

Sistemas Eletroquímicos, sua eficiência na produção de energia e contribuição na preservação do Meio Ambiente

Margarida Juri Saeki *

- **Resumo:** Sistemas eletroquímicos são sistemas que produzem energia elétrica diretamente da energia química dos combustíveis. A eficiência da transformação direta não sofre as limitações da lei de Carnot e portanto proporciona um melhor aproveitamento das fontes de energias. A produção de poluentes é extremamente baixa contribuindo para a conservação do meio ambiente. Os combustíveis geralmente são obtidos de fontes primárias como carvão, compostos orgânicos, urânio, etc, que são esgotáveis. Portanto sistemas que levam a economia destas merecem um destaque maior. Um exemplo de sistema eletroquímico comum no nosso dia a dia é a pilha. As recarregáveis contribuem ainda mais para o ambiente pois são recarregadas utilizando energia elétrica obtidas de fonte não poluidora (hidrelétrica) no caso do Brasil. A contaminação provocada por componentes dos sistemas descartáveis podem ser eliminadas. Um exemplo de sistema ainda não comum cuja aplicação prática tornará viável num futuro próximo é a célula à combustível. Estes serão utilizadas tanto como geradores de energia elétrica estacionária próximas aos locais de consumo, assim como em automóveis, utilizando fontes químicas baratas como metano.

Unitermos: células a combustível, sistemas eletroquímicos, energia.

Abstract: Electrochemical systems convert the free energy of a fuel, by chemical reaction, directly into electric current without going through a Carnot thermodynamic cycle. Because of this, the efficiency in the energy conversion is almost twice when compared to a heat engine and the emission of pollutant is much lower. The practical use of such systems contributes to saving natural fuel source such as coal, hydrocarbon, uranium, etc. Particulary, the systems named rechargeble cells are very interesting to reduce enviromental pollution by cell components. Such cells can be charged by hydrelectric energy as a power source, and is a very promissing technology for countries with high potential of hydrelectric power generation like Brazil. Fuel cell is another technology that can be used as electric power generation devices. This technology will be used for example in electric car using methane as fuel.

Keywords: fuel cell, electrochemical systems, energy.

* Professora Assistente Doutora do Departamento de Química da Faculdade de Ciências / UNESP - Câmpus de Bauru

1. A Problemática da Poluição

A poluição ambiental tem sido um tema bastante abordado nestes últimos anos. Problemas causados por agentes poluentes liberados por um número cada vez maior de indústrias e de veículos automotores em regiões de alta densidade populacional tem-se agravado. Em alguns casos, esta poluição tem criado áreas totalmente ameaçadas como por exemplo a cidade do México e a região de Cubatão no Brasil.

Num âmbito mais geral existe o problema do superaquecimento da terra causado pelo acúmulo de gases contaminantes sobre a atmosfera (efeito estufa). Estes gases absorvem as radiações vindas da terra e emitem novamente na direção da mesma dificultando a dissipação de calor para fora da camada atmosférica.

Estudos abordando este problema revelam que a temperatura média da terra aumentou cerca de 33°C, considerando que a mesma teria uma temperatura média de -18°C se não fosse o efeito estufa [1, 2]. Dióxido de carbono, metano e carbonos clorofluorados contribuem com cerca de 80% para este efeito. Os 20% restantes podem ser atribuídos aos óxidos de nitrogênio, ozônio e vapor de água [3].

Medidas drásticas para diminuição destes poluentes através de um rígido controle do nível de gases lançados assim como o desenvolvimento de métodos alternativos de produção industrial para diminuir a produção destes gases se fazem necessários. O análogo também é válido para veículos automotores que contribuem com 98% do total de NO_x lançados na atmosfera [4].

2. O Que São as Células à Combustível e Suas Vantagens

A energia elétrica é classificada entre as energias secundárias que são obtidas por transformações de fontes primárias como carvão, urânio, compostos orgânicos, etc. Esta transformação é geralmente feita por máquinas convencionais como automóveis, turbinas à vapor, etc, e por isso sofre as limitações da lei de Carnot. A eficiência na conversão de energia química das fontes primárias em energia elétrica por esses sistemas é baixa, menor que 20%, e o restante é perdido em forma de calor. Sistemas mais eficientes certamente diminuiria a quantidade de poluentes lançados na atmosfera, inevitável em qualquer transformação de energias. Sistemas eletroquímicos têm atraído interesse pois são sistemas que transformam a energia química diretamente em energia elétrica sem passar pelo ciclo termodinâmico. A conversão ocorre com maior eficiência proporcionando um aproveitamento mais eficiente das fontes de energia além da baixa produção de poluentes, incluindo precursores de chuvas ácidas. Um exemplo clássico deste tipo de sistema são as células a combustível [5, 6].

As células a combustível podem ser construídas em módulos próximos aos locais de consumo, tendo poucas restrições para instalação. Apresentam também possibilidades de cogeração que é uma forma de reaproveitar o calor liberado pelos processos eletroquímicos em outros sistemas, como centrais de refrigeração ou aquecimento, etc.

3. Tipos de Células à Combustível e o Seu Princípio de Funcionamento

As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado (Tabela I). Os principais tipos no momento são as de ácido fosfórico (PAFC), as de membranas de troca protônica (PEMFC), as células alcalinas (AFC), as de carbonato fundido (MCFC) e as de eletrólitos sólidos (SOFC). As PAFC são consideradas células de primeira geração, as MCFC da segunda e as SOFC de terceira geração.

A energia elétrica é gerada nestas células pela reação de redução de oxigênio no cátodo e pela oxidação de combustíveis como hidrogênio, metano e metanol, no anodo. A reação de oxido-redução é realizada em compartimentos separados para forçar a passagem de elétrons pelo circuito externo. A separação é feita por eletrólitos. Os mecanismos das reações envolvidas em cada compartimento são ligeiramente diferentes dependendo do tipo de eletrólito utilizado. A reação total é a reação de combustão de hidrogênio ou de formação da água, caso o combustível utilizado for o hidrogênio.

A força eletromotriz (FEM) ideal gerada pelas células H_2/O_2 (reação (1.2)) pode ser equacionada pela relação de Nernst obtida em cada eletrodo.

$$\begin{aligned} V &= E_{O_2} - E_{H_2} = \left(E_{O_2}^0 - E_{H_2}^0 \right) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \\ &= V_{eq}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}} \end{aligned} \quad (1.1)$$

4. Eficiência

4.1. Eficiência Teórica

Considerando-se a reação de formação de água,



A $25^\circ C$, esta reação libera uma quantidade de calor de 286 kJ/mol que corresponde a entalpia (ΔH) da reação. Num sistema convencional, este calor é utilizado para produzir o vapor, que por sua vez movimenta turbinas e geradores. A energia química é transformada em energia elétrica, via energia mecânica. A eficiência máxima alcançada por este processo é determinada pela equação de Carnot, dada por,

$$\epsilon_c = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (1.3)$$

onde T_H é a temperatura alcançada na combustão e T_C é a temperatura do meio. Considerando-se a temperatura de operação T_H de 500°C , a eficiência de Carnot é de 58,8%. Significa que cerca de 40% é inevitavelmente perdida em forma de calor (entropia).

No entanto, esta perda em forma de calor pode ser minimizada transformando a energia química diretamente em energia elétrica. Neste caso, dos 286 kJ/mol liberados pela reação (1.2) a 25°C , 237kJ/mol estão sujeitos a transformação direta e o restante 49kJ/mol são ainda perdidos em forma de calor devido a irreversibilidade (entropia) do processo. O valor 237kJ/mol corresponde a energia livre da reação. A eficiência máxima alcançada é determinada pela equação,

$$\epsilon_F = \frac{\Delta G_{(T)}^\circ}{\Delta H_{(298\text{K})}} \quad (1.4)$$

Esta eficiência é de 83%, mostrando uma diferença significativa com relação a do sistema convencional (58,8%).

Sistemas eletroquímicos como pilhas e células a combustível são capazes de fazer a transformação de energia com essa eficiência. A energia livre (ΔG) é totalmente convertida em energia elétrica. Logicamente existem as limitações práticas como a resistência do próprio sistema e os sobrepotenciais das reações. As curvas a e b da Figura 1 compara a eficiência teórica dos sistemas de combustão e eletroquímicos em função da temperatura de operação. A variação de $\Delta H_{(T)}$ e de $\Delta S_{(T)}$ com a temperatura é pequena, enquanto que $\Delta G_{(T)}$ diminui gradativamente em valores absolutos acarretando a diminuição de ϵ_F .

A princípio, a conversão direta de energia química em elétrica não é vantajosa em temperaturas superiores a 1000 K. Entretanto, o calor produzido pela entropia ($T\Delta S$) também pode ser reaproveitado e transformado em energia elétrica por uma máquina térmica. A eficiência desta máquina é determinada pela lei de Carnot. A contribuição da máquina térmica na eficiência total é dada por $\epsilon_c T\Delta S_{(T)}$.

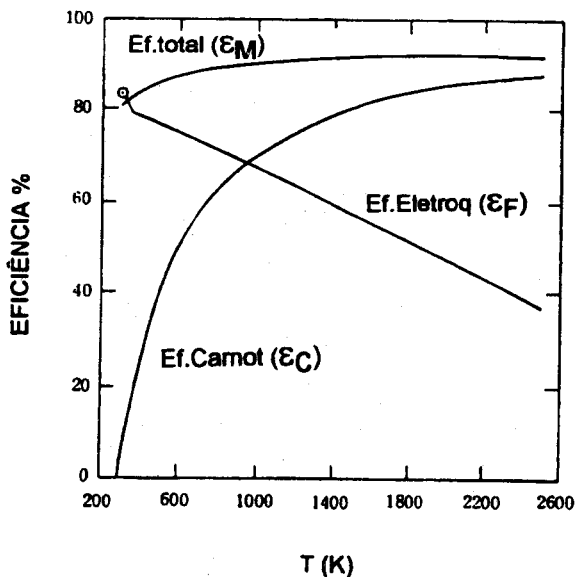


Figura 1 - Comparação entre eficiências alcançadas por máquina de Carnot e células a combustível.

A eficiência total é definida portanto como sendo,

$$\varepsilon_M = \frac{\left\{ \varepsilon_C T \left| \Delta S_{(T)}^0 \right| + \left| \Delta G_{(T)}^0 \right| \right\}}{\left| \Delta H_{(298K)}^0 \right|} \quad (1.5)$$

Substituindo-se a equação (1.3) em (1.5), obtém-se que

$$\varepsilon_M = \frac{1}{-\Delta H_{(298K)}^0} \left\{ -\Delta H_{(T)}^0 + 298x \Delta S_{(T)}^0 \right\} \quad (1.6)$$

Como ΔH e ΔS não variam muito com a temperatura, pode-se dizer que a eficiência do sistema mantém uma certa constância. A curva c na Figura 1 mostra a eficiência total em função da temperatura. Nota-se que esta eficiência é sempre maior que a da máquina térmica.

4.2. Eficiência Prática

Embora a termodinâmica permita obter uma eficiência de até 83%, na prática os valores são menores. A perda no desempenho deste sistema se deve a limitações impostas pela resistência dos processos eletródicos. Esta pode ser dividida a resistências de polarização, resistência do eletrólito, do eletrodo e dos condutores.

A Figura 2 compara a eficiência prática alcançada por vários sistemas [7]. As células a combustível de ácido fosfórico é a única que se encontra hoje em fase de utilização prática [8-13] e apresentam maior eficiência em todo o intervalo de capacidade de operação. Sua eficiência é cerca de duas vezes dos sistemas convencionais. A eficiência relativa do PAFC numa operação abaixo da capacidade máxima, com relação a eficiência à capacidade máxima, é praticamente invariável com a potência (Figura 2b). Isto mostra claramente que a sua comercialização é bastante importante principalmente nos países que utilizam a queima de combustível na produção de energia elétrica. À noite em que os sistemas, que não as células à combustível, estariam operando abaixo da capacidade máxima, a eficiência é baixa causando desperdícios de fontes de energia. Neste gráfico está incluída a eficiência do reformador, reciclagem de calor e do conversor de corrente. A utilização de automóveis elétricos também está em vias de otimização [15].

5. Características Gerais

As principais características dos vários tipos de células a combustível existentes estão na tabela I [7, 14]. As SOFCs merece destaque devido a sua alta eficiência, superior a da PAFC que hoje já se encontram em fase de utilização prática.

O destaque das SOFCs é a temperatura de operação. A operação em altas temperaturas permite que a oxidação de H_2 e de CO ocorra com maiores velocidades sem a necessidade de catalisadores específicos nas fórmulações de eletrodos. Para algumas aplicações, a versatilidade da SOFC com relação ao tipo de combustíveis é uma das grandes vantagens. As SOFCs oferecem a possibilidade de operar com alta densidade de produção de energia. Os componentes são totalmente de materiais cerâmicos que, embora sejam baratos, a implementação de técnicas para processar é ainda difícil. Avanços nas técnicas de processamento são vistos como importantes passos no desenvolvimento tecnológico para comercialização desse sistema. Maiores investimentos que visem a desenvolver novos materiais e métodos de processamento são necessários nas pesquisas de suportes, na área de ciências de cerâmica.

A poluição pelas células a combustível é geralmente 10 vezes menor que nos sistemas de combustão [5]. Dois componentes, no entanto, produzem agentes poluentes: o reformador e o gaseificador de carvão. A reforma de metano, geralmente realizada a $800^{\circ}C$, necessita de um aquecedor. Isto é feito por um combustor que é responsável pela eliminação de NO_x . A utilização de um modelo mais adequado para queimadores reduziria a produção de NO_x para 5ppm. Entretanto, na reforma-interna em que o combustor se torna desnecessário, a eliminação de NO_x é reduzida para

lppm. A poluição por SO_2 é negligenciável. Em hidrocarbonetos, esta quantidade varia de 3 a 300ppm, dependendo da origem do combustível. Nos gases de carvão, a eliminação de NO_x e de SO_2 é de 1,6 e 25 ppm respectivamente.

Os três tipos de SOFCs são as planares, tubulares e monolíticas. Cada um desses tipos tem sido desenvolvido por vários países para alcançar estágios de comercialização. Os materiais utilizados para sua construção são essencialmente cerâmicos. Entretanto, o difícil manuseio desses materiais e o emprego de métodos caros e sofisticados como deposição eletroquímica a vapor (EVD), deposição química a vapor (CVD), recobrimento por pulverização, "screen printing" e "sheet casting" com substratos em movimento, etc, e a falta de materiais alternativos tem dificultado sua utilização prática.

6. Estágio Atual

O grande avanço da tecnologia de células à combustível se deu pelos incentivos governamentais tanto às instituições de pesquisa quanto às iniciativas privadas para solucionar problemas de produção de energia elétrica. Em países com poucos recursos naturais, como por exemplo Japão, essa energia é obtida pela queima de petróleo e a diferença substancial entre o consumo durante o dia e a noite causam desperdícios de fontes de energia pela necessidade de desativação parcial do sistema e posterior reativação com o aumento do consumo [8]. Esse problema é bastante comum em países industrializados onde se nota maior avanço. Cooperações binacionais de tecnologias entre companhias privadas tem sido frequentes nos últimos anos [8, 16].

No atual momento, as capacidades alcançadas pelas PAFCs e MCFCs são de 1000 kW [8, 16]. Em testes operacionais, as PAFCs tem mostrado boa estabilidade na performance por mais de 15.600 horas [8].

Nas SOFCs, a produção com capacidade de 200-300W por células tubulares, 300-500W por planares e 25-50kW por uma pilha de 50-200 células monolíticas tem mostrado resultados reprodutíveis [17]. Há previsão de construção de módulos com capacidade para 10-25kW com células tubulares ou planares e 0,5-1,0MW com células monolíticas.

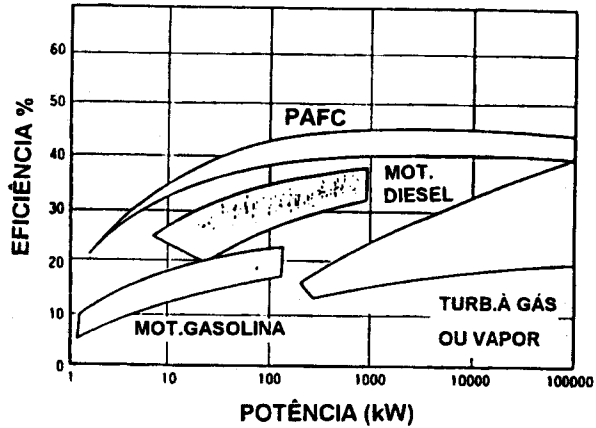
Avanços, tais como maior estabilidade (cerca de 3 a 4 vezes) e maior eficiência tem se conseguido nos últimos anos por algumas indústrias, tendo-se acumulado um total de 20000 horas em operação contínua a $45\text{-}250\text{mA}/\text{cm}^2$ [18]. Progressos maiores serão obtidos num futuro próximo através da união entre indústrias japonesas e americanas. Pretende-se desenvolver sistemas com 25kW equipados com sistema de reforma interna [11].

Na Europa, a previsão foi de 1kW por unidade, em 1992, e 2 sistemas com 20kW, em 1995. Em 1997, pretende-se conseguir uma produção de 200kW com células acopladas sistemas de cogeração [16].

7. Bibliografia

- H. Schneider, *Sci. Amer.*, 258 (1987) 78.
- Delmon, *Appl. Catal. B*, 1 (1992) 139.
- A. Laurman, em "*Carbon Dioxide and Other Green-House Gases: Climatic and Associated Impact*", R. Fantechi e A. Ghazi, Editors, pg 101, Kluwer Academic Press, Boston, MA (1989).
- R. Ismagilov e M. A. Kerzhentsev, *Catal. Rev. Sci. Engg.*, 32 (1990) 51.
- M. P. Walsh, "*Proceedings of the Grove Anniversary Fuel Cell Symposium*", *J. Power Sources*, 29 (1990) 13.
- L. Seip, B. Thorstensen e H. Wang, *J. Power Sources*, 35 (1991) 37.
- T. Kikuchi, *Nikkei Mechanical*, 9 (1990) 72.
- N. Itoh, "*Proceedings of the Grove Anniversary Fuel Cell Symposium*", *J. Power Sources*, 29 (1990) 29.
- K. Trimble e R. Woods, "*Proceedings of the Grove Anniversary Fuel Cell Symposium*", *J. Power Sources*, 29 (1990) 37.
- L. J. M. j. Blomen e M. N. Mugerva, "*Proceedings of the Grove Anniversary Fuel Cell Symposium*", *J. Power Sources*, 29 (1990) 71.
- N. Hashimoto, "*Proceedings of the Grove Anniversary Fuel Cell Symposium*", *J. Power Sources*, 29 (1990) 87.
- T. Asada e Y. Usami, "*Proceedings of the Grove Anniversary Fuel Cell Symposium*", *J. Power Sources*, 29 (1990) 97.
- a) R. Anahara, "*Proceedings of the Grove Anniversary Fuel Cell Symposium*", *J. Power Sources*, 29 (1990) 109.
- b) M. Shirogami, em "Comparison Studies of Fuel Cells", "*Historical Aspects and Status of Fuel Cells*", volume 1, pág. 25.
- R. A. Lemons, *J. Power Sources*, 29 (1990) 251.
- B. Riley, "*Proceedings of the Grove Anniversary Fuel Cell Symposium*", *J. Power Sources*, 29 (1990) 223.
- M. Rastler, "*Proceedings of the Grove Anniversary Fuel Cell Symposium*", *J. Power Sources*, 29 (1990) 47.
- J. Dollard, *J. Power Sources*, 37 (1992) 133.
- R. Zegers, "*Proceedings of the Grove Anniversary Fuel Cell Symposium*", *J. Power Sources*, 29 (1990) 133.

a)



b)

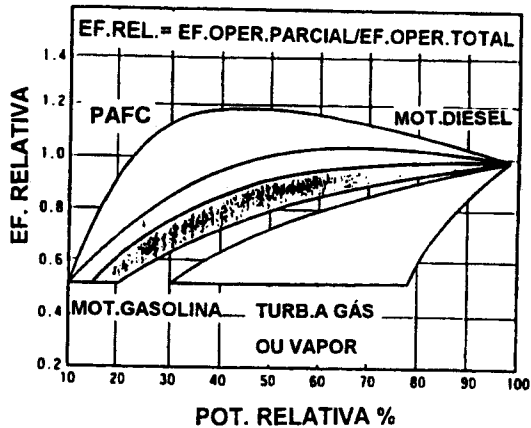


Figura 2 - Comparação da eficiência prática entre vários sistemas [7]. a) Eficiência absoluta; b) Eficiência relativa (eficiência na operação parcial/eficiência na operação total)

TABELA I - Características gerais dos anais tipos de células.

TIPOS	ALCALINA (AFC)	ELETR.POLIM. (PEMFC)	H ₃ PO ₄ (PAFC)	CARB.FUNDIDO (MCFC)	ELETR.SÓLIDO (SOFC)
ELETROLITO	KOH aquoso	membr. troca protônica (Nafion)	H ₃ PO ₄ >85%	Li ₂ CO ₃ - K ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃	ZrO ₂ 8%Y ₂ O ₃ (YSZ)
ESPÉCIE COND. suporte	OH ⁻ matriz de K ₂ TiO ₃	H ⁺	H ⁺ matriz de SiC	CO ₃ ²⁻ LiAlO ₂	O ²⁻
ELETRODOS	Ni poroso, Raney de Ni e Pt	Pt	Pt	Placa porosa de Ni	"cermet" de Ni-YSZ
TOP °C	25~100	80~100	160~220	600~700	~1000
COMBUSTÍVEL	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, C _n H _m	H ₂ , CO, C _n H _m
VETORES DE ENERGIA	H ₂ puro	Gás Nat, LPG, Metanol, Naftas	Gás Nat, LPG, Metanol, Naftas	Gás Nat, LPG, Óleo, Metanol, gás de arvão	Gás Nat, LPG, Óleo, Metanol, gás de carvão
UTIL.PRACT.	era de H ₂	década 1990	década 1990	~2000	após 2000
EFICIÊNCIA	45~60%	35~45%	35~45%	45~60%	50~60%