



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

LICENCIATURA EM QUÍMICA – FACULDADE DE CIÊNCIAS – BAURU

PÂMELA DE MELO SILVA

**A HISTÓRIA, DESENVOLVIMENTO E TRAJETÓRIA DAS CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL**

BAURU - SP

2017

PÂMELA DE MELO SILVA

**A HISTÓRIA, DESENVOLVIMENTO E TRAJETÓRIA DAS CÉLULAS
A COMBUSTÍVEL**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de
Ciências – UNESP Bauru para
obtenção do título de Licenciado
em Química, sob a orientação do
Professor Doutor Antonio Carlos
Dias Ângelo.**

BAURU - SP

2017

de Melo Silva, Pâmela.
A História, desenvolvimento e a Trajetória das
células a combustível/
Pâmela de Melo Silva, 2017
(quantidade de folhas) f. : il.
Orientador: Antonio Carlos Dias Ângelo
Monografia (Graduação)- Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2017
1. Físico - química. 2. Células a combustível.
3. Células geradoras de Energia Limpa.
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Ciências. II. Título.

DEDICATÓRIA

A Deus por me direcionar e capacitar, me ajudando sempre a seguir o caminho do amor, não me deixando abalar pelas dificuldades;

A melhor amiga, companheira e inspiração para todos meus bons passos, a pessoa que mais amo no mundo, minha mãe Angela M. A. de Melo; Ao meu pai, Virgílio Gustavo da Silva, que sempre prezou pela minha educação e sempre me direcionou para uma formação pessoal e acadêmica de qualidade;

A minha vó Maria do Socorro Melo e minha madrinha Neusa Maria Baptista que teriam muito orgulho de ver aonde cheguei e realizando esse grande sonho e sei que me acompanham agora ao lado de Deus;

Ao meu professor e orientador, Prof. Antônio Carlos, que me além de me ajudar a concluir este trabalho, é uma grande inspiração para os meus passos futuros, e quem eu tenho uma grande admiração, respeito e carinho;

Aos meus amigos que me deram suporte para aguentar as dificuldades e que estiveram presentes nos grandes momentos de dificuldade e mas também nos momentos de diversão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus, pois sem ele não teria forças para chegar até aqui. Só ele sabe o quanto aguentei, o quanto lutei, o quanto pensei em desistir e o quanto é gratificante estar aqui depois desses cinco anos. Graças a todos os caminhos que percorri e que Jesus me direcionou, hoje me percebo uma pessoa diferente, capacitada e pronta para enfrentar uma nova fase da vida;

Agradeço a minha mãe Angela Maria A. de Melo, que é o grande amor da minha vida que esteve em todos os momentos bons e ruins que passei, e que jamais me deixou, mesmo a 350km de distância estávamos em todos os momentos unidas e cada vez mais fortes. Obrigada por sempre acreditar que eu seria capaz, por sempre tentar me proporcionar o que é de melhor nessa vida, por ser compreensível em tantos momentos turbulentos e principalmente por nunca me deixar, por pior que fosse a situação ou por mais errada que eu pudesse estar. Obrigada por ser a melhor mãe do mundo e por ser esse ser humano tão especial. Você é minha grande fonte de inspiração e amor e agradeço até o final dos meus dias por ter você como minha mãe, pois com certeza Deus não poderia ter escolhido pessoa melhor para essa função, como te escolheu;

Agradeço ao meu pai, Virgílio Gustavo da Silva, que sempre quis que eu me formasse numa boa faculdade, que eu alcançasse grandes sonhos, e quem almeja e me ajuda na capacitação de grandes sonhos. Obrigada por todo suporte, principalmente financeiro, que me fez chegar tão longe;

A minha vó Maria do Socorro e minha madrinha Neusa Maria da Silva Batista de maneira mais que especial, pois sei que era o sonho delas me ver formando. Em qualquer lugar que estejam, muito obrigada por me fazerem forte, e por me darem todo apoio emocional possível até seus últimos dias. Obrigada por terem feito parte da minha trajetória de vida, e um dia vamos nos reencontrar novamente, para então ficarmos juntas para sempre;

A minha família de uma forma geral, que sempre me proporcionaram momentos de felicidade e amor, e que sempre me apoiaram em estar distante para um bem maior que estaria por vir;

Ao Prof. Antonio Carlos, AC, que é uma grande pessoa e um grande profissional, a quem admiro muito e tenho como grande inspiração, tanto como químico, tanto para um professor, tanto para pesquisador. Ele que me fez acreditar novamente no meu potencial e me deu uma chance de conhecer novos

caminhos que eu nunca havia imaginado, na minha vida profissional e acadêmica. Obrigada professor por fazer brotar em mim novamente o amor pela química, a vontade de continuar seguindo por esse caminho da ciência e por sua uma pessoa que enxerga apenas com os próprios olhos, que não se deixa levar pelo que ninguém fala, só pelo que seus próprios olhos vêem. Sinto-me honrada de ter estado no seu laboratório nesses últimos 6 meses de graduação e só agradeço pelo incentivo, pela força, pela inspiração e pela alegria que o senhor me forneceu nesses 6 meses trabalhando juntos;

Ao Prof. Alexandre Legendre que me sempre foi um grande amigo e companheiro de jornada, que sempre tinha alguma brincadeira ou alguma conversa séria para me ajudar sempre a evoluir e crescer. Obrigada por me dar as primeiras oportunidades e por sempre ter um sorriso amigo quando as coisas não iam lá tão bem;

A Profa. Silvia que é minha grande inspiração como professora, sendo uma excelente profissional e uma professora que aprendi muito durante toda minha formação, na qual me espelho pela ética, competência e todo amor pela profissão; Obrigada por me passar valores tão importantes e por me dar as primeiras oportunidades juntamente com o Alexandre. O projeto PIBID mudou meus rumos na graduação e na minha vida profissional e acadêmica e me fez muito mais feliz e competente para seguir meu caminho. Obrigada pelo apoio e confiança;

Aos amigos antigos que nunca me abandonaram. Mesmo com tanta distância, com tanta saudade vocês sempre arranjavam um jeito de estar mais perto de mim, em especial Camila Ribeiro, Catia Mazei Sturari, Gabriel Vianna, ao meu primo e amigo Jackson da Silva Falcão e ao Raphael Melo. Amo vocês incondicionalmente e sei que não seria possível chegar até aqui sem essa energia boa e carinho de vocês;

Aos amigos que fiz aqui, a quem devo todo meu amor e carinho, por serem membros de uma nova família que aqui dentre eles: Amanda Cosmo, João Henrique Pelissari, Juliana Nobrega, Cristofer de Matos, dentre outros que foram tão significantes;

De forma muito especial, agradeço em conhecer a quem foi a melhor amiga durante esses 5 anos, estando comigo em momentos de felicidade e também em muitos momentos de dificuldade, que me ajudou a ir tão longe, que

sempre teve paciência e muito amor por mim: Beatriz Fernanda Fenicio Germano. Obrigada por ser essa grande amiga e parceira para todos os momentos, porque como diz a música “(...) Não só sabe suas loucurasmas vive elas com você!” Obrigada por viver todas as loucuras comigo. Espero muito que estejamos juntas para sempre, daqui pra frente;

Agradeço a banca, Prof. Aroldo e Prof. Kleper, que tiveram a disposição de ler meu trabalho em um curto prazo de tempo e que também me ajudaram numa formação de qualidade durante esse período de formação;

Por fim, agradeço a todos que me ajudaram de maneira direta ou indireta a estar realizando esse sonho, e sou grata por toda luz e energias boas que me passaram e me fizeram chegar até aqui.

Pâmela de Melo Silva

*"Não sou obrigado a vencer, mas tenho o
dever de ser verdadeiro. Não sou
obrigado a ter sucesso, mas tenho o
dever de corresponder à luz que tenho."*

(Abraham Lincoln)

DE MELO SILVA, Pâmela. **A história, desenvolvimento e trajetória das células a combustível**. 2017, **quantidade de folhas** f. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciências, UNESP – Bauru, para obtenção do título de Licenciado em Química. Bauru, 2017.

RESUMO

O presente trabalho discute primeiramente como surgiu o conceito de eletroquímica, pois este é o conceito inicial para poder se entender e desenvolver o assunto células a combustível.

Com os conceitos básicos da eletroquímica, pode-se compreender melhor a trajetória que as células a combustível percorreu desde do começo, onde está discutido as primeiras descobertas relacionadas a estas células, bem como as primeiras que surgiram, detalhando a descoberta, o pesquisador e sua importância para o desenvolvimento e surgimento das seguintes células que viria a aparecer.

Este trabalho parte da descoberta desse novo conhecimento e segue até as descobertas mais recentes, destacando em um capítulo específico, as principais utilizações das células a combustível em benefício ao ser humano, fazendo com que haja uma ampliação de descobertas justamente por causa do avanço desse tipo de célula.

No capítulo final, é discutido as perspectivas das células a combustível para os próximos anos, discutindo o modo como podemos avançar nas pesquisas. É discutido também, se vale a pena investir tanto tempo, dinheiro e se é válido buscar maiores ou novos patrocinadores para descobrir ou ampliar os conhecimentos das células que temos conhecimento até os dias atuais.

Palavras-chave: Células a combustível. Eletroquímica. Físico-Química.

DE MELO SILVA, Pâmela. **The history, development and trajectory of fuel cells**. 2017, **quantidade de folhas**. Course completion assignment presented to the Faculty of Science, FC UNESP – Bauru, in order to obtain the Licentiate degree in Chemistry. Bauru, 2017.

ABSTRACT

The present work first discusses how the concept of electrochemistry came about, since this is the initial concept to be able to understand and develop the subject of fuel cells.

With the basic concepts of electrochemistry, one can better understand the trajectory that the fuel cells have traversed since the beginning, where the first discoveries related to these cells are discussed, as well as the first ones that emerged, detailing the discovery, the researcher and its Importance for the development and emergence of the following cells that would appear.

This work is based on the discovery of this new knowledge and goes on to the most recent discoveries, highlighting in a specific chapter the main uses of fuel cells for the benefit of the human being, causing an increase of discoveries precisely because of the advance of this type Of cell.

In the final chapter, the perspectives of fuel cells are discussed for the next few years, discussing how we can advance the research. It is also discussed whether it is worth investing so much time, money, and whether it is worth pursuing larger or new sponsors to discover or extend the knowledge of the cells we have known to this day.

Keywords: Fuel cells. Electrochemistry. Physicochemical.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Figura representativa do esquema de funcionamento da célula a combustível, de uma maneira geral.....	26
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sequência de invenções sobre as células a combustível no século 19.....	22-23
Tabela 2 - Células a combustível que operam em baixa temperatura, sendo a temperatura mínima de 10°C e a temperatura máxima de 80°C.....	42
Tabela 3 - Células a combustíveis que operam em temperatura intermediária, sendo de 120° a 200°C.....	42
Tabela 4 - Células a combustíveis que operam em temperaturas altas, que vão de 650°C a 1000°C.....	43

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – PREFÁCIO	14
CAPÍTULO 2 - DEFINIÇÃO DO CONCEITO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	16
CAPÍTULO 3 – A EVOLUÇÃO DOS MODELOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS	21
CAPÍTULO 4 – O CONTÍNUO AVANÇO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS	30
CAPÍTULO 5 - APLICAÇÕES INICIAIS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS	36
CAPÍTULO 6 – OS ATUAIS MODELOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS.....	41
CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS PARA AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS PARA O FUTURO	49

CAPÍTULO 1 – PREFÁCIO

Em quase trinta anos de vida acadêmica nunca havia tido a vontade de escrever em um trabalho de aluno, como o faço neste prefácio. Também, a despeito de centenas de alunos que tive até hoje, muitos deles que se tornaram amigos pessoais e tiveram uma relação de proximidade comigo bastante forte, nunca senti o desejo de escrever sobre um aluno como o faço para a Pâmela de Melo.

Pâmela de Melo, ou Pamers, como muitos a conhecem e como vou tratá-la de agora em diante, foi uma aluna como tantas outras que se pode encontrar em qualquer curso universitário, com todas as suas qualidades e peculiaridades de um aluno universitário. Contudo, Pamers apresentava uma característica que a distinguia da maioria: Pamers não abria mão de sua forma de ser, de seus valores! Pamers nunca foi uma aluna de “assumir um papel” de estudante padrão, visto que não a era; nunca se aproximou de colegas ou professores para, numa relação simbiótica, obter vantagens no seu curso; nunca assumiu posições políticas para se mostrar “integrada” sendo que não era isso que a satisfazia; nunca fez propaganda de seus feitos no sentido de ostentar perante a comunidade que participava. Pamers queria descobrir seu curso de Química, queria aprender como qualquer outra estudante, queria se deliciar com cada aprendizado como outros fazem, mas...nunca cogitou em alterar suas convicções pessoais. Não era uma troca, nunca foi uma venda.

No meio acadêmico, comportamentos assim acarretam consequências. E o meio acadêmico é pródigo em atribuir rótulos a tudo e a todos, mas principalmente àqueles que não estão dispostos a participar do modo hipócrita de se conviver que ele, implicitamente, adota. Muitos “nãos” deve ter ouvido, de mim inclusive já ouviu. Contudo, me incomodou a falta de oportunidades para ela. Foi assim que, incomum de minha parte, resolvi convidar Pamers a participar do meu Grupo de Pesquisas e conviver mais proximamente comigo. Queria, de alguma forma, contribuir para a formação dessa aluna. Queria tentar acrescentar algo à sua formação acadêmica e, talvez, à sua personalidade. Mal sabia que o maior beneficiado seria eu mesmo. A partir daí, acordarmos para a execução deste Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), foi uma consequência simples e direta.

Durante todo esse período de convivência, descobri uma Pamersdedicada,

ávida por conhecimento, leal, amiga e solícita com os colegas, assídua e responsável. E mantendo, orgulhosamente, suas convicções pessoais, como sempre. Não tenho certeza que ela tenha adquirido algo de bom durante esse curto período de convivência/orientação mas, certamente, EU fui um ganhador neste período. Me aprimorei muito, me tornei um melhor químico (eletroquímico), um melhor educador, um melhor orientador e, mais do que tudo, um ser humano muito melhor. Esta modificação própria que ocorreu neste período vou, orgulhosamente, carregar como herança dessa nossa relação.

Neste Trabalho de Conclusão de Curso, a aluna Pâmela de Melo, preenche uma importante lacuna na literatura científica nacional. Ele descreve, numa perspectiva histórica, o desenvolvimento das Células a Combustível no cenário mundial. São abordados os conceitos iniciais que fundamentaram a “criação” das células, os modelos/protótipos iniciais, o desenvolvimento das diferentes classificações das células e principais aplicações. Para finalizar, a quatro mãos, ousamos propor as perspectivas para as células a combustível para os próximos tempos. Nosso objetivo é que o texto sirva para que outros estudantes ou profissionais estejam mais próximos da história deste notável dispositivo eletroquímico.

Este é o seu TCC, Pamers. Guarde-o com carinho e orgulho como o trabalho que VOCÊ produziu, como um exemplo de que, independente do que outros pensem de nós, o importante é o que nós pensamos de nós mesmos. Somos e seremos sempre aquilo que nós queremos e não o que outros querem. Um trabalho que foi produzido numa etapa da sua vida que será marcante, mas que será apenas mais uma, nunca a mais importante. Siga sendo sempre esse ser humano ímpar, único, peculiar. E que outros tantos estudantes tentem aprender com este exemplo, mesmo não o tendo na prática.

Antonio Carlos Dias Ângelo (AC)

CAPÍTULO 2 - DEFINIÇÃO DO CONCEITO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A base para se entender o conceito de células a combustível refere-se a uma matéria na área da química conhecida como eletroquímica.

A eletroquímica é um ramo estudado pela química, inserido na subdivisão da físico-química, que tem o objetivo de explicar como uma célula pode vir a transformar energia química armazenada em energia elétrica, podendo ser útil e utilizada para diversos fins.

A eletroquímica começou a ser estudada e compreendida em meados de 1791, por Luigi Galvani ao estudar uma rã. Galvani observou que a perna da rã quando estava dissecada, produzia algum tipo de estímulo, quando havia alguma máquina elétrica em uso próximo a rã e quando esta era tocada com algum material metálico, neste caso, por exemplo, fora tocado com um bisturi, o animal se contraía de maneira muito forte. Através de diversos testes e experimentos realizados com as rãs dissecadas, ele descobriu que o fenômeno que estava ocorrendo era de natureza elétrica, pois o fato só acontecia quando se tinha algum aparelho que produzia certa descarga elétrica e estava próximo do animal que necessariamente deveria estar em contato com algum condutor de energia elétrica interligado no músculo do mesmo. Em suma, Galvani concluiu que a rã ou estava produzindo algum tipo de eletricidade ou algum tipo de fluido nervoso que se assemelhava muito à eletricidade, e que essa eletricidade se intensificava quando se utilizava dois metais diferentes (MARTINS,1999).

Após estas primeiras descobertas de Galvani, Alessandro Volta, que viveu entre 1745 e 1827, continuou as pesquisas nesta área refazendo os experimentos de Galvani, modificando algumas etapas e atentando-se em alguns detalhes, como o fato de que a intensidade desse estímulo aumentava com diferentes materiais. Com suas experiências e observações, Volta concluiu que o par de diferentes metais era o verdadeiro condutor de eletricidade e isso o motivou para contar à sociedade científica de Londres que, ao se colocar uma membrana em contato com uma lâmina feita de Prata e outra lâmina feita de Zinco, ficando as duas em lados opostos e mergulhadas em uma solução aquosa de água com sal. Com este sistema montado, era possível observar a transformação da energia química em energia elétrica (MARTINS,1999; SRINIVASAN, 2006).

A eletroquímica estuda a relação que existe entre as reações químicas que envolvem a transferência de elétrons que se transformam em corrente elétrica. Com esse tipo de reação, consegue-se gerar uma corrente elétrica, como dito anteriormente, a qual pode ser definida pelo fluxo ordenado de elétrons que geram cargas elétricas (PERUZZO E CANTO, 2006).

Este tipo de reação encaixa-se nos conceitos de reações de oxirredução, que ocorrem de forma espontânea ou não. Isto quer dizer que há reações que não precisam de energia para ocorrer, pois assim que determinados elementos são combinados com outros, há uma reação que pode acontecer de forma natural, a qual é denominada reação espontânea. Ou pode acontecer de forma não espontânea, sendo necessário aplicar uma energia para esta reação acontecer. Esses tipos de sistema são chamados de pilhas para reações espontâneas ou eletrólise para reações que ocorrem de forma não espontânea (ANTUNES, 2013).

A descoberta da eletroquímica abriu portas para novos conhecimentos e permitiu a ampliação dos estudos na área. O processo reverso, isto é, a forma não espontânea de transformar energia química em energia elétrica, foi estudada e investigada inicialmente por Nicholson e Carlisle, os quais fizeram experimentos que mostravam a conexão que poderia existir entre duas lâminas de Platina (Pt) imersas em uma solução ácida previamente diluída. Esse sistema formava uma bateria envolvida com bolhas de hidrogênio (H) e oxigênio (O) em cada um dos dois eletrodos, transformando a energia elétrica em energia química, capaz de ser armazenada para uso futuro (SRINIVASAN, 2006).

Ainda de acordo com o que foi escrito na obra de Srinivasan (2006), outro grande pesquisador que descobriu fatos de extrema importância para a eletroquímica foi Michael Faraday. Faraday iniciou suas pesquisas no campo da eletroquímica em 1892 e propôs duas leis quantitativas que referia-se ao processo não espontâneo de geração de energia, chamado e conhecido em tempos futuros como eletrólise. A primeira lei de Faraday enunciou que a quantidade de decomposição química que os elementos dos reagentes envolvidos sofriam, era proporcional à quantidade de eletricidade que o sistema gerava. A segunda lei diz que a quantidade de diferentes substâncias depositadas ou dissolvidas pelos reagentes, gerada a partir da reação envolvida, em relação à mesma quantidade de energia elétrica seria proporcional ao peso das substâncias

ou, ao menos, equivalente. O que Faraday exemplificou com suas leis, é que o fluxo de elétrons que continha no sistema de circuito externo, está ligado diretamente ao fluxo observado nas espécies que são carregadas no eletrólito. Os íons vão inicialmente em sua forma positiva, isto é, vão em forma de cátions e seguem seu fluxo até o cátodo. Na sua forma negativa, os íons são conhecidos como ânions.

De acordo com o que é apresentado por Gottesfeld (2003), quando se fala de células a combustível, refere-se a uma energia elétrica que é gerada de forma a não agredir o ambiente, sendo considerada assim uma energia “limpa” e de grande eficiência. É considerada como um dispositivo eletroquímico, no qual ocorre a conversão de energia química em energia elétrica, conhecido na química como pilha ou célula eletroquímica, sendo muito atrativa por dois motivos principais: por gerar energia de forma a não agredir o ambiente, e por ser de alta eficiência, principalmente se comparado com os métodos tradicionais de geração de energia atual.

Ainda usando como referencial as palavras escritas por Gottesfeld (2003), em um nível teórico, a eficiência desse tipo de célula pode chegar a 80%, sendo assim considerada, uma conversão feita por um dispositivo à base de hidrogênio (H) ou metanol (CH₃OH), operando em uma temperatura na faixa de 30°C a 100°C. Porém, na prática, essa porcentagem é menor e pode ocorrer uma variação nos valores quando se refere à eficiência. De acordo com a célula, há uma variação que oscila numa margem de 35% a 70% de eficiência dependendo do tipo da célula a combustível que está sendo empregada. Os motores térmicos (motores que são usados para a geração de energia como se conhece atualmente e que não apresentam uma preocupação direta com o meio ambiente) apresentam uma eficiência que oscila na faixa de aproximadamente de 30% a 50%, considerando motores de grande porte que contam com uma turbina a gás e opera apenas em temperatura ambiente. Com isso, observa-se que a célula a combustível possui uma melhor eficiência quando comparada com um motor térmico. Uma célula a combustível, porém, não tem limitação de tamanho e nem na temperatura em que pode operar. Levando em consideração o rendimento, a eficiência, o tamanho, a possibilidade de operar em diferentes temperaturas e aspectos de suma importância como a portabilidade, às células a combustível tornam-se muito mais atrativas como uma nova fonte de energia visando também

a situação e problemas que podem gerar ao meio ambiente.

Gottesfeld (2013) defende ainda que as células a combustível vieram com a expectativa de transformar a maneira de gerar energia elétrica, fazendo com que esta conversão seja de forma a não agredir o meio ambiente. Há uma grande preocupação dos estudiosos em relação ao meio ambiente, pois, sabe-se que há uma grande emissão de gases que podem vir afetar a população mundial pelos próximos períodos, gerando um grande desequilíbrio no ambiente, podendo ocorrer diversas catástrofes ambientais como o efeito estufa de forma acelerada e desestruturada, aquecimento global, derretimento de geleiras, etc.

Para minimizar os efeitos contrários do meio ambiente para a população, é necessário se ter atitudes novas, para que se possa ter alguma chance de mudança no futuro. Para isso, as células a combustível chegam como uma alternativa para minimizar os impactos causados pela poluição no ambiente, segundo a descrição usada por Gottesfeld (2003). As células a combustível tendem a minimizar os gases que são nocivos à saúde da população, que podem vir a gerar problemas respiratórios, como os óxidos de nitrogênio (de fórmula geral NO_x), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2). Os óxidos de nitrogênio e o monóxido de carbono representam juntos os gases que têm maior liberação no ambiente, sendo estes emitidos por motores de combustão interna, como exemplo pode-se observar os motores dos mais diversos tipos de veículos, podendo ser estes transportes de alimentos ou passageiros. Para este tipo de motor, já existem células a combustível disponíveis, que operam em uma temperatura muito mais baixa do que se comparada com a de motores tradicionais.

Há também a possibilidade de fazer com que a emissão desses gases seja zerada, pois o hidrogênio pode ser uma alternativa para uma célula a combustível do tipo eletrólito polímero (PEFC – PolymerElectrolyteFuelCells), considerando que o vapor d'água será o único produto produzido numa célula com esse tipo de reação. A emissão de gases como o dióxido de carbono, pode ser reduzida fazendo com que seja mais eficiente na combustão que ocorre no interior do motor dos veículos automotivos, fazendo com que haja reações eletroquímicas de maior rendimento. Essa redução pode ocorrer em até 50% a cada quilômetro rodado por estes veículos, considerando a troca dos motores convencionais para as células a combustível(GOTTESFELD, 2003).

Foi na década de 1980, que se iniciaram as pesquisas e investimentos nesse tipo de alternativa para geração de energia, não só para projetos como o Apollo da NASA (vide capítulo 5), mas também para utilização terrestre dessa nova tecnologia desenvolvida. Graças a uma forte expectativa de um pequeno número de engenheiros e cientistas da empresa R&D, que acreditava que um polímero poderia se transformar em um eletrólito e assim fornecer energia de forma sustentável em vista do meio ambiente, iniciou-se os estudos e descobertas de aplicações industriais para as células a combustível(GOTTESFELD, 2003).

Ainda segundo Gottesfeld (2003), foi entre a década de 80 a 90, mais especificamente entre os anos entre 1985 a 1995 , que houve um grande avanço nos estudos nesta área de produção e utilização das células a combustível, e assim, conseqüentemente, descobriu-se várias técnicas para o aperfeiçoamento desta tecnologia. Neste período, está incluso o desenvolvimento de diversos tipos de células, como PEFC, umas das células a combustível mais usadas até hoje e que foram de suma importância para o avanço dos estudos e pesquisas iniciados nesta área, como se pode observar através de uma explicação mais abrangente deste tipo de célula no capítulo 5.

Apesar de ser uma tecnologia vantajosa em vários sentidos, as células a combustível apresentam uma grande desvantagem, o que faz com que estas ainda não sejam tão interessantes para serem reproduzidas a nível mundial: custo competitivo. Essa desvantagem se aplica para vários tipos de células a combustível desenvolvidas. Mas a grande dúvida que ainda permanece é até que ponto é vantajoso continuar os estudos nesta área. A melhor resposta para este questionamento será abordado e comentado no capítulo 7.

CAPÍTULO 3 – A EVOLUÇÃO DOS MODELOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS

Os primeiros modelos de células a combustível foram desenvolvidos em meados do século 19. Porém, nesta época, não se sabia muito sobre a eletroquímica e nem havia tecnologia suficiente para produzir células a combustível com padrões consideráveis de eficiência energética, de forma que esta demorou alguns anos para avançar. Foi a partir do século 20 que se obteve uma tecnologia necessária para desenvolvê-la de forma mais efetiva e da maneira que se conhece hoje. (SRINIVASAN, 2006)

A primeira empresa a desenvolver e a estudar a fundo as células a combustível foi a R&D. Esta empresa visava uma forma mais limpa de geração de energia e investiu em pesquisas e tecnologia para tornar isso possível. A partir do século 20 foi possível enxergar diversos avanços nessa área, trazendo os modelos de antigamente com novas tecnologias, criando assim, células mais eficientes. Nesta época, o avanço das células a combustível deu-se de forma tão forte, que houve um grande número de livros e artigos a respeito desse assunto (SRINIVASAN, 2006).

Para se montar uma linha cronológica a respeito da evolução das células a combustível, pode-se destacar a tabela abaixo com alguns importantes acontecimentos da época, focando apenas no século 19 e observando o ano em que os avanços ocorreram. Essa tabela apresenta a evolução das células a combustível, desde sua primeira invenção. São destacados na tabela os seis primeiros tipos de células a combustível inventadas, e todas são de épocas próximas, como pode-se observar através dos anos que estão em destaque na primeira coluna. Os fatos seguintes são referentes apenas às células inventadas no século 19, isto é, as primeiras células a combustível estudadas e descobertas (SRINIVASAN, 2006).

Tabela 1 – Sequência de invenções sobre as células a combustível no século 19.

Ano	Inventor (res)	Invenção	Comentários
1839	W. R. Grove	Célula a combustível com eletrodos feitos de platina e eletrólitos de ácido sulfúrico. Quatro células interligadas por um sistema em série e potência DC, que é utilizada para se eletrolisar a água.	Grove já tinha notado que havia uma necessidade de contato trifásico entre os elementos, para que estes se interagissem mais, utilizados para este tipo de produção.
1889	L. Moud e C. Langer	A área das células tinham o tamanho de 700 cm ² , utilizando um eletrodo folhado com platina e outro com platina preta. Foi uma grande descoberta na época. O sistema contava também com o ácido sulfúrico como substância que emergia o eletrodo. Ex.: Amianto	A densidade no sistema varia de 2,5-3,5 mA/cm ² , o que fazia da célula, 50% mais eficiente do que se tinha anteriormente.
1894	W. Ostwald	Ostwald deu um grande avanço no campo de eletroquímica para a época. A energia elétrica produzida agora era de alta eficiência, onde destacava-se a frase popularmente conhecida: “Sem fumaça, sem fuligem e sem fogo”.	Primeiro estudo e comprovação da superioridade que as células a combustível apresentam em relação aos motores térmicos foi através da células apresentadas por Ostwald, que combinou elementos da eletroquímica para o avanço tecnológico das células a combustível.

1877	A.C. Becquerel e A.E. Becquerel	Neste ano, fora inventado o bastão de carbono como combustível em eletrólito de nitrato fundido, juntamente com um recipiente de Platina que servia como contra-eletrodo.	Primeira utilização direta do carbono como combustível para a geração de energia. Grande descoberta para a época que ajudou em vários avanços futuros
1896	J.J. Jacques	Invenção de uma célula a combustível agora utilizando o carvão como combustível principal da célula. O eletrólito é fundido de potássio ou de hidróxido de sódio. O cátodo é feito de ferro neste tipo de célula. A célula a combustível de maior eficiência construída até então, com potência de 1,5 kW.	A densidade desse sistema é de 100 mA/cm ² a 1V
1897	W. Nernst	Nernst inventou uma lâmpada usando um ânion de temperatura elevada que conduzia ZrO ₂ sólido, com 15% de Y ₂ O ₃ . Esta célula fora quem trouxe esse princípio das construções de células do tipo redox.	O mesmo eletrólito utilizado nesta época ainda é utilizado nas células do tipo SOFC, que são conhecidas e famosas até os atuais.

Observando cada um dos eventos marcos destacados na tabela 1, pode-se enunciar alguns aspectos relevantes de cada uma das invenções acima citadas, segundo Srinivasan, 2006:

As células do tipo eletroquímica, muito semelhantes às células voltaicas, foram descobertas em 1839 por William Grove. Grove é o pioneiro das células a combustível, e foi ele quem inseriu o conceito inicial das células a combustível e os estudos relacionados à área de geração de energia elétrica de forma a não agredir o ambiente. Com todos seus estudos e pesquisas, Grove conseguiu

demonstrar que quando se tem um produto na água que está eletrolisada, isto é, com íons livres, como por exemplo, nas células a combustível, que conta com a presença do hidrogênio como cátion (H^+) e com a presença do oxigênio como ânion (O^-), sendo então introduzidos dois eletrodos de determinado material. No caso da pesquisa de Grove, ele utilizou-se de eletrodos de platina (Pt), que foram separadas em células individuais e que posteriormente foram conectadas em série, gerando então um fluxo de elétrons livres, isto é, corrente elétrica (SRINIVASAN, 2006; SANDSTEDE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

Seu projeto consistia em células a combustível feitas de eletrodos esponjosos de platina e utilizando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como fonte de combustível para alimentar o sistema. Inicialmente utilizava-se um eletrólito do tipo ácido, sendo necessário um ácido forte, e neste caso, o melhor ácido foi o sulfúrico. Grove já havia notado a necessidade de uma interação trifásica entre os componentes dessa célula. Este tipo de reação é espontânea, sendo considerada uma pilha, onde a água é eletrolisada, o que gera a célula a combustível, que é equivalente à combustão química do cátion hidrogênio e assim tendo como produto final a água. Entretanto, seu grande e espetacular diferencial foi a produção de corrente elétrica, gerando então uma fonte de energia limpa (SRINIVASAN, 2006 ; LARMINIE; DICKS, 2003).

Segundo o que foi descrito por Larminie e Dicks (2003), neste modelo de célula apresentada por Grove tem-se a desvantagem das intensidades de energias formadas. A energia gerada neste processo é de pouca intensidade, sendo correntes elétricas de baixo potencial, isso acontece por alguns principais motivos destacados a seguir:

a. A superfície de contato entre os elementos químicos, sendo estes o gás gerado, o eletrodo e o eletrólito são bem pequenas. A superfície de contato que ocorre neste caso é basicamente entre o eletrodo que emerge sobre o eletrólito.

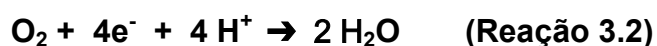
b. A distância que há também sobre os eletrodos atrapalha e faz com que a corrente elétrica não tenha tanta intensidade, pois o eletrólito irá resistir ao fluxo de corrente elétrica que sobre ele passará.

Porém, ainda levando em consideração o que foi descrito por Larminie; Dicks (2003), para que este problema seja minimizado, a alternativa é construir uma forma planar com uma camada extremamente fina de eletrólito. A estrutura

do eletrodo é porosa, e agora levará em consideração as reações separadas, isto é, as reações que ocorrem em cada um dos eletrodos, pois é daí que vem a corrente elétrica que será gerada para o sistema. Nesta célula de Grove, para que se entenda o princípio básico de funcionamento, pode-se pensar no ânodo de uma pilha geradora de energia comum qualquer, onde o eletrólito é um ácido. Com a presença do hidrogênio há o processo conhecido como ionização, que é a liberação de elétrons e a transformação da molécula em íon carregados, neste caso, íons H^+ , que representam os prótons. Pode-se observar este acontecimento, na reação 3.1 mostrada abaixo. Essa representação química demonstra uma reação simples de geração de energia:



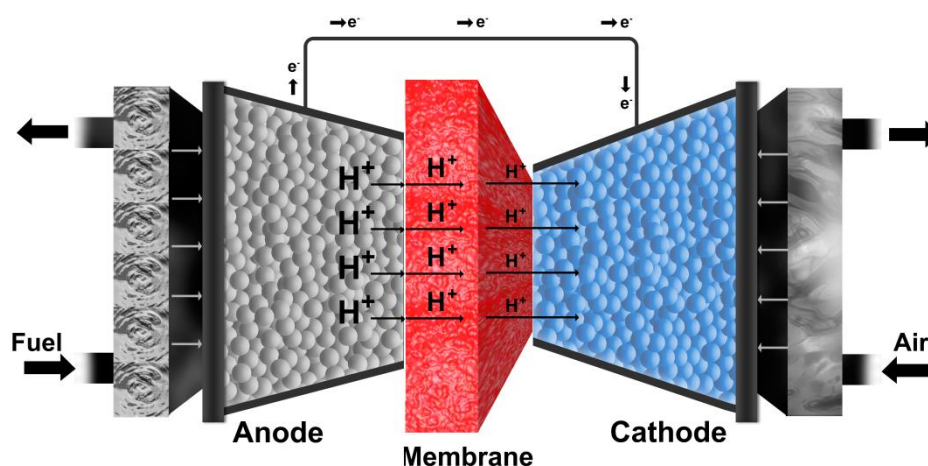
No cátodo, o oxigênio irá reagir com os elétrons que vem do eletrodo, e também reagirá com os íons H^+ que estão presentes no eletrólito, formando a água, como pode-se observar na reação 3.2, a seguir:



É necessário que as duas reações vistas ocorram de forma contínua, para que sempre haja um fluxo de elétrons livres. Os elétrons que são produzidos no ânodo devem passar através de um circuito elétrico para o cátodo, e assim essa corrente não irá cessar e será contínua. Para que isso ocorra, é necessário uma solução ácida ou polímeros, com o objetivo que haja um fluxo de íons livres de H^+ . Esses tipos de materiais são chamados de membranas de troca de prótons, pois o H^+ será o próton (LARMINIE; DICKS, 2003 ; SRINIVASAN, 2006).

Para entender melhor como ocorre a reação na célula a combustível, observamos a imagem abaixo que exemplifica na forma de uma figura, o que ocorre com os prótons H^+ e a direção que os elétrons seguem em torno da célula, observando também a entrada e a saída do ar.

Figura 1 – Figura representativa do esquema de funcionamento da célula a combustível, de uma maneira geral.



Fonte: Autor. Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo – 2017.

Sandstede; Cairns; Bagotsky; Wiesener, (2003), descrevem com detalhes os cientistas LudwingMoud e Charles Langer, ou simplesmente Moud e Langer, na parte 4: “FuelCellprinciples, systems andapplications”, capítulo 12: “Historyoflowtemperaturefuelcells”. Esses dois homens desenvolveram juntos, em 1889, um grande caminho para a tecnologia de células a combustível. Moud e Langer comprovaram que deveria haver um aumento na superfície do eletrodo, para que houvesse um contato trifásico, como já era imaginado por Grove. O eletrodo utilizado no sistema era poroso e o eletrólito ácido, porém agora era diferente do ácido sulfúrico. Começava-se a utilizar o ácido fosfórico, por exemplo. Com isso, tinham-se células a combustível de membrana, onde ocorria a troca de prótons tornando a célula um pouco mais eficiente. Os dois juntos, também introduziram ao sistema, uma matriz que emergia sobre o eletrólito, evitando a inundação dos eletrodos. O aumento das escalas das células utilizando a platina, também gerou um grande avanço para os estudos realizados, já que se trata de metais nobres com alto poder de condução de energia. Se o ácido sulfúrico fosse

adicionado ao sistema, a densidade da corrente aumentaria 50% a mais do que o comum. Esse tipo de célula operava com o hidrogênio e oxigênio a 0,73V e uma densidade de corrente acima de $6,5 \text{ mA.cm}^{-1}$. O formato das células a combustível como se conhece hoje, veio das células produzidas por Moud e Langer, pois elas que deram o princípio para células a combustível de ácido fosfórico (PAFCs). Obviamente a modernidade mudou muito os avanços dessas células, e com mais tecnologia, foi possível produzir células evidentemente melhores. Porém, a base e a ideia utilizada veio do princípio das células do Moud e Langer. Verificaram também o atual problema de produção das células a combustível: o envenenamento das células pela presença de monóxido de carbono (CO), além de serem os responsáveis por introduzir o nome a estas células, chamadas então na época de “pilhas de combustível”.

Ostwald, em 1894, deu um novo impulso aos estudos das células a combustível. Ostwald na época era um renomado professor de físico-química em Leipzig (cidade na Alemanha) e era reconhecido por ser especialista em eletroquímica. Nasceu em 2 de setembro de 1853 e faleceu em 14 de abril de 1932. Durante sua vida, fundou um dos mais importantes centros de estudos sobre as células a combustível e foi coordenador de pesquisas importantíssimas para o avanço da eletroquímica. Após seu falecimento, sua casa que antes servia para sua pesquisa, virou uma grande biblioteca e laboratório, utilizada para estudos e conferências e tendo como exposição principal os trabalhos de Ostwald a respeito da ciência e da filosofia. Em uma das suas principais descobertas que ajudaram na evolução das células a combustível, foi o grande destaque destas em relação às máquinas a vapor, que eram utilizadas em grande escala na época. Na sua palestra sobre este tema, falou a seguinte frase marcante:

(...) não há fumaça, não há fuligem, nem vapor, nem máquina a vapor, nem fogo, porque o fogo só é necessário para alguns processos, sendo que estes não podem ser realizados por meio de eletricidade e a tendência é diminuir dia após dia (SANDSTEDT; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003, pg.162).

Esta frase refere-se à ineficiência de geração de energia das máquinas a

vapor, e como estas geram pouca energia, apesar da quantidade de combustível e energia de ativação para que se para inicie o processo. Apresentou então questões ineficientes e que deveriam ser substituídas por alternativas que gerassem mais energia com um custo menor de combustível, para que possam ser efetivas na geração de energia para o futuro (SANDSTEDE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

Em 1896, Jacques foi o primeiro cientista da área a se preocupar com o design utilizado nas células a combustível. A construção da AFC powerplant de 1,5 kW prova esse fato. Ele usava células enormes, que tinham como um objetivo, alimentar de energia um navio. Este projeto foi chamado de “Harper’s Magazine”, e será comentado com um pouco mais de detalhes no capítulo seguinte. Era a primeira vez que se conseguia produzir células a combustível com elevada escala de quilowatts. Jacques era um eletricitista da empresa Bell Telephone Company em Boston, e seu artigo sobre este grande projeto de células a combustível utilizadas para alimentar navios foi intitulado “Electricity Direct from Coal”, que quer dizer, eletricidade direta pelo carvão. Porém houve formação de inesperados elementos, o que fez a célula fracassar em sua operação (SANDSTEDE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

Em 1897, os fenômenos de redox foram estudados por Walter Nernst, que foi um dos alunos de Ostwald. Nernst defendia a tese que os potenciais contidos nos eletrodos de íons também podiam ser de grande serventia para os avanços nos estudos de células a combustível. Em 1906, tornou-se um renomado professor na Universidade de Berlim, e ficou conhecido principalmente pela equação para o potencial do equilíbrio químico em soluções iônicas. Essa equação é utilizada até hoje e ainda leva seu nome. Nernst estudou também que a termodinâmica poderia melhorar a cinética da reação e poderia mudar, conforme a necessidade da reação, a velocidade com que esta ocorre e de acordo com o que for de interesse, podendo ter uma reação mais rápida ou uma reação que ocorra de forma mais lenta (SANDSTEDE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

Além destes grandes feitos, Nernst se destacou também ao descobrir que o íon oxigênio possui certa condutividade, se combinado com outros elementos na forma de óxidos e em altas temperaturas. Essa descoberta foi importante para os avanços das células a combustível do processo redox. Foi com esses estudos

que se pode ter a base principal das hoje conhecidas como SOFC (células a combustíveis de óxido sólido). Em 1913, teve o apoio da grande companhia VARTA para desenvolver e construir novas atividades para esse novo tipo de célula a combustível. Ele usou elementos como o Tálcio, o Titânio e o Cério, porém estes elementos não foram capazes de produzir o efeito desejado nas células estudadas. Também sugeriu fazer a ativação do eletrodo de oxigênio adicionando-se cloro no ar. Assim, o cloreto de hidrogênio resultante da combinação do hidrogênio presente no ar e do cloro disponível, pode ser aplicado ao processo conhecido como Deacon. Nernst nasceu na Alemanha em 25 de junho de 1864, e faleceu em 18 de novembro de 1941 (SANDSTEDTE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

CAPÍTULO 4 – O CONTÍNUO AVANÇO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS

A partir de século 20, muito se avançou nos estudos das células a combustível.

Continuando o raciocínio feito anteriormente no capítulo anterior, o qual destaca os fatos importantes do século 19, fora construída uma ordem cronológica para se denominar uma sequência lógica dos fatos importantes relacionados com as células a combustível. Os fatos apresentados a seguir estão datados e são destacados os séculos que vinham consecutivamente, sendo estes os séculos 20 e 21. Os acontecimentos ocorridos nestes dois séculos são de suma importância para o estudo e avanço das células a combustível (SRINIVASAN, 2006).

No período de 1904 a 1907, o eletrodo de difusão de hidrogênio fora inventado, a partir da evidência indireta da existência de células a combustível com reação anódica em uma célula de carbono e paládio. Com essa descoberta, poderia se obter células a combustível de altas temperaturas, já que estas sofriam menos com os fatores de temperatura e pressão, aos quais poderiam estar expostas (SRINIVASAN, 2006).

De 1910 a 1939, Emil Baur e seus colaboradores pesquisaram sobre sistemas de carbonatos de sódio e de potássio que poderiam ser moldados em um tipo de cerâmica porosa, como um eletrodo de mercúrio fundido, que contém um cátodo de oxigênio e uma haste feita de carbono, sendo feita uma relação Pt-Co ou Pt-H₂ anodo. O potencial deste tipo de célula é de 1V a uma temperatura de 1000°C podendo ser reversível termodinamicamente. Isso fez com que fosse possível a utilização da matriz/cerâmica para poder reter eletrólitos presentes nos dias atuais, como os MCFCs (SRINIVASAN, 2006).

Francis Thomas Bacon, nascido em 21 de dezembro de 1904 e falecido em 1992, marcou o período entre 1932 e 1952 com suas mais diversas descobertas. Bacon destacou-se principalmente por demonstrar através de suas pesquisas e experimentos, um sistema de células a combustível alcalinas de alto poder elétrico. Referia-se a um potencial de energia de até 5kW. Inventou novas células que iriam substituir as células antigas, que eram utilizadas com o eletrodo como catalisadoras de metal nobre. Para essas novas células, utilizavam-se um

eletrodo sintetizado de níquel com uma porosidade dupla. Os eletrodos que eram utilizados neste momento eram feitos de material que resistiam às reações de corrosão. Eram combinadas moléculas químicas como o óxido de níquel com hidróxido de lítio, a partir do óxido de níquel oxidado. Esta célula em questão podia operar a temperaturas intermediárias, em torno de 200°C a pressão de 5 bar. Bacon foi um dos responsáveis por avançar de forma muito interessante nos estudos de células a combustível, e suas células são base até hoje para as células dos dias atuais. Bacon também deu início ao seu grande projeto: “PrattandWhitney’sFuelCells”, que se referia às famosas células a combustível alcalinas utilizadas no projeto Apollo, usadas pela NASA, que terá um melhor destaque no próximo capítulo deste trabalho (SRINIVASAN, 2006; SANDSTEDE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

Oganes K. Davtyan iniciou suas pesquisas no Instituto “G. KrzhizhanovkyInstitute for Power Researchofthe USSR AcademyofSciences” localizado em Moscou, na Rússia. Davtyan estudou e teve muitos trabalhos importantes publicados a respeito dos problemas que as células a combustível apresentavam na época. Publicou importantes trabalhos a respeito desse assunto, como o “The ProblemofDirectConversionofChemical Energy ofFuelsintoElectrical Energy”, que quer dizer, "O problema da conversão direta de energia química de combustíveis em energia elétrica", publicado também em Moscou. Entre os anos de 1938 e 1971 o O. K. Davtyan e seus colaboradores de pesquisa iniciaram a produção de células com carvão gaseificado, que pode ser sintetizado a partir da fusão de uma mistura de areia monazítica com adição de óxido tungstênio e vidro comum. Era utilizada a matriz de argila feita a partir de carbonato de sódio eletrolítico. O tipo de célula inventado por Davtyan opera a baixas temperaturas. Em 70°C, o potencial desta célula pode chegar a 0,79V fornecendo uma corrente elétrica de 20 mA/cm² num circuito aberto de voltagem máxima 0,85V (SRINIVASAN, 2006; SANDSTEDE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

A grande colaboração de Davtyan é descrito por Sandstede; Cairns; Bagotsky; Wiesener, (2003) e também por Srinivasan (2006), para o avanço das células a combustível foi identificar os grandes problemas que se apresentavam nas células. Alguns problemas que ele descobriu, foram só confrontados décadas depois, quando os pesquisadores atuais, realmente viram que seus estudos e

suas constatações estavam corretas. Davtyan identificou com seus estudos e pesquisas na área das células a combustível, que estas funcionam em uma solução aquosa e em baixas temperaturas e tem como base o hidrogênio e o oxigênio, os quais dependem de forma direta da atividade catalítica dos diferentes materiais utilizados para produzir os eletrodos. Para isso, ele fez uma comparação das atividades catalíticas de eletrodos para a ionização do hidrogênio, com o objetivo de ocorrer à hidrogenação de compostos considerados e classificados como orgânicos. Sua observação constou na distinção que existe entre as atividades catalíticas para diferentes tipos de reação. O mesmo foi feito com o oxigênio, onde a atividade dos eletrodos influenciava na ionização do oxigênio e no uso deste na célula a combustível. Estudou também quais poderiam ser os diferentes materiais que poderiam ser eletrodos compatíveis com o hidrogênio e o oxigênio em soluções aquosas básicas. Os melhores resultados dessas pesquisas se deram com eletrodos de hidrogênio obtidos por um depósito de prata sobre o carvão ativado, sendo utilizado cerca de 10% de prata em cada eletrodo. Já a maior atividade apresentada para eletrodos de oxigênio foi o depósito de cerca de 10% de níquel, em carvão ativado em um processo de síntese muito semelhante ao que era feito da prata e o hidrogênio. Isso o levou a notar a principal desvantagem das células a combustível de temperatura ambiente, em uma solução alcalina: era necessário se utilizar gases de hidrogênio e oxigênio de altíssima pureza. Com isso, excluía-se o uso de hidrocarbonetos e outros combustíveis orgânicos, de fácil obtenção e com um preço mais rentável para a indústria e comércio. Também identificou que não era possível usar o ar para o cátodo sem uma purificação de 100% como era pretendido. Em suma, ele exemplificou que no futuro, as células a combustível ideias de hidrogênio em soluções alcalinas com eletrólitos de água e grandes suportes de gás, deveriam ser aplicadas apenas em instalações que requeiram o armazenamento de energia em grande escala, para que este sistema pudesse recarregar os demais sistemas de energia, a partir de uma fonte geradora limpa, nesse caso a energia vinda dos ventos (energia eólica), assunto discutido muito tempo depois.

Porém suas pesquisas não pararam por aí. Davtyan se dedicou muito ao problema de envenenamento da célula a combustível pelo dióxido de carbono, em células do tipo HTFCs, com eletrólitos sólidos. As células que suportam altas temperaturas apresentam um problema divergente do que as de baixa

temperatura. Nas células de altas temperaturas, as atividades catalíticas dos eletrodos, já não são um problema. Havia problemas como condutividade e propriedades mecânicas específicas para os eletrólitos sólidos (SANDSTEDE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

Eduard Wilhelm LeonhardJusti, nasceu em Hong kong, na China, no dia 30 de maio de 1904. Faleceu em 16 de dezembro de 1986, na Alemanha. Justi iniciou suas pesquisas na área das células a combustível em Berlim, e lá publicou, em 1948, um de seus primeiros trabalhos que haviam tido resultados experimentais, em seu livro sobre condutividade de sólidos. A primeira célula a combustível que Justi produziu era similar com a que Baur havia projetado, sendo considerada uma HTFC, isto é, células a combustíveis que funcionam em bases de altas temperaturas. Esta célula em questão consistia em um fio de ferro, que representava o ânodo, e a magnetita que representava o cátodo. Havia também o carbonato de sódio que tinha o papel do eletrólito contido num material de aço. O segundo trabalho sobre as células a combustível publicados por Justi, também foi incorporado em um livro. Justi continuou a fazer experiências com células a combustível de altas temperaturas, e teve muito auxílio dos seus colegas de trabalho, como o K. Bischoff, H. Spengler e H.H. Keese. Iniciou também um trabalho que envolvia as células a combustível de baixa temperatura, que tinha como foco principal usar os eletrólitos líquidos. Por exemplo, em uma de suas experiências, Justi usou o hidróxido de potássio 6N. Com o auxílio e apoio acadêmico de Thuy e A. Winsel desenvolveu um novo tipo de eletrodo de difusão, feito a base de carbono que era sintetizado por determinado tratamento térmico. Isto fez com que as estruturas das células que necessitavam ser porosas, melhorassem. À invenção deste eletrodo, deu-se o nome de “duplo-esqueleto”. Ele é sintetizado por uma reação de eletrocatalise numa faixa que varia de 30-50% de hidróxido de potássio como o eletrólito. Opera em uma temperatura baixa de 67°C, sendo que a corrente de uma célula como esta pode chegar a 250 mA/cm² numa voltagem operante de 0,65V aproximadamente. A vida útil para este tipo de célula é de aproximadamente um ano e meio, se operado na faixa de temperatura de 30-35°C. Grandes empresas investidoras nas células a combustível como a VARTA AG e a Siemens, continuaram as pesquisas neste campo (SANDSTEDE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

De 1959 a 1982 houve um grande avanço para as células a combustível de

membrana de troca protônica. Os cientistas da “Electrical General Dupont” formataram o projeto moderno para o desenvolvimento das PEMFC. A primeira PEMFC não havia suporte para a Platina que era antes eletro catalisada e também não havia suporte para a membrana, no caso de uma determinada célula, ácido sulfônico poliestireno. A primeira PEMFC teve utilidade para a NASA (detalhes sobre este projeto serão discutidos no capítulo seguinte) (SRINIVASAN, 2006; SANDSTEDE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

Entre 1965-1995 houve o desenvolvimento das PAFCs, que são as células a combustível de ácido fosfórico. Estas serão detalhadas no capítulo 6 (SRINIVASAN, 2006).

Também surgiram novas células que se utilizaram de outros elementos químicos que tiveram avanços a partir do século 20. São células como as AFCs, MCFCs, que estão presentes até hoje nos estudos e avanços das células a combustível (SANDSTEDE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

Nos anos de 1950 a 1960 houve um grande avanço nos modelos de células a combustível por ter sido feito um grande diferencial: foram criados grupos de estudos, entre os cientistas, para investigar os fenômenos das células a combustível. A junção desses cientistas fez com que o avanço dessas células fosse de forma mais rápida, pois assim, um auxiliava o outro para entender diferentes pontos de vista. Foram criados grupos de estudo no Reino Unido, nos Estados Unidos da América, na Rússia, na Alemanha, no Japão e em diversos outros países. Cada grupo de estudo de cada lugar do mundo contribuiu notoriamente com o desenvolvimento de uma parte ou outra da célula a combustível (SANDSTEDE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

Em 1985, no Brasil, já existiam alguns pesquisadores sobre as células a combustível, como por exemplo, o IFQSC - Instituto de Física e Química de São Carlos. Havia outras universidades que estudavam esses materiais como o Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, grupos da Universidade Federal do Rio de Janeiro e o nomeado e conhecido Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Além disso, haviam outras quatro agências de financiamento, dentre elas o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (SANDSTEDE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

Wolf Vielstich (2003), um dos autores do livro base para este trabalho, sendo este: Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications é

um dos grandes pesquisadores brasileiros na área de células a combustível e faz parte de IQSC, em São Carlos, da universidade de São Paulo. Um grande pesquisador brasileiro que avançou nos seus estudos de células a combustíveis dentro e fora do Brasil.

CAPÍTULO 5 - APLICAÇÕES INICIAIS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS

Inicialmente, pode-se observar na história das células a combustível, que houve sequências no desenvolvimento, nas descobertas, e na justificativa dos erros e de aprendizagem com essa nova tecnologia. Para que os avanços ocorressem e para que essas células fossem utilizadas para grandes feitos demandou tempo e persistência dos pesquisadores. Porém, podem-se destacar algumas aplicações iniciais que realmente serviram para que os próximos pesquisadores na área se interessassem acerca do assunto, e pudessem comprovar que realmente seria bom mais pesquisas e mais desenvolvimento na área. As invenções e aplicações citadas neste capítulo marcaram a história das células a combustível e com certeza mobilizaram para que os estudos avançassem de forma ainda mais eficiente, tendo uma boa base, uma boa ideia e se investido em tecnologia e aperfeiçoamento.

Já em 1896, houve um grande avanço no que se diz respeito à utilização das células a combustível. Jacques desenvolveu células geradoras de energia de tamanho muito maior do que as que já eram conhecidas. Sua ideia era aplicar essas células em sistemas que precisassem de muito combustível, como os navios. Por isso publicou um projeto chamado “Harper’s Magazine”. Essas células a combustível além de serem de tamanho maior do que as já vistas na época eram capazes de fornecer energia em escala de quilowatts. Juntando o alto desempenho e o tamanho elevado delas, pode-se acoplar cada uma dessas células e fazer assim um planejamento de armazenamentos das mesmas em uma parte específica do navio. Essas células em questão tinham aproximadamente 1,2m de altura e um diâmetro de até 0,3 m sendo importante lembrar que as células eram revestidas de vasos cilíndricos feitos de ferro com grande quantidade de hidróxido de potássio líquido fundido e operando a 450°C. A densidade da corrente era intensa e funcionava com cerca de 100 mA.cm⁻² a uma tensão de mais ou menos 1,0 V. Durante o funcionamento desta célula, é adicionado através do hidróxido de potássio fundido, o ar que entraria e ali permaneceria graças às paredes do recipiente que são feitas de ferro. Esta parte em si constitui o cátodo. Neste projeto, Jacques se desenvolveu muito em sua empresa, pois era um electricista que havia tido uma grande ideia e planejamento.

Participava da empresa “Bell Telephone Company” situada em Boston, nos Estados Unidos da América. Jacques passou a escrever importantes artigos sobre este projeto, o mais conhecido dele o intitulado “Electricity Direct from Coal”, que quer dizer, Eletricidade Direta a partir do carvão. Porém, pouco tempo depois se descobriu o grande problema nesse tipo de célula. Problema que é estudado até hoje: a contaminação da célula por monóxido de carbono. Havia também problemas a respeito da corrosão do material, fazendo com que a célula obtivesse um tempo menor de vida útil. Grandes empresas como a VARTA apostaram e investiram no projeto de Jacques (SRINIVASAN, 2006; SANDSTEDTE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

Outra importante célula que teve grande destaque na época, foram as células a combustível de membrana de troca de prótons, as PEMFCs. São conhecidas também pela abreviação SPFCs que significa: célula a combustível de polímero sólido, sendo esta desenvolvida pela grande empresa “General Electric in the United States”, na década de 1960. Essas células extraordinárias, tiveram grande desenvolvimento que chamou a atenção de um órgão de suma importância e respeito: NASA. Esses tipos de células foram utilizados nos primeiros veículos espaciais tripulados que foram desenvolvidos pela NASA. Essas células tinham como principal objetivo nos veículos espaciais tripulados, a obtenção de água e alimentos para os tripulantes, sendo então de extrema importância para a sobrevivência de quem fosse fazer esta viagem espacial (SANDSTEDTE; CAIRNS; BAGOTSKY; WIESENER, 2003).

As células de PEMFC tratam de um polímero que conduz a troca iônica em um eletrólito. Cada lado da célula é ligado em um eletrodo poroso que é catalisado. Os eletrólitos poliméricos contidos nessas células a combustível operam em uma baixa temperatura, numa faixa de 40° a 80°C. São células extremamente finas e compactas que começam a operar de forma muito rápida e eficaz. Dentre as vantagens delas, pode-se destacar também o benefício deste material de não sofrer com o processo químico da corrosão, sendo também que esta célula pode operar em qualquer orientação que for disposta, fazendo com que as PEMFC se ampliem nas áreas em que é necessária uma aplicação portátil, como no caso citado, em usos de veículos espaciais, principalmente os que têm tripulantes (LARMINIE; DICKS, 2003).

As primeiras versões que saíram das PEMFC já foram utilizadas pela

NASA nas espaçonaves, como dito anteriormente. Porém era necessário atentar-se de que estas células tinham uma vida útil relativamente pequena: cerca de 500 horas. Não era muito, mas com este tempo conseguia-se fazer algumas missões limitadas. Para aumentar o tempo de vida útil da célula e poder avançar em outros aspectos interessantes para a aplicação deste tipo de célula, foram feitas pesquisas em grandes empresas, que investiam em tecnologia e em cientistas que estudavam esse assunto. Uma dessas empresas foi a Dupont, que lançou um programa de desenvolvimento contínuo para as células a combustível, e teve uma nova membrana incorporada nesse quadro que entrou para as grandes invenções de 1967: a membrana *Nafion*. A *Nafion* se tornaria a marca registrada da Dupont e de suas pesquisas, e é de suma importância, pois tornou padrão para as células PEMFCs que se tem hoje no mercado mundial (LARMINIE; DICKS, 2003).

Contudo, como analisado pela obra escrita por Larminie e Dicks (2003) começaram-se as observações dos problemas em torno das PEMFCs. Um dos problemas principais apresentados por esse tipo de célula é a gestão de água no eletrólito. O eletrólito não regulava a quantidade de água necessária na célula em determinados momentos, o que estragava a célula conforme ocorria o uso contínuo. Foi este um dos motivos para esse tipo de célula não compor veículos especiais como o Apollo, fazendo com que a NASA fosse procurar nos concorrentes do mercado, células que garantiam melhor sua eficiência.

Outra empresa que desenvolvia esse tipo de células foi a “General Electric”. A General Electric optou também por interromper a fabricação das células a combustíveis do tipo PEMFCs, principalmente por conta de seus altos preços de síntese, já que era utilizado metal nobre em sua composição. Células que estavam em estudo no mercado, como a de ácido fosfórico, mostraram-se como uma alternativa para quem procurava células de alta eficiência com um preço mais baixo do que as citadas PEMFCs. As PEMFCs utilizavam-se de no mínimo 28mg de platina, para cada cm^2 de eletrodo sintetizado, enquanto células como as de ácido fosfórico, necessitavam de apenas no máximo 0,2 mg para cada cm^2 produzido (LARMINIE; DICKS, 2003).

Houve outra célula a combustível que teve uma grande e importante aplicação, que merece destaque e observação neste estudo. Trata-se da AFC (AlkalineFuelCell) que tem seus primeiros indícios desde 1902, porém somente expandiu-se e foi reconhecida no período entre 1940-1950 graças aos estudos de

F.T. Bacon em Cambridge, no Reino Unido. Embora as PEMFCs tenham sido as primeiras células a combustível a ganharem o espaço e o reconhecimento da NASA, foi a AFCs que possibilitou o homem a ir à Lua com a famosa e conhecida missão Apollo. O sucesso das AFCs ultrapassou a alta potência do espaço e foram utilizadas até para conduzir enormes tratores usados na agricultura, fornecer energia para carros de grande porte e para equipamentos que têm serventia na área de navegação de alta tecnologia em barcos luxuosos (LARMINIE; DICKS, 2003).

Pelas PEMFCs terem apresentado problemas dos mais diversos tipos em seu funcionamento, a NASA decidiu usar um novo sistema para seus veículos espaciais. Em 1960, Pratt & Whitney Aircraft licenciaram as patentes das células a combustível produzidas por Bacon e assim, ganharam a confiança e a satisfação para implementar essas células em um dos projetos da NASA. O objetivo deste projeto era poder chegar a Lua com células alcalinas que utilizassem de combustível renovável (LARMINIE; DICKS, 2003).

Segundo o que descreve Larminie e Dicks (2003), a parte química que envolve as AFCs, podemos observar que os eletrodos eram sintetizados e banhados a Níquel. Estes ainda tinham catalisadores metálicos feitos de Platina com uma alta carga, que podia chegar a 40 mg por cm^{-2} . Estes catalisadores eram necessários para que houvesse um aumento de desempenho, mesmo a pressão sendo extremamente baixa, na faixa de 0,3 Mpa. Para suportar esta pressão tão baixa, era necessário se utilizar um eletrólito extremamente concentrado, pois assim evitaria o processo de ebulição da célula, sendo utilizado o hidróxido de potássio a 85% de pureza, sendo necessária também uma alta temperatura, sendo maior do que 100°C para manter a solução na fase líquida. A temperatura que a célula funcionava com êxito era entre 200 à 230°C. Com esta alta temperatura, prejudica-se o funcionamento das bombas de circulação de eletrólitos, fazendo com que a vida útil destas seja diminuída, de forma considerável. Estas AFCs apresentavam-se com um design diferenciado das que se conheciam até o momento. Os eletrodos tinham uma medida aproximada de 2,5 mm de espessura e tinham um diâmetro de até 200 mm. Cada célula era individualmente embalada em folhas de níquel. Num total de 31 células, todas tinham de estar da forma como foram especificadas. As 31 células eram empilhadas e ligadas eletricamente em série de forma paralela. A classificação de

uma pilha era de aproximadamente 1,5 kW e podia suportar uma sobrecarga de até 2,3 kW, e pesava cerca de 109 kg. A água passava por um condensador onde o circuito fazia a recirculação de hidrogênio e uma separação de gás-líquido. O calor excessivo resultante era removido usando gás nitrogênio em circulação na contenção da pilha (LARMINIE E DICKS, 2003).

Pratt & Whitney entregaram à NASA cerca de 92 AFCs, sendo que a empresa utilizou-se de aproximadamente 54, dentre voos para a Lua, e três importantes missões espaciais, como a Skylab e Apollo-Soyuz (LARMINIE E DICKS, 2003).

Segundo as informações contidas na obra de Larminie e Dicks(2003), a NASA também utilizou a tecnologia das AFCs para a sua frota de ônibus espacial, destacando a grande missão Apollo. A empresa escolheu essa célula principalmente pelo seu alto poder de eficiência e rendimento, chegando a cerca de 70% de eficiência na geração de energia. Os demais sistemas que foram investidos no transporte basearam-se na tecnologia utilizada no sistema Apollo que consistia mais de 301 células com aproximadamente 465 cm² de área ativa por célula. Cada parte fora equipada com três pilhas de 12 KW, com uma sobrecarga de até 16 KW. Com esses dados, podem comparar o projeto Apollo com os sistemas utilizados nos ônibus espaciais, sendo os ônibus espaciais fornecedores de oito vezes mais de potência do que no projeto Apollo e com um peso de aproximadamente 18 kg. A operação das células é de 92°C à 0,40-0,44 MPa, sendo classificados como sistemas de baixa temperatura e pressão.

As AFCs funcionaram muito bem para diversos tipos de operações, porém estas tinham também o grande problema de custo, reatividade, dificuldade do desenvolvimento do material para uso, robustez para que a célula pudesse ter uma vida útil maior e não garantiam a segurança e funcionamento de 100%. No entanto, é importante lembrar que as AFCs desempenharam uma grande sede de avanço de tecnologia para se usar nas células a combustível dos mais variados tipos (LARMINIE E DICKS, 2003).

CAPÍTULO 6 – OS ATUAIS MODELOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS

A partir do desenvolvimento das células a combustíveis, pode-se observar uma grande evolução das células. Com os avanços e estudos, foi possível conseguir células a partir de outros materiais fazendo com que estas fossem mais potentes e mais úteis ao processo que foram submetidas. Hoje, temos diversos tipos de células a combustível que podem operar em diversas situações, para diversificados objetivos e de diferentes maneiras e com diferentes materiais. O objetivo deste capítulo é identificar as principais células a combustível que existem atualmente, verificando quais os materiais utilizados em cada uma, sua forma de funcionamento no geral, e sua importância e contribuição para a geração de energia de forma sustentável.

Segundo descreve Srinivasan (2006), há vários tipos diferentes de células a combustível disponíveis hoje na atualidade e algumas ainda em área de pesquisa que estão em constante desenvolvimento. O que diferencia uma célula da outra é a forma e o tipo de eletrólito utilizado. Há outras diferenças que as células podem apresentar em sua composição, mas o eletrólito toma destaque nessas situações.

Uma das divisões que se pode fazer para a classificação das células a combustível é observando o aspecto físico que cada célula tem, como pode-se observar no livro de Srinivasan (2006), onde se destacam principalmente as temperaturas em que elas podem funcionar. Há três subgrupos que consideram o aspecto da temperatura para a divisão, sendo estes: células de baixa temperatura, células de média temperatura e células de alta temperatura.

Na primeira subdivisão, células de baixa temperatura, funcionam como o próprio nome já diz, em baixas temperaturas. A variação que pode ocorrer nas células deste grupo vão de 10° a 80°C. Destacam-se abaixo na tabela as principais células pertencentes a esse grupo:

Tabela 2 - Células a combustível que operam em baixa temperatura, sendo a temperatura mínima de 10°C e a temperatura máxima de 80°C.

Elementos químicos utilizados	Nome da célula	Abreviação usada
H ₂ O ₂ com ar	Membrana de troca protônica	PEMFC
CH ₃ OH/O ₂ com ar	Célula combustível de metanol direta	DMFC
H ₂ /O ₂	Célula combustível alcalina	AFC

É possível também montar uma outra tabela destacando as células que operam numa temperatura intermediária, as quais podem variar numa faixa de 120°C a 200°C aproximadamente.

Tabela 3 - Células a combustíveis que operam em temperatura intermediária, sendo de 120° a 200°C.

Elementos químicos utilizados	Nome da célula	Abreviação usada
H ₂ O ₂ ou ar	Célula a combustível de ácido fosfórico	PAFC
H ₂ O ₂ ou ar	Célula combustível de membrana de eletrólito polimérico	PEMFC

Com isto, é possível observar uma última tabela relacionada com essa subdivisão de temperatura, destacando agora células que podem operar em altas temperaturas. Essas células são descritas abaixo:

Tabela 4 - Células a combustíveis que operam em temperaturas altas, que vão de 650°C a 1000°C.

Elementos químicos utilizados	Nome da célula	Abreviação usada
H ₂ e CO/O ₂ ou ar CH ₄ /O ₂ ou ar	Célula a combustível de carbono fundido	MCFC
H ₂ e CO/O ₂ ou ar CH ₄ /O ₂ ou ar	Célula combustível de óxidos sólidos, como cerâmica, de forma direta ou indireta	SOFC
Sistemas hídricos	Célula a combustível de carbonatos fundidos com óxidos sólidos	MCFC w/SOFC/GasTurbines

Outra classificação que se pode fazer em relação às células a combustíveis, é uma subdivisão que vai de acordo com os elementos químicos utilizados, como está descrito pelo autor Srinivasan (2006),

- 1) Compostos que têm carbonos em sua composição:
 - a. C₂H₆ e hidrocarbonetos maiores/O₂ ou Ar
 - b. C₂H₅OH/O₂ ou Ar

- 2) Metais com H₂ ou Ar
 - a. Zn/O₂ ou Ar
 - b. Al/O₂ ou Ar

- 3) Compostos que tem possui um nitrogênio em sua composição:
 - a. NH₃/O₂ ou Ar
 - b. Al/O₂ ou Ar

- 4) Metal H₂ ou Ar
 - a. Zn/O₂ ou Ar
 - b. Al/O₂ ou Ar

Pode-se também pensar em células que possuem elementos que agem com alguma função específica:

5) Regenerativo

- a. Elétrico, exemplo: H_2/Cl_2 , H_2/Br_2
- b. Células solares fotovoltaicas utilizadas a partir da decomposição da água
- c. Elétrica
- d. Radioquímico

6) Bioquímica

- a. Glicose/Oxigênio in vitro
- b. Sistema de produção de energia para sistemas vivos, metabolismo energético.

A partir desta breve introdução sobre a classificação das células de acordo com suas características gerais, é necessário especificar cada célula, a fim de entender melhor seu funcionamento e seus objetivos, segundo Srinivasan (2006):

1. Entre 1938-1965 houve a invenção da primeira SOFC. SOFC quer dizer "Solid Oxide FuelCell", isto é, célula a combustível de óxido sólido. Esta célula foi inventada por Bell e Spigot e foi usada para o projeto Apollo, como comentado no capítulo anterior deste trabalho. A SOFC para o projeto Apollo era sintetizada com partículas de Platina. Essas células suportam a temperaturas elevadíssimas, numa faixa de $1000^{\circ}C$.

Outra grande empresa que desenvolve as células a combustível do estilo SOFCs, é a Siemens-Westinghouse, segundo Srinivasan (2006) . Esta empresa, desenvolveu o que se tem de mais avançado na área das SOFCs. Estas células passaram a ter um designer diferenciado, pois era usado um formato tubular e bipolar para os modelos de Power Plants. Sua potência vai em torno de 1-100kW. O sistema que acopla o Power Plant é atrativo pois tem duas fases que tem uma necessidade de gestão e observação de líquidos e eletrodos. Não há tantos problemas com corrosão se comparados com os outros tipos de células. Nestas células, julga-se necessário para longas operações, um sólido oxidado e um íon

condutor.

2. Entre 1965-1995 uma célula que teve grande destaque, foi a PAFCs, que vem do inglês e significa “PhosphoricAcidFuelCell”, isto é, célula a combustível de ácido fosfórico. Estas células são capazes de produzir energia em torno de 10kW à 10mW, isto é, quase o que uma usina de energia produz, sendo assim de alta eficiência e intensidade. As primeiras PAFCs foram demonstradas pelas grandes fabricantes no ramo, como a “General Electric Company”, a “Exxon” e a “Toshiba”. Tratam-se de células que têm em sua estrutura Teflon ligada aos eletrodos, sendo estes sintetizados com carbono suportado e com Platina eletrocatalisada. Estas são características que já fazem parte das estruturas das modernas PAFCs. Dentre os diversos modelos de PAFC, tem-se o modelo básico comercial, que produz uma corrente de até 200kW e é utilizada para aplicações terrestres simples, sendo responsáveis pela co-geração de energia como a eletricidade e o calor. O eletrólito dessas células comerciais são 100% feitos de H_3PO_4 e operam numa temperatura, na faixa de 80 °C a 200°C. Essa mesma célula comercial pode ter uma vida útil de aproximadamente 40 mil horas, o que dá aproximadamente 5 anos. Como opera numa temperatura intermediária (entre 80°C e 200°C) ela foi demonstrada utilizando-se um gás natural como combustível. Este gás geralmente é o metanol, que reage com a Platina ou com a Platina Catalisada e suportada em alta superfície de carbono. Essas células alcançaram um bom rendimento, no que diz respeito ao envenenamento por monóxido de carbono, se comparado com outras células, podendo alcançar níveis de 1-2% (SRINIVASAN, 2006).

3. Em 1958, surgiu então uma das mais importantes células a combustível. Esta célula é uma das que mais tem aplicações e mais são usadas para diversos fins. São essas as AFCs, que vem do inglês AlkalineFuelCells, que quer dizer, células a combustível alcalinas. Possuem em sua composição e extensão o íon móvel OH^- . Estas têm uma eficiência de 0,5-10kW e operam geralmente com H_2/O_2 e com ar. Podem ser sintetizadas com metal não nobre e oxidar no processo de eletrocatalise, pois carregam de forma baixa, o suportado de catalise de Platina que conduz o plástico de placas bipolares, o que pode gerar muitas boas expectativas para o futuro, pois aumentaria a produção e rendimento de multís kW das AFCs. Quando o ar catódico é usado com H_2/O_2 o nível de CO_2 é diminuído numa escala de 350 ppm, para praticamente zero (SRINIVASAN,

2006).

4. De 1955 até os dias atuais, pode-se destacar outra célula de suma importância, são essas as MCFCs, do inglês “MoltenCarbonateFuelCell”, que quer dizer “Célula a combustível de Carboneto Fundido”. Esta célula libera íons carbonato, como sugere o nome, que são CO_3^{2-} . Estão inseridas no grupo de células a combustíveis que funcionam em altas temperaturas, aproximadamente 650°C . São utilizadas para preparar alguns métodos de depósito para usar e preparar camadas dos eletrodos e eletrólitos. São modelos que têm aproximadamente 300kW de potência, porém em alguns modelos podem chegar a produzir na casa de megawatts. São usadas no comércio para aplicações de co-geração de metanol, usado de forma direta ou indireta como combustível desta célula. Tem um grande diferencial em relação às outras células: ao invés de se contaminar com a presença do monóxido de carbono, essas células usam este como combustível, sendo vantajoso não apenas nesse aspecto, mas também no fato de que o CO é uma alternativa de combustível de baixo custo. Para a área industrial, essa é uma das células de maior competência (SRINIVASAN, 2006).

5. As PEMFC, têm sua sigla em inglês que quer dizer “PEM FuelCell” que por sua vez, vem da sigla PEM, que quer dizer “PolymerElectrolyteMembrane”, isto em português, quer dizer membrana polímero de Eletrólito. Possuem um íon H^+ e operam numa faixa de 30°C à 100°C , sendo consideradas então, células a combustível de baixa temperatura. São utilizadas principalmente em veículos e aparelhos de aplicação móvel. Serve também para alimentar o sistema de PCCE, que é uma célula de menor potência.

6. A DMFC é a sigla que significa, “DirectMethanolFuelCell”, que traduz-se como, célula a combustível de metanol direta. Libera íons do tipo H^+ , e está classificada como uma célula a combustível de baixa temperatura, e funciona na faixa entre 20°C a 90°C . É adequada para o uso em sistemas portáteis de baixa potência, e chega a funcionar por longos períodos (SRINIVASAN, 2006).

7. As PEM, que têm sua sigla a partir do nome “PolymerElectrolyteMembrane”, que significa membrana polímero de eletrólito, como dito anteriormente. As PEMs junta a simplicidade com aspectos que devem existir em células a combustível. O eletrólito desta célula possui um polímero que está na fase sólida e tem os prótons móveis. O funcionamento químico da célula se assemelha ao que é usado nas células que possuem combustível de eletrólito

ácido. Como o eletrólito é sólido e imóvel, este tipo de célula tem a característica de ser inerente de uma forma muito mais simples. Estão classificadas no grupo de células que operam em temperaturas baixas. Apresentam uma taxa significativamente lenta de reação, que pode ser reparada com a utilização de catalisadores e eletrodos com mais tecnologia e sofisticação. A platina é um dos elementos que podem ser utilizadas como catalisador neste tipo de célula, porém o que se espera para os avanços neste aspecto, é que se use cada vez menos deste metal, já que este tem um custo em geral muito elevado. Para esse tipo de célula, é necessária a utilização do hidrogênio puro, o que a encarece ainda mais. Porém visando fazer com que esta célula seja mais atrativa para o mercado competitivo, uma alternativa que pode ser utilizada no lugar do hidrogênio é o metanol, e daí vem o nome desta célula. O metanol, em sua forma líquida é utilizado como combustível principal e direto para as PEMs. Porém isso faz com que a célula tenha poderes baixos de funcionamento. Como uma opção de utilização viável para este tipo de célula, podemos utilizá-las em aplicações que requerem um consumo de forma mais lenta de energia, assim ela pode fornecer essa eletricidade constantemente durante períodos considerados longos (LARMINIE; DICKS, 2003).

Como tudo que se apresenta de forma nova no mercado, há os primeiros protótipos que geralmente sempre tem alguma falha ou apresentam alguma complicação no decorrer do uso. Com as células a combustível isso não poderia ser diferente. Há até hoje alguns grandes empecilhos que fazem com que as células a combustível ainda percam espaço principalmente no mercado consumidor mundial. Pode-se dar destaque para dois problemas técnicos, que até hoje não foram muito bem sanados. São esses: a baixa taxa de reação, e em algumas células em determinadas situações, podem ter baixos valores de correntes elétricas e baixos valores de potência (LARMINIE; DICKS, 2003).

Outro grave problema das células a combustível, é que o combustível de maior importância e o mais eficiente é o hidrogênio. O problema refere-se à síntese desse elemento, já que ele não está prontamente disponível na natureza (LARMINIE; DICKS, 2003).

É importante lembrar que há também algumas definições que podem ser confundidas com o modelo de células a combustível. Uma célula a combustível, de maneira geral é definida como um dispositivo de origem eletroquímica que tem

o poder de converter o combustível que é fornecido de alguma fonte em energia elétrica e calor de forma contínua e ininterrupta, considerando que sempre haja reagentes interligados aos eletrodos. O diferencial deste tipo de célula, é que nem o eletrodo, nem o eletrólito é consumido durante o tempo em que a reação ocorre. O que ocorre ao longo do tempo com os eletrodos e eletrólitos é que estes são degradados e sujeitos a um desgaste natural do uso contínuo, o que é normal e aceitável. O diferencial é que o eletrodo e o eletrólito não são consumidos inteiramente. Ao contrário do que ocorre com outros tipos de células, que são muitas vezes classificadas como células a combustível, porém não se encaixam em essa definição, neste sentido de consumo do eletrodo e do eletrólito.

As células a combustível biológicas, por exemplo, são consideradas como um tipo de gerador de energia que se mantém por um longo período de tempo. Este tipo de célula, destaca-se e é classificada desta tal maneira por usar apenas combustível orgânico, como por exemplo, metanol ou etanol. Entretanto, o aspecto biológico que as enzimas apresentam é que promovem a reação dos eletrodos, em vez de se usar catalisadores comuns como nas outras células, como a Platina, por exemplo. Essas células são importantes porque se derivam de combustíveis renováveis e ecologicamente corretos, porém estas ainda não apresentam uma aplicação delimitada(LARMINIE; DICKS, 2003).

CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS PARA AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS PARA O FUTURO

Nos capítulos iniciais deste trabalho, foi feito um questionamento que não podia ser respondido com tanta precisão. Agora, com tudo o que foi visto e abordado ao longo dos capítulos, podemos voltar a seguinte questão: é considerado vantajoso continuar os estudos nesta área de produção de energia limpa a partir de células a combustível, apesar das desvantagens que são apresentadas?

A resposta se apresenta de forma positiva, sendo que sim, apesar de se ter gasto muito e de se ter avançado relativamente pouco neste tipo de estudo, é necessário se continuar as pesquisas, pois os benefícios em longo prazo irão ultrapassar as barreiras encontradas até o atual momento, principalmente quando refere-se aos problemas de custo deste tipo de célula. Além disso, com o alto avanço da tecnologia, pode-se esperar um futuro promissor para um avanço ainda maior de forma mais abrangente e mais rápida.

Como base, podemos considerar e lembrar dos grandes projetos da R&D, que foram extremamente bem orientados. Estes têm como promessa inovar nessa área nas próximas décadas, já que esta empresa se apresenta como os pioneiros nos estudos nesta área e avançaram muito e sempre de forma constante desde que se começaram as pesquisas. Isso pode ser confirmado, pelo alto avanço de algumas células específicas, como as PEFCs e as SOFCs, que andam gerando soluções inovadoras de forma assustadoramente rápida, que não eram esperadas alguns poucos anos atrás. Com esse crescimento inesperado e rápido, as expectativas em relação à forma de ampliação nos estudos, conhecimentos, e produção na área tiveram um incentivo para que continuassem as pesquisas nesse segmento.

Outras importantes células a combustível que já estão no mercado para desenvolvimentos são as PEMFCs, pois estas estão ativamente ligadas ao processo de geração de energia para meios de transporte, como carros e ônibus de grandes cidades. Também é muito utilizada na parte de aplicação para aparelhos portáteis, bem como sistemas que possam combinar calor e energia, conhecidos pela sigla CHP. Para se compreender como estão sendo aplicadas e investigadas esse tipo de célula, é que estas são novamente utilizadas nas

missões espaciais da NASA, como na nova espaçonave Space Shuttle Orbiter, que usará, por exemplo, células a combustível do tipo PEM (Warshay et al., 1997). As PEMFCs são vistas como as células a combustível do futuro, pois estas exercem funções fundamentais para avançar com a tecnologia, como a geração de energia elétrica em qualquer lugar que se pode ir. São fontes de energias que podem variar de alguns watts para alimentar aparelhos portáteis como celulares, tablets, notebooks e demais aparelhos eletrônicos, como também pode vir a carregar sistemas de maiores portes, como computadores ou sistemas de portes gigantes, como barcos, sistema elétrico de uma casa, por energia gerada por quilowatts. (LARMINIE; DICKS, 2003).

CAPÍTULO 8 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a leitura e análise deste trabalho, pode-se concluir que as células a combustível são uma grande promessa para o futuro, pois garantem a possibilidade de geração de energia renovável, isto é, de forma a não agredir o meio ambiente, fazendo assim com que as próximas gerações tenham uma qualidade de vida melhor, do que a que temos no presente momento em nível mundial.

Outro ponto que se pode determinar é que as células a combustível necessitam de combustível vindo a partir de fontes renováveis, que muitas vezes não são de fácil obtenção, e que estas passem por reações químicas onde o produto seja liberação de energia e algum outro produto que não seja agressivo ao meio ambiente, como por exemplo, a água. Os combustíveis para esse tipo de célula, às vezes podem ser de difícil obtenção em sua forma pura, como por exemplo, o hidrogênio. Porém, podem ser também de fácil obtenção, sendo rentável, como o metanol.

Para que as células a combustível possam se tornar mais usadas no mundo para diversos outros fins, que podem ir além dos que conhecemos hoje é necessário que haja um avanço maior em tecnologia. Para isso deve-se buscar mais patrocínio de empresas interessadas em avançar nessas questões, mostrando a estas o benefício para a sociedade no aspecto ecológico e também os lucros financeiros que possa vir a ter esse tipo de pesquisa para futuras descobertas.

Ainda há muito que se descobrir e pesquisar sobre as células a combustível, porém já podemos afirmar o grande benefício que essa nova tecnologia pode trazer, sendo um tema importante para pesquisa e estudo.

REFERÊNCIAS

ANTUNES, Murilo Tissoni. **Química - Ensino médio - 2º ano: Ser protagonista**. 2. ed. São Paulo: Edições Sm, 2013. 431 p. Manual do professor.

GOTTESFELD, Shimshon. Foreword. In: VIELSTICH, Wolf; LAMM, Arnold; GASTEIGER, Hubert A. (Ed.). **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications**. New York, Usa: Wiley, 2003. p. ix-xii. Chief Technology Officer and VP for R&D.

LARMINIE, James; DICKS, Andrew. **Fuel Cells Systems: Explained**. 2. ed. Chichester: Wiley, 2003. 406 p.

MARTINS, R. A. Alessandro Volta e a invenção da pilha: dificuldades no estabelecimento da identidade entre o galvanismo e a eletricidade. *Acta Scientiarum*, 1999, n. 21, vol. 4, p. 823-835. DOI: <http://dx.doi.org/10.4025/actascitechnol.v21i0.3079>

PERUZZO, Francisco Miragaia; CANTO, Eduardo Leite do. **Química na abordagem do cotidiano: Físico - Química, Volume 2**. 4. ed. São Paulo: Moderna, 2006. 376 p. Volume 2: Físico - Química - Componente curricular: QUÍMICA.

SANDSTEDE, Gerd; CAIRNS, E. J.; WIESENER, K; BAGOTSKY, V. S.; History of low temperature fuel cells. In: VIELSTICH, Wolf; LAMM, Arnold; GASTEIGER, Hubert A.. **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications**. Chichester: Wiley, 2003. Cap. 12. p. 145-218.

SRINIVASAN, Supramaniam. **Fuel Cells: From Fundamentals to Applications**. New York: Springer, 2006. 691 p.

VIELSTICH, Wolf; LAMM, Arnold; GASTEIGER, Hubert A.. **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications**. Chichester: Wiley, 2003. 449 p.