 pilha seca de 4,5 V
- 2 copos
- 1 termómetro

e ainda ...

- tiras de papel indicador universal
- 1 tesoura
- água da torneira
- cloreto de sódio

⇒ Os fios condutores de cobre devem ser revestidos por isolante de cores diferentes apenas para distinguir o ânodo do cátodo na célula “artesanal”.

⇒ Ter cuidado no manuseamento dos eléctrodos após a colocação da pilha seca no sistema, para não se queimar

⇒ O fio de cromoníquel vende-se em rolo de 100 m. O diâmetro é 0,3 mm com secção recta de  $0,7 \text{ mm}^2$  e resistência por metro  $15,6 \Omega \text{ m}^{-1}$ .

⇒ Os copos não necessitam de ser de laboratório.

**Nota 1:** Realiza-se dos passos 1 ao 5 caso se pretenda explorar os conceitos de temperatura e pH.

- 1) Observar a temperatura do local de trabalho.
- 2) Após cerca de 3 minutos de recolha da água da torneira para um copo, medir a temperatura da água da torneira [só para os alunos constatarem que é a mesma da do ar, pois o sistema está aberto].
- 3) Medir a temperatura do copo com água da torneira e aproximadamente três colheres de sopa de cloreto de sódio dissolvido [de modo a que os alunos observem que há um abaixamento de temperatura. Tal deve-se à reacção de dissolução do cloreto de sódio em água ser endotérmica. Caso o professor pretenda explorar esta questão mais a fundo deverá usar um copo de esferovite ou ter o copo de vidro dentro de um copo de esferovite. Experimentalmente verificou-se que numa solução de  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  de cloreto de sódio, a temperatura baixou cerca de  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ ].
- 4) Medir o pH da água da torneira vertida para o copo.
- 5) Medir o pH da solução aquosa de cloreto de sódio [constatar que indica aproximadamente o mesmo valor que o da água da torneira].

**Nota 2:** No ponto 7 realiza-se a electrólise da água da torneira: os dois eléctrodos de cromoníquel estão mergulhados em água da torneira, de modo a que o aluno possa identificar as diferenças observáveis entre esta electrólise e a electrólise da solução aquosa de cloreto de sódio.

- 6) Inserir os eléctrodos de cromoníquel em água da torneira que está num copo e ligar os terminais ao voltímetro [verifica-se que a tensão é nula].
- 7) Ligar a pilha seca aos eléctrodos de cromoníquel e estes em paralelo ao voltímetro [verifica-se que inicialmente a tensão que o voltímetro marca é a mesma que a da pilha seca. Observa-se, lentamente a formação de bolhas de gás junto de um eléctrodo].
- 8) Repetir os pontos 6 e 7, mas substituindo a água da torneira por água da torneira com cloreto de sódio dissolvido [verifica-se, de imediato, a produção vigorosa de gás junto de um dos eléctrodos e o outro eléctrodo é acinzentado (observado à lupa), embora à vista desarmada pareça ser amarelo-acobreado, uma vez que a solução fica amarelada. Visto à lupa nota-se que este eléctrodo fica fino, pois dissolve-se].
- 9) Desligar, do circuito, a pilha seca e não agitar [não se agita de modo a que as bolhas de gás permaneçam na superfície do eléctrodo].
- 10) Medir a diferença de potencial entre os eléctrodos de cromoníquel [verifica-se que esta baixa abruptamente para aproximadamente 1,36 V (ligeiramente menos) e vai diminuindo progressivamente].



Figura 2: Medida da diferença de potencial inicial da célula "artesanal".



Figura 3: Medida da diferença de potencial da célula "artesanal" após 2 segundos.

- 11) Ligar novamente a pilha seca ao circuito e repetir os pontos 7 e 8 [vão-se formando, novamente, bolhas de gás junto de um dos eléctrodos e a célula galvânica está a formar-se novamente].



Figura 4: Medida da diferença de potencial da pilha seca novamente ligada ao circuito.

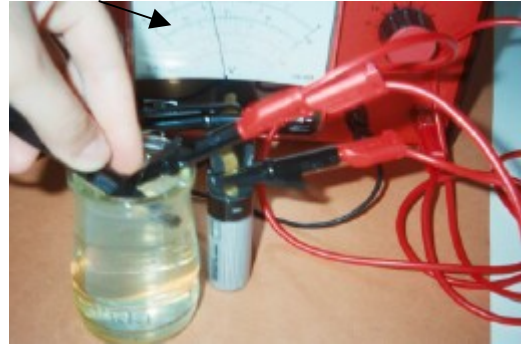


Figura 5: Medição da diferença de potencial da célula "artesanal" realizada após ligar novamente a pilha seca ao circuito.

- 12) Os pontos 7 a 11 podem ser repetidos diversas vezes, havendo continuamente corrente eléctrica.
- 13) Medir o pH após a realização das experiências tanto com água da torneira como com a solução de cloreto de sódio [verifica-se que com a solução de cloreto de sódio o pH sobe para cerca de 12].

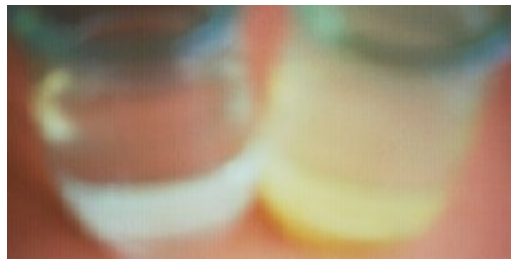


Figura 6: À esquerda - solução de cloreto de sódio inicial. À direita - solução final (após realização da experiência) onde se nota a cor amarelada final.