

Células de energia

Marcelo Linardi
Eliana M. Aricó
Egberto G. Franco

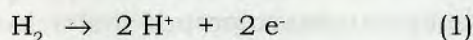
A tecnologia de células de energia tem-se desenvolvido bastante nos últimos anos, encontrando aplicações diversas como geradoras de energia para a eletrotração, para fins portáteis e para unidades estacionárias. Seu grande diferencial é o baixo (ou nenhum) impacto ambiental e alta eficiência. O combustível mais apropriado ainda é alvo de discussão. Relata-se, brevemente, o cenário brasileiro nesta área.

INTRODUÇÃO

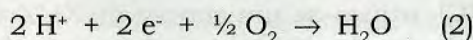
O conceito de um novo energético chamado Célula de Energia ou Célula a Combustível começa a despertar um interesse cada vez maior na população em geral, deixando de ser um tema restrito à comunidade técnico-científica e empresarial. Este conceito vem sempre associado à crescente preocupação de preservação ambiental, a automóveis elétricos não poluidores e à geração de energia com maior aproveitamento do combustível. Porém, o conceito de células a combustível é bem mais abrangente. Este artigo tem por objetivo traçar as linhas gerais deste tipo de tecnologia, suas perspectivas e citar as realizações recentes. Outro objetivo não menos importante é apresentar um breve panorama desta tecnologia no Brasil.

Princípio de funcionamento e tipos de células a combustível

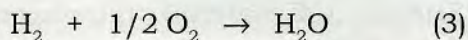
Células a combustível são, em princípio, baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível, geralmente hidrogênio¹. Na Figura 1 é mostrado um esquema simplificado de uma célula de energia em meio ácido. Assim, neste exemplo, hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo, liberando elétrons, segundo a reação:



No eletrodo oposto, considerando-se as células a membrana trocadora de prótons (meio ácido), tem-se a reação:



A reação global, exotérmica, pode ser escrita da seguinte forma:



Os eletrodos são condutores eletrônicos permeáveis aos gases reagentes e são separados um do outro por um eletrólito (condutor iônico). O eletrólito pode ser um líquido, um polímero condutor de cátions (geralmente saturado com um líquido) ou um sólido. Obtêm-se potenciais de trabalho em células unitárias para o sistema hidrogênio/oxigênio entre 0,5 e 0,7 V. Potenciais de circuito aberto ficam entre 1,1 e 1,2 V. Geralmente, classificam-se os vários tipos de células a combustível pelo tipo de eletrólito utilizado e, conseqüentemente, pela temperatura de operação.

Na Tabela 1 estão representados os diferentes tipos de células a combustível, bem como suas características principais. As células do tipo alcalina AFC (Alkaline Fuel Cell) têm um papel importante somente em viagens espaciais, entretanto, este tipo de células foi o precursor das células mais modernas.

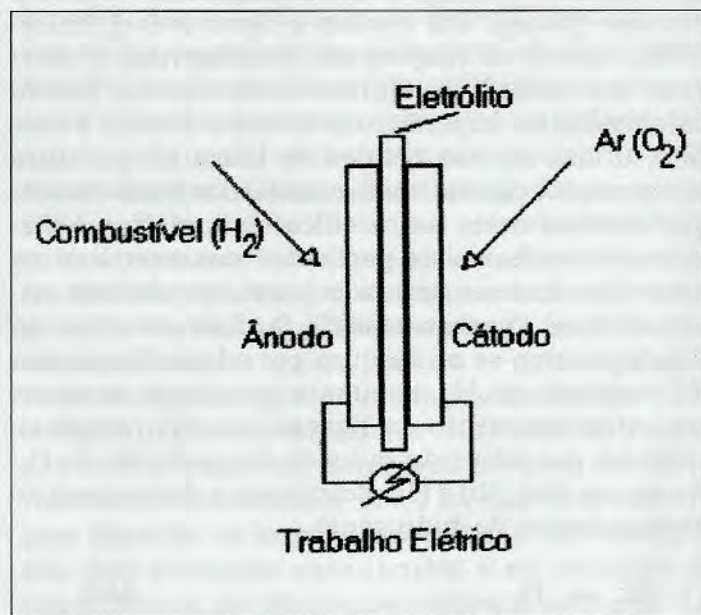
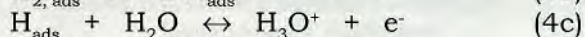
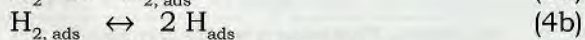


Figura 1 – Esquema simplificado de uma célula a combustível

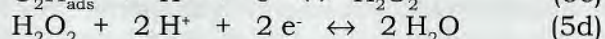
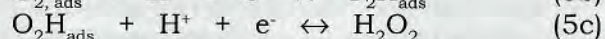
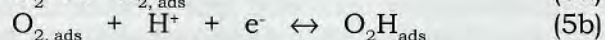
Tabela 1 – Tipos de células a combustível

Tipos	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp.(°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60-90	Alta eficiência (83% teórica)	Sensível a CO ₂ , Gases ultra puros, sem reforma do combustível.	Espaçonaves, Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80-90	Altas densidades de potências e eficiência, Operação flexível, Mobilidade	Custo da membrana e catalizador, Contaminação do catalisador com CO	Veículos automotores, Espaçonaves e unidades estacionárias
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160-200	Maior desenvolvimento tecnológico	Controle da porosidade do eletrodo, Sensibilidade a CO e Eficiência limitada pela corrosão	Unidades estacionárias (100KW a alguns MW), Co-geração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	650-700	Tolerância a CO/CO ₂ , Eletrodos à base de Ni	Problemas de materiais, necessidade de reciclagem de CO ₂ e interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias de algumas centenas de KW e Co-geração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800-900	Alta eficiência (cinética favorável) e a reforma do combustível pode ser feita na célula	Problemas de materiais, expansão térmica e necessidade de pré-reforma	Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de KW e Co-geração eletricidade/calor

As reações eletroquímicas das células a combustível envolvem, de uma maneira geral, a ruptura das ligações químicas entre dois átomos de hidrogênio e de oxigênio. A ruptura das moléculas diatômicas H₂ e O₂ requerem uma energia de ativação da mesma ordem de grandeza de suas energias de formação, quando as reações são homogêneas e ocorrem em fase gasosa. Em células a combustível, entretanto, ambas as reações são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície do eletrodo. Devido a esse fato, utiliza-se, nas células de baixa temperatura de operação, platina como catalisador tanto na reação anódica como na catódica^{1,2}. A platina é dispersa sob a forma de partículas nanométricas na superfície interna de um suporte, geralmente negro de fumo ("carbon black"). O efeito catalítico no ânodo resume-se na ruptura por adsorção química da molécula de H₂, enquanto no cátodo somente no enfraquecimento da ligação oxigênio/oxigênio, também por adsorção química da molécula de O₂. As etapas (4a) (4b) e (4c) descrevem a decomposição eletroquímica do hidrogênio.



As etapas envolvidas na redução do oxigênio são significativamente mais complicadas, tendo a formação de peróxido de hidrogênio como produto intermediário, e são mostradas a seguir:



Para células a combustível de alta temperatura de operação não há a necessidade da utilização de metais nobres como catalisadores, já que nesta faixa de temperaturas, o próprio metal do eletrodo torna-se suficientemente ativo. Assim, para as células a carbonato fundido, utiliza-se como material de eletrodo níquel para o ânodo e óxido de níquel com incrustações de lítio para o cátodo, que é um semicondutor *p*. No caso das células cerâmicas (SOFC), utiliza-se um cermet de Ni/ZrO₂ como material do ânodo, ou seja, uma matriz de níquel metálico sintetizado, com óxido de zircônio finamente distribuído. Como material do cátodo utiliza-se um composto de lantânio dopado com estrôncio, La(Sr)MnO₃. Um material utilizado como interconector é o LaCrO₃.

Nas células de baixa temperatura de operação (PEMFC e PAFC) as reações se processam nos chamados eletrodos de difusão gasosa, que são uma estrutura porosa condutora de elétrons coerente do sistema eletrodo/electrocatalisador¹. A construção deste eletrodo tem como função a maximização da interface trifásica gás-líquido-sólido, aumentando consideravelmente a velocidade dos processos eletroquímicos. Os eletrodos de difusão gasosa devem satisfazer no mínimo duas exigências importantes: (1) devem possuir alta atividade catalítica, a fim de se obter altas densidades de corrente e; (2) os poros, durante a operação do eletrodo, não podem apresentar forças capilares muito fortes, para não sugar todo o eletrólito, e a pressão do gás não deve ser muito alta, para que o eletrólito não seja totalmente expulso dos poros. Nestes dois extremos o eletrodo torna-se ineficiente. A superfície interna dos poros do eletrodo é contatada por um filme delgado do eletrólito, de modo que os poros relativamente grandes (diâmetros entre 0,1 a 1 mm) fiquem livres para a circulação/difusão dos gases de trabalho. Os eletrodos de difusão gasosa são extremamente delgados, podendo possuir, por exemplo, espessuras de 0,1 mm em células de baixa temperatura de operação ou 0,5 mm em células de alta temperatura de operação.

Para a fabricação de eletrodos de difusão gasosa para células a membrana trocadora de prótons, deve-se antes contatar o catalisador com uma solução do eletrólito (Nafion®). Quando o eletrólito está na forma líquida, como é o caso das células PAFC e MCFC, o eletrólito é sugado por uma matriz porosa fixada entre os eletrodos. Nas células a ácido fosfórico, utiliza-se carvão de silício, com diâmetro médio de 0,1 mm, como material para esta matriz. Nas células a carbonato fundido utiliza-se uma matriz de partículas de LiAlO_2 . O conjunto eletrodo/matriz/electrodo é chamado MEA (Membrane/Matrix Electrode Assembly) e é mostrado na Figura 2.

Células unitárias apresentam um potencial aberto de 1 a 1,2 V e liberam, sob solicitação de 0,5 a 0,7 V DC. Estes valores são, sob o ponto de vista prático, muito baixos. A necessidade de empilhamento em série de várias unidades de células (200 a 300, também chamado módulo), como mostrado na Figura 3, torna-se óbvia, a fim de se obter potenciais práticos da ordem de 150 a 200 V.

Uma das vantagens das células de energia é a sua eficiência relativa ao combustível. A eficiência teórica η de qualquer processo de produção de energia eletroquímica é obtida pelo quociente¹:

$$\eta = \Delta G / \Delta H \quad (6)$$

A eficiência teórica eletroquímica diminui de 86 a 70 % na faixa de temperaturas de 100 a 1000 °C. A eficiência de Carnot, por sua vez, eleva-se de 0 a 70 % na mesma faixa e somente a temperaturas superiores a 1000 °C é maior que a eficiência teórica eletroquímica. Portanto, células a combustível a hidrogênio apresentam uma eficiência teórica sig-

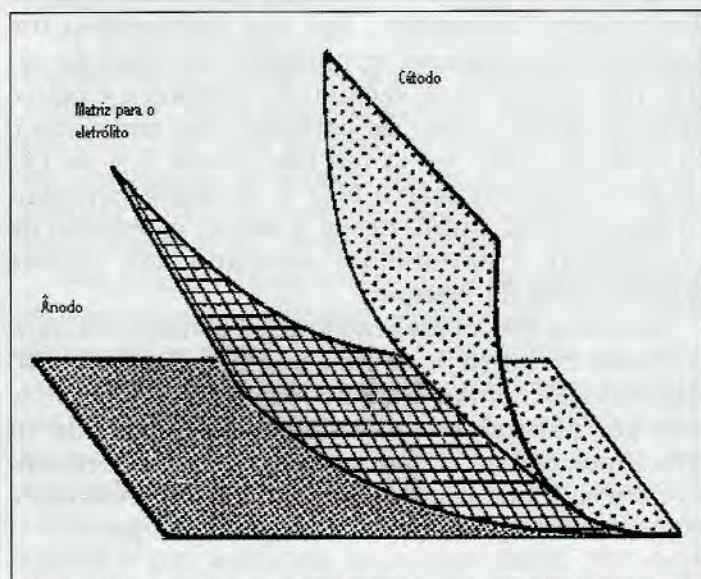


Figura 2 – Unidade composta de ânodo, cátodo e matriz do eletrólito, fabricada na forma de filme delgado

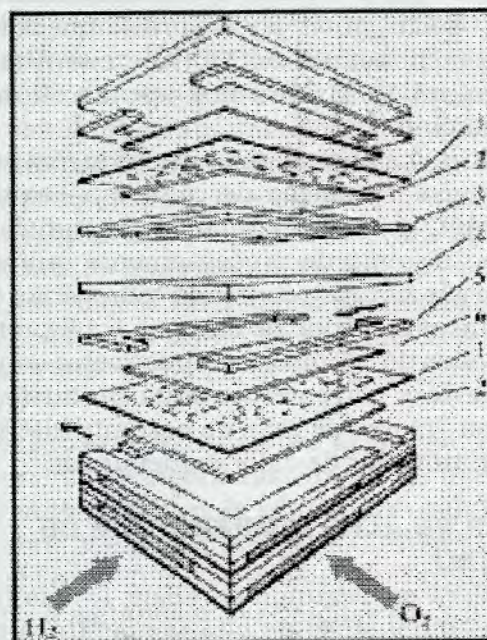


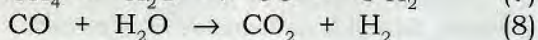
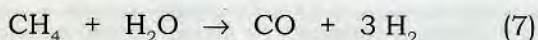
Figura 3 – Montagem de um módulo de unidades de células a combustível: 1- Placa bipolar, 2- cátodo, 3- moldura de cátodo, 4- eletrólito, 5- moldura do ânodo, 6- ânodo

nificativamente maior que máquinas de Carnot, principalmente a baixas temperaturas.

A CÉLULA A ÁCIDO FOSFÓRICO

A primeira célula a combustível funcional foi construída na década de 30, por Bacon e operava a 200 °C, sob pressão, utilizando eletrólito alcalino. Somente no final dos anos 60 teve início o desenvolvimento das células a ácido fosfórico, PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), pela firma United Technology Corporation, fato que representou um significativo progresso tecnológico. Este tipo de célula não é sensível ao dióxido de carbono e é pouco sensível ao monóxido de carbono, que envenena o catalisador, permitindo um teor de até 1 % de CO no gás de alimentação a 200 °C. O desenvolvimento desta célula tinha, desde o início, o objetivo de conquistar o importante mercado das usinas queimadoras de metano.

Nos anos 80, foi realizada, nos Estados Unidos, a primeira tentativa de campo com um sistema de 40 unidades de células a ácido fosfórico, alimentadas com gás natural, com uma potência elétrica de 40 kW. Uma condição importante para este experimento foi a miniaturização da tecnologia de reforma e conversão do gás natural³, reações (7) e (8).



Enquanto um processo de reforma industrial consome 30.000 m³/h de gás natural, uma bateria de células a combustível de 200 kW, com uma eficiência total de 40 %, consome apenas 50 m³/h do mesmo combustível³.

Na Figura 4 é apresentado um esquema simplificado de uma instalação de células a combustível do tipo PAFC para o consumo de gás natural, composta por: sistema de processamento químico (reforma) do gás natural, contendo hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono (<1%); o módulo das unidades de células a combustível; o conversor, que converte a corrente contínua produzida pelas células em valores de rede de corrente alternada e, por fim, o trocador de calor e queimador.

CÉLULAS DE ALTA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO

Considera-se, segundo a Tabela 1, dois tipos de células a combustível de alta temperatura de operação: MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)⁴ e SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Este tipo de células apresenta algumas vantagens em relação a outros ti-

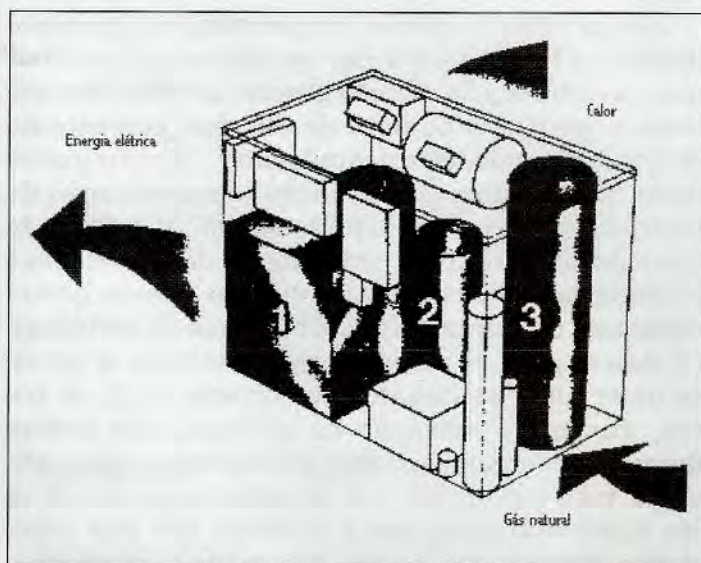
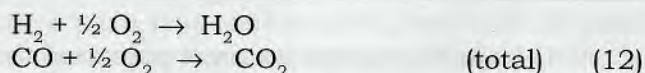
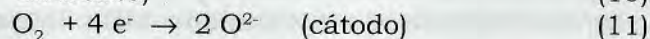
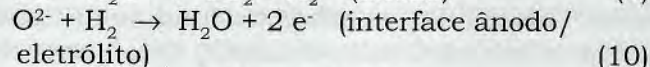
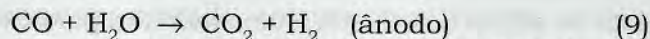


Figura 4 – Esquema da montagem de um sistema de células a combustível do tipo PAFC a gás natural

pos, como facilidade de gerenciamento do eletrólito (SOFC) e a não necessidade do uso de metais nobres como catalisadores. Além disso, possuem maiores valores de eficiência teórica de conversão, e têm uma alta capacidade de co-geração eletricidade/calor. A elevada temperatura de operação favorece a cinética das reações eletroquímicas e permite a reforma do combustível no próprio corpo da célula. A principal aplicação desse tipo de célula é a geração de energia em unidades estacionárias.

Entretanto, a alta temperatura de operação traz limitações tecnológicas, como o favorecimento de processos de corrosão, tensões térmicas, fadiga dos distintos componentes, entre outros. As etapas envolvidas para a célula tipo SOFC são:



A empresa alemã MTU, desenvolveu, recentemente, uma célula a carbonato fundido (MCFC)³ de 300 kW de potência elétrica, onde por simplificações radicais da engenharia e tecnologia da unidade, pôde-se reduzir drasticamente os custos globais, eliminando-se a necessidade do custoso trocador de calor de alta temperatura. A reforma endotérmica do gás natural é realizada na própria coluna de unidades de células, eliminando-se o caro reformador e, ao mesmo tempo, resfriando as

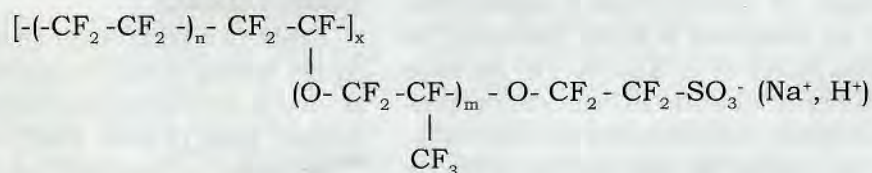
células. Em Santa Clara, nos Estados Unidos, foi construído um conjunto de unidades de células MCFC, de 2 MW de potência. Este programa foi muito importante sob o ponto de vista tecnológico, mas sem resultados comerciais. Também recentemente foram desenvolvidas pequenas instalações de células cerâmicas do tipo HEXIS (Heat Exchange Solid Oxide Fuel Cell), de 10 kW de potência elétrica, para o aquecimento e fornecimento de energia doméstico. Estas unidades possuem uma configuração cilíndrica³.

Esses tipos de células (MCFC e SOFC) encontram-se, atualmente, em uma fase de desenvolvimento tecnológico e comprovação técnico-econômica.

A CÉLULA A MEMBRANA POLIMÉRICA TROCADORA DE PRÓTONS

São chamadas PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) as células de baixa temperatura de operação, que utilizam uma membrana polimérica trocadora de prótons como eletrólito e são as mais promissoras como alternativa para a eletrotração, em substituição aos motores a combustão interna. Estas células possuem as vantagens de serem robustas e de fácil acionamento e desligamento, alta eficiência e baixa (ou nenhuma) emissão de poluentes. Também se aplicam a unidades estacionárias geradoras de energia local. O fator determinante para a sua entrada no mercado é, ainda, o seu custo.

Como eletrólito polimérico utiliza-se a membrana de Nafion[®], composta por um polímero perfluorado de tetrafluoropolietileno, onde, num de seus lados, um éter faz a ligação com um ácido etil sulfônico perfluorado (grupo ionogênico). A estrutura da membrana Nafion[®] é dada por:



onde, $n = 5$ a 13 ; $x \approx 1000$ e $m \approx 1$. As pontas das cadeias, onde se encontra o grupo sulfônico, formam uma espécie de bolha na estrutura, que se incha, em contato com a água ou vapor d'água. Estas bolhas, que são interligadas, são responsáveis pela condução de prótons e água pela membrana, sob o efeito de um campo elétrico. Esta estrutura consiste, entretanto, em um filme relativamente rígido e estável mecanicamente³.

O uso comercial deste tipo de célula era inimaginável, inicialmente, devido à grande quantidade de platina necessária na constituição do eletrodo. A mudança de cenário veio com a utilização de negro de fumo como suporte da platina (eletrocatalisador). Seguindo a idéia introduzida por Raistrick⁶ e Gottesfeld⁷, constatou-se, no início dos anos 90, que se podia utilizar, de forma mais eficiente, a superfície da platina, quando se contactava a superfície interna do suporte com o ionômero da membrana. Este processo resulta em nanocristais de platina, dispersos no suporte em contato com o eletrólito (Nafion[®]). Este fato reduziu a quantidade necessária de platina, tornando viável a comercialização deste tipo de célula.

ELETROTRAÇÃO

Automóveis elétricos movidos a células de energia fazem uso das células do tipo PEMFC e são veículos de emissão zero, desde que utilizem hidrogênio como combustível. A empresa canadense Ballard Power Systems apresentou seu novo modelo de conjunto de célula a combustível do tipo PEMFC, o Mark 900 com capacidade de gerar 75kW(100hp), estando preparada para operar com hidrogênio ou metanol reformado.

A empresa DaimlerChrysler, em cooperação com a Ballard, desenvolveu um ônibus movido a PEMFC e vem executando várias etapas para o desenvolvimento de um automóvel de passeio viável, movido a célula de membrana polimérica. Como resultado de seus esforços, esta empresa apresentou ao público vários automóveis movidos a PEMFC, o NECAR I, NECAR II e o NECAR IV, movidos a hidrogênio, o NECAR III e o NECAR V, movidos a metanol. Na Figura 5 são mostrados esquemas dos veículos NECAR

I, II, III, IV e V, além do NEBUS. Enquanto que NECAR I não tem a funcionalidade de um automóvel como conhecemos, já que está quase totalmente preenchido pelos equipamentos o modelo NECAR V, já pode ser considerado como um automóvel convencional em termos de espaço e desempenho.

Atualmente, quase todos os grandes fabricantes de automóveis de passeio do mundo estão interessados no desenvolvimento de veículos elétricos, mo-

vidos a célula a combustível. Vários desenvolvimentos de protótipos estão em andamento, podendo ser citados o Percept da GM, que utiliza o sistema de célula a combustível associado ao armazenamento de hidrogênio na forma de hidretos; o THINK FC5 da Ford, que utiliza o conjunto de células a combustível Mark 900 da Ballard e reformador de metanol; o FCX V2, da Honda, que utiliza um conjunto de célula a combustível desenvolvido pela própria empresa de 60kW e um sistema de reforma de metanol. Além disso, Daihatsu, Toyota, Nissan, Hyundai, VW e BMW desenvolvem projetos nesta área.

O uso de hidrogênio como combustível para a eletrotração, não é muito confortável, pois requer, para o seu armazenamento, técnicas complicadas como cilindros de alta pressão. Mesmo na forma líquida ou ainda na forma de um hidreto metálico, há sempre a exigência de severas medidas de segurança. Além disso, não existe hoje nem uma rede de distribuição, nem uma capacidade de produção suficiente para a demanda de uma grande frota deste tipo de veículo. O metanol e a própria gasolina são, então, mais adequados como armazenadores primários de energia na forma líquida. Neste caso faz-se necessário um processo de reforma a bordo, aumentando o custo total do veículo. A melhor opção de combustível ainda é matéria de discussão entre os fabricantes de automóvel.

PERSPECTIVAS

O desenvolvimento da tecnologia de células a combustível tem revezado, nos últimos 30 anos, alguns momentos de euforia e de decepção². Frequentemente falou-se da sua total inviabilidade como, por exemplo, há 15 anos, pela indústria alemã. Como tecnologia já estabelecida e apresentável, pode-se citar os sistemas a ácido fosfórico da empresa ONSI. Mas poder-se-á falar de um sucesso econômico real somente quando outros concorrentes oferecerem sistemas semelhantes no mercado. As perspectivas das células de alta temperatura de operação certamente não são ruins, mas ainda não existe nenhuma oferta deste tipo de sistema no mercado.

A tecnologia de células do tipo PEMFC tem como mercado não apenas aplicações veiculares (a indústria automotiva promete para breve a oferta deste tipo de veículo no mercado), como também unidades estacionárias de pequeno e médio portes (resi-

dências, hospitais, etc.), além das aplicações portáteis (laptops e celulares).

CÉLULAS DE ENERGIA NO BRASIL

A pesquisa em células de energia no Brasil vem sendo desenvolvida desde o final da década de 70 em várias instituições, destacando-se o trabalho pioneiro do grupo de Eletroquímica do Instituto de Química da USP de São Carlos⁷.

Mais recentemente, em meados de 1998 iniciou-se no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) um projeto institucional de caráter acadêmico e tecnológico em células a combustível, segmentado em dois grupos: **PEMFC** e **SOFC**. No âmbito das células de baixa temperatura de operação desenvolve-se o projeto na área de desenvolvimento de eletrocatalisadores para a oxidação direta de metanol e da mistura H₂/CO em células PEM. A pesquisa em SOFC está centrada no desenvolvimento e caracterização de componentes de uma célula unitária (ânodo, cátodo, eletrólito e interconector).

A cidade de São Paulo não precisa esperar muito para ver ônibus movidos a células de energia circulando em suas ruas. Um ambicioso projeto de caráter ambiental intitulado "Estratégia Ambiental para Energia: Ônibus com Célula a Combustível a Hidrogênio para o Brasil" foi firmado entre a ONU (Organização das Nações Unidas) e o governo brasileiro, por intermédio do Ministério de Minas e Energia. Este projeto visa, a médio prazo, a utilização de vários ônibus movidos a hidrogênio, com eletrotração a PEMFC no transporte coletivo, na cidade de São Paulo. A gerência deste projeto no Brasil está a cargo da EMTU (Empresa Metropolitana de Transportes Urbanos).

CONCLUSÃO

Embora a tecnologia de células a combustível não esteja ainda completamente estabelecida, verifica-se que a sua implementação no mercado não deve tardar, pois já está assegurada em nichos onde o fator meio ambiente é preponderante. Além disso, este energético pode, num médio prazo, dependendo de seu desenvolvimento tecnológico, representar um papel importante no cenário mundial de energia.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo FAPESP.

REFERÊNCIAS:

- 1- Appleby, A. J.; Foulkes, F. R.; *Fuel Cell Handbook*; Ed. Van Nostrand Reinhold; New York, EUA, 1989.
- 2- Appleby, A. J.; *Fuel Cells: Trends in Research and Application*; Ed. Hemisphere/Springer; Washington, EUA, 1987.
- 3- Wendt, H.; Götz, M. e Linardi, M., "Tecnologia de Células a Combustível", *Química Nova*, **2000**, 23(4).
- 4- Volumes da: *Electrochemical Society*; Por exemplo: *Proc. of the Carbonate Fuel Cells Technology*
- 5- Raistrick et. al.; Diaphragms, "Separators and Ion Exchange Membranes", The Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1986**, 172.
- 6- Gottesfeld e colaboradores; *J. Appl. Electrochem.* **1992**, 22(1).
- 7- Ticianelli, E. A. e Gonzalez, E. R.; *Química Nova*, **1989**, 12, 208.

Dr. Marcelo Linardi - Eng. Químico pela UNICAMP, Mestre em Ciências pelo ITA, Doutor em Eng. Química pela Universidade Técnica de Karlsruhe, Alemanha, Pós-Doutorado pela Universidade Técnica de Darmstadt, Alemanha, Gerente do Grupo de Células a Combustível do IPEN-CNEN/SP

Dra. Eliana M. Aricó - Bacharel em Química pela Faculdade Oswaldo Cruz, Mestre em Química Inorgânica pelo IQ-USP/SP, Doutor em Química Inorgânica pelo IQ-USP/SP, Pós-Doutorado pelo Instituto de Pesquisa de Karlsruhe FZK, Alemanha.

MSc. Egberto G. Franco - Eng. Metalurgista pela Universidade Presbiteriana Mackenzie, Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Presbiteriana Mackenzie.



**QUÍMICO
ASSOCIADO DA ABQ OU NÃO RECEBE O
CADERNO DA ABQ ELETRÔNICO**

Todo profissional da área da química pode receber em seu e-mail o caderno de informações sem custo. Basta se inscrever. Envie uma mensagem da seguinte forma:

Caderno-abq-request@laquam.qui.ufba.br

Assunto: inscrição

Mensagem: subscribe

Aguarde resposta e confirme sua inscrição segundo orientação.

Pronto você está inscrito para receber o

CADERNO DA ABQ

Inteiramente grátis.

Qualquer dúvida ou dificuldade contate nossa secretaria:

abqrj@alternex.com.br