

**Redação selecionada e publicada
pela Olimpíada de Química SP-2011**

Autora: Letícia Salvador Vieira

Série: Segundo do Ensino Médio

Profs.: Alexandre A. Vicente e Daniela C. Barsotti

Colégio: Puríssimo Coração de Maria

Cidade: Rio Claro

“Pilha - Energia e Evolução proveniente das reações químicas”

Das inúmeras invenções criadas pela humanidade ao longo dos anos, uma que merece destaque é sem dúvida alguma a pilha elétrica. Atualmente, a pilha elétrica é a fonte de energia de inúmeros aparelhos portáteis, desde um simples relógio de pulso ou uma calculadora, até um sofisticado *notebook*. Também, não poderíamos deixar de mencionar sua importante contribuição para o funcionamento de aparelhos de grande utilidade na vida cotidiana como um telefone celular até um precioso e preciso marca-passos. Dessa forma, independente da finalidade, a pilha elétrica, é, com absoluta certeza, uma das maiores invenções de nossa civilização.

No entanto, apesar da grande variedade de pilhas e de baterias disponíveis no mercado, tanto em termos de tamanho, massa e desempenho, todas elas funcionam da mesma forma ou por um mesmo princípio, o qual é a transformação de energia química em energia elétrica.

Nessa história, obviamente não poderíamos deixar de destacar dois ilustres cientistas, o italiano Alessandro Volta, que inventou a primeira pilha elétrica em 1799/1800 (Figura 1) e o inglês John Daniell, que aprimorou a invenção de Volta em 1836 (Figura 2).



A Pilha de Volta foi o primeiro dispositivo a produzir um fluxo contínuo de corrente elétrica em nossa civilização.

Figura 1. Alessandro Volta apresentando sua pilha a Napoleão Bonaparte, diante dos membros da Academia de Ciências em 1801 (Lembo, A. 2002).

Como podemos observar a invenção de Volta consistia de lâminas ou discos de prata e zinco empilhados aos pares (daí o nome de pilha), intercalados por um pedaço de papelão umedecido com água ou, melhor ainda, com solução salina. Também foi constatado que quanto maior o número de pares de discos intercalados, maior seria a tensão gerada pelo mesmo e, que tal dispositivo somente funcionava quando os discos terminais eram de metais diferentes (Tolentino, M. e Rocha-Filho, 2000).

Apesar de todo o sucesso de sua invenção Volta não conseguiu explicar como ele funcionava. Somente em 1834, Michael Faraday demonstra que a corrente elétrica gerada pela pilha de Volta era, na realidade, proveniente de uma reação química (reação de oxidação-redução) entre esses metais, denominados de condutores eletrônicos, e os íons presentes na solução, os quais eram os responsáveis pela condução de cargas no interior do sistema (condutor iônico) (Tolentino, M. e Rocha-Filho, 2000).

A seguir, em 1836, John Daniell propõe uma nova forma para a montagem de uma pilha, aperfeiçoando a pilha de Volta. Nessa, a corrente elétrica produzida era mais estável e duradoura do que a pilha de Volta. Tal pilha era formada por uma placa de zinco (Zn) e outra de cobre (Cu) mergulhadas em soluções de sulfato de zinco ($ZnSO_4$) e sulfato de cobre ($CuSO_4$), respectivamente (Figura 2).

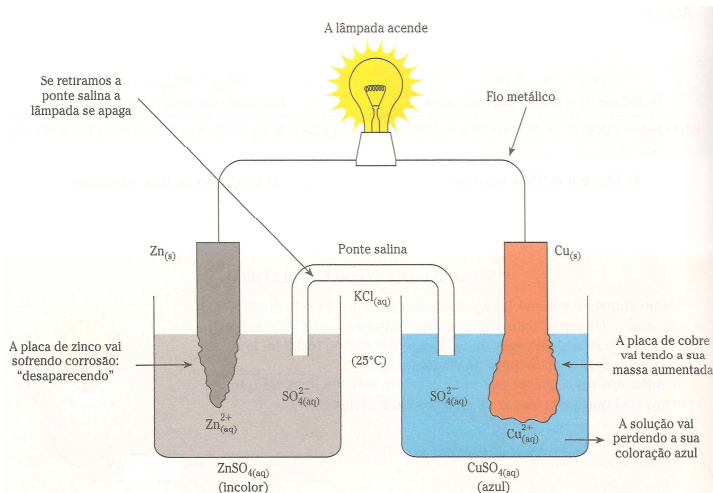
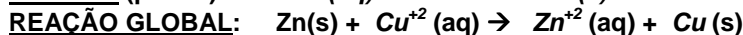
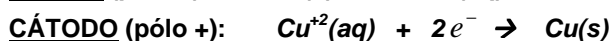
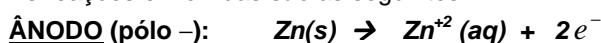


Figura 2. Esquema do funcionamento da pilha de Daniell (Tito e Canto; 2002).

Na pilha de Daniell, o eletrodo de zinco, na realidade, a placa de zinco (Zn), perde espontaneamente elétrons para o eletrodo de cobre, sofrendo assim, oxidação (corrosão). Tais elétrons caminham pelo circuito externo chegando ao eletrodo de cobre. A seguir, na superfície desse metal, os íons de Cu^{+2} presentes na solução recebem estes elétrons e se reduzem a cobre atômico ou metálico (Cu^0), ficando depositado na superfície da placa de cobre.

As reações envolvidas são as seguintes:



Também podemos observar que tal dispositivo contém uma ponte, conhecida como ponte salina, cujo objetivo é de ligar as duas soluções, permitindo o fluxo de íons entre essas e restabelecendo assim, o equilíbrio das cargas nas soluções.

Sem dúvida a grande questão é a seguinte: **Por que o eletrodo de cobre conseguiu retirar elétrons do eletrodo de zinco?** A explicação está no fato do eletrodo de cobre possuir um potencial de redução (E_{red}) maior do que o eletrodo de zinco, ou seja, uma maior capacidade de atrair os elétrons do que o eletrodo de zinco. Assim, por meio de engenhosos experimentos, os químicos construíram uma tabela apresentando os potenciais de redução das mais diferentes espécies químicas e por meio desses pôde determinar a diferença de potencial elétrico (ddp), força eletromotriz (fem) ou ainda, tensão elétrica (ΔE^0), das mais diferentes pilhas. Por exemplo, para a pilha de Daniell, sabendo que os potenciais de redução do eletrodo de $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$ é de + 0,34 Volts e a do eletrodo de $\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0$ é de - 0,76Volts, a ddp gerada pela pilha é calculada assim: $\Delta E^0 = E_{\text{red}}(\text{maior}) - E_{\text{red}}(\text{menor})$. Dessa forma, substituindo os valores dos potenciais de redução do eletrodo de cobre e do eletrodo de zinco, temos: $\Delta E^0 = + 0,34 - (- 0,76) = + 1,10$ Volts (V), nas condições-padrão, ou seja, considerando que a reação ocorreu a 25°C, 1 atm e com as concentrações das soluções a 1mol/L. Um detalhe muito importante é que quanto maior for o valor da ddp, maior será a facilidade do “escoamento” dos elétrons do ânodo para o cátodo.

Para melhor compreensão do que é a ddp, a Figura 3 abaixo, mostra a diferença de potencial medida em um voltímetro, para uma pilha seca de três tamanhos diferentes. No esquema ao lado, todas as pilhas apresentam a mesma diferença de potencial ou a mesma voltagem (1,5 V), pois utilizam os mesmos reagentes para sua confecção. Isso vem a demonstrar que o potencial padrão de um eletrodo é uma propriedade intensiva do material, ou seja, que não depende da massa do mesmo. No entanto, a pilha maior irá fornecer maior quantidade total de eletricidade por apresentar maior massa.

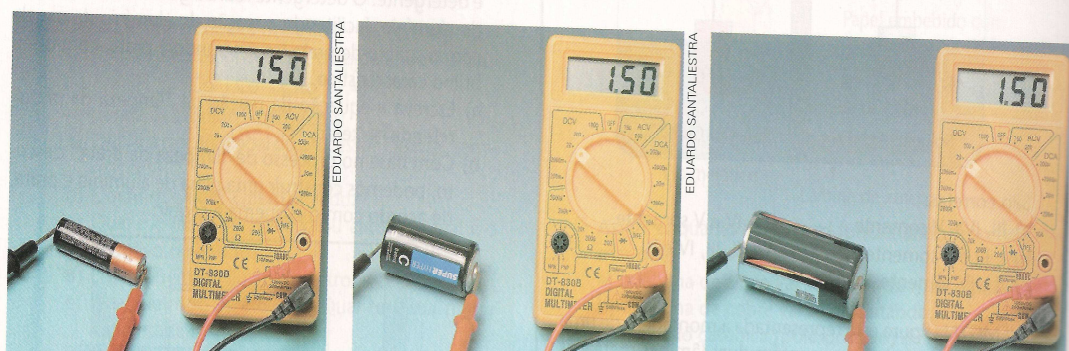


Figura 3. Medindo a ddp de pilhas em um voltímetro (Feltre, R. 2004).

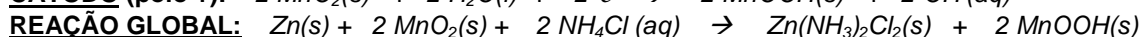
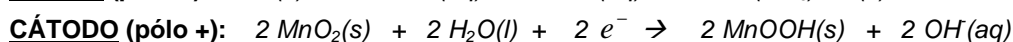
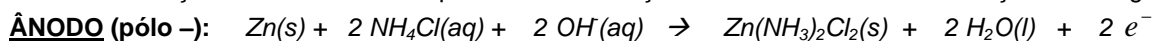
A aplicação da pilha de Daniell é muito restrita, empregada apenas para equipamentos que exigem baixas correntes elétricas como, por exemplo, lâmpadas de farolete, relógios de pulso e de parede (Bocchi, N., Ferracin, L.C e Biaggio, S.R. 2000).

Para finalizar, um ponto importante a ser esclarecido é que alguns fatores influenciam a ddp gerada por uma pilha, tais como: os metais utilizados, a temperatura e a concentração das soluções. Também, não poderíamos deixar de mencionar que existe a possibilidade de se criar um fluxo contínuo de corrente utilizando para tanto uma pilha formada pelos mesmos metais, mas com soluções de diferentes concentrações, é a chamada pilha de concentração.

Indubitavelmente, a maior revolução, pelo menos na época, que ocorreu com as pilhas deu-se em 1860 por meio do químico francês Leclanché, o qual substituiu o eletrólito líquido, de difícil armazenamento, por outro pastoso e úmido, formado por dióxido de manganês (MnO_2) e cloreto de amônio (NH_4Cl). Tal invenção, foi denominada de pilha seca (Figura 4). Para se

ter uma idéia das proporções dessa invenção, a pilha seca ainda é a mais vendida e conhecida em todo o mundo. No Brasil, a pilha de Leclanché corresponde aproximadamente a 70% do total das pilhas secas vendidas no país (Bocchi, N., Ferracin, L.C e Biaggio, S.R. 2000).

As reações envolvidas nessa pilhas são a oxidação do zinco no ânodo e a redução do manganês no cátodo:



Essa pilha fornece uma diferença de potencial que varia de 1,55 a 1,74 V. Além disso, apresenta uma interessante relação custo benefício somente para aplicações que requerem valores baixos e médios de corrente elétrica. No entanto, o principal problema observado neste tipo de pilha são as reações paralelas que acabam ocorrendo durante o seu armazenamento e que pode destruir o invólucro de zinco, causando sua ruptura e um conseqüente vazamento da corrosiva pasta ácida, o que pode provocar sérios danos aos aparelhos eletrônicos (Bocchi, N., Ferracin, L.C e Biaggio, S.R. 2000).

Para diminuir a ocorrência de tais reações, os fabricantes acabam fazendo várias modificações na composição química do eletrólito, como por exemplo, a adição de sais de mercúrio, bem como no ânodo, o qual é substituído por uma liga metálica de zinco, chumbo e cádmio. Por isso, por conter metais que oferecem riscos ao meio ambiente, estas pilhas devem ser entregues aos seus fabricantes para o devido tratamento, quando as concentrações desses metais não atenderem a resolução do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente (Bocchi, N., Ferracin, L.C e Biaggio, S.R. 2000).

Atualmente, temos inumeráveis tipos de pilhas, que podem ser classificadas como variações da pilha de Leclanché, já que seus eletrólitos se encontram na maioria dos casos no estado sólido. Poderíamos citar as recarregáveis, como as utilizadas nos celulares e também conhecida com o nome de Níquel-Cádmio, que por apresentar reações reversíveis, podem ser recarregadas milhares de vezes; outras como as de lítio iodeto, podendo funcionar até 8 anos, por isso, muito utilizada em marca-passos e as próprias baterias de chumbo, utilizadas em automóveis, ônibus, caminhões etc, mas, estas, apresentam comumente o eletrólito no estado líquido. No entanto, uma que merece destaque, pois se apresenta como uma das mais promissoras soluções energéticas para nossa sociedade é a chamada pilha de combustível.

Apesar de ter sido inventada no século XIX, por William Grove, suas aplicações práticas só apareceram nos últimos quarenta anos, e mais recentemente, na última década, devido a crescente preocupação em minimizar a nossa dependência de energia a partir de fontes não-renováveis, além de minimizar o impacto ambiental (efeito estufa, chuva ácida) causado pela queima desses combustíveis em termelétricas e nos sistemas de transporte em geral (Villullas, H. M.; Ticianelli, E. A. e González, E. R., 2002).

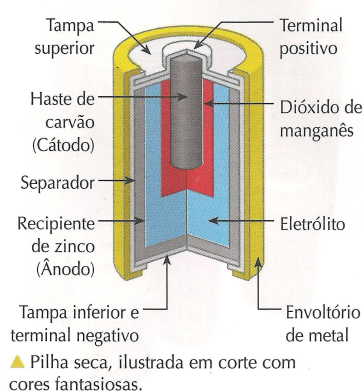
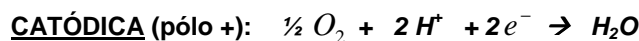


Figura 4. Pilha seca ou de Leclanché.

De forma simplificada, as células a combustível são também conversores de energia química em energia elétrica, assim como as pilhas e baterias. Porém, ao contrário delas, essas células têm seus reagentes armazenados externamente, e não no interior do sistema, ou seja, elas nunca se gastam. A energia elétrica é produzida espontaneamente a medida que os reagentes entram no sistema (Villullas, H. M.; Ticianelli, E. A. e González, E. R., 2002).

Basicamente, todas as células combustíveis são formadas por dois eletrodos porosos, os quais se encontram separados por um eletrólito e conectados por meio de um circuito externo. Os eletrodos são expostos a um fluxo de gás (ou líquido) para suprir os reagentes (o combustível e o oxidante), de acordo com a figura 5.

Resumidamente, o gás hidrogênio penetra através da estrutura porosa do ânodo, dissolvendo-se no eletrólito e a seguir, reage nos sítios ativos da superfície do eletrodo, liberando elétrons e formando prótons (H^+). Os elétrons liberados caminham pelo circuito externo, chegando até o cátodo e participando da redução do gás oxigênio (O_2). Os prótons formados no ânodo são transportados ao cátodo, onde reagem formando o produto da reação global da célula a combustível: água. Suas reações são as seguintes:



A ddp gerada por essa pilha, nas condições-padrão é de 1,23 V. Por isso, para que se obtenha níveis satisfatórios de potência elétrica, é necessário que sejam associadas em série. Assim, um sistema de células a combustível pode ser construído para diversas potências elétricas, podendo ir dos mWatts até MWatts.

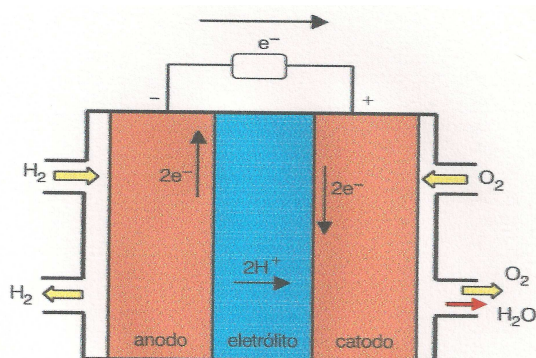


Figura 5. Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio.

Dentre as vantagens oferecidas pelas células combustíveis, tais como, a eliminação de produtos não poluentes, a facilidade de montagem em série e a alta eficiência na conversão da energia química em trabalho, essa última, é, certamente, a mais marcante. Enquanto numa termelétrica movida à queima de combustível fóssil apresenta uma eficiência energética no máximo de 35%, no motor de um automóvel próximo de 25%, nas células combustíveis tal porcentual pode chegar ao redor de 50% (<http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt> e Villullas, H. M.; Ticianelli, E. A. e González, E. R., 2002).

A aplicação dessas células já ocorreu com sucesso nos programas espaciais norte-americano inclusive no ônibus espacial, onde foram utilizadas como fonte auxiliar de energia e para a produção de água para o consumo dos astronautas, por isso, vislumbra como uma promissora fonte de energia para a utilização em aplicações estacionárias, por exemplo, residências, e também para a propulsão de veículos, os chamados veículos elétricos (Villullas, H. M.; Ticianelli, E. A. e González, E. R., 2002).

Infelizmente, o uso das células a combustível hidrogênio/oxigênio só está disponível em protótipos como o Honda FCX Clarity e o Mercedes F-Cell, não tendo ainda, nenhuma perspectiva para serem lançados ao mercado consumidor, pois há certos inconvenientes no uso dessas células, como por exemplo, seu exagerado peso, elevado custo, dificuldades no armazenamento e a falta de uma infra-estrutura para a distribuição de hidrogênio nos postos combustíveis (Villullas, H. M.; Ticianelli, E. A. e González, E. R., 2002).

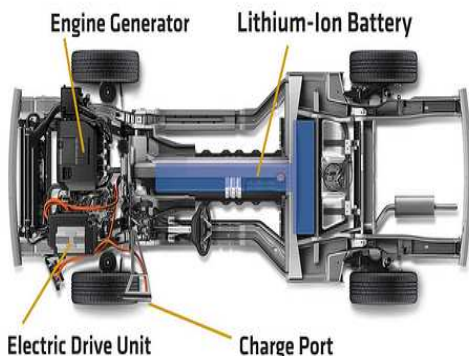
De todos os combustíveis que estão sendo testados para as células combustíveis, o mais promissor, até o momento é hidrogênio (H₂), pois é o único capaz de proporcionar correntes de interesse prático, apesar de já existirem células combustíveis que utilizam diretamente o metanol, no estado líquido, o qual por desidrogenação catalítica pode fornecer o gás hidrogênio para a reação. No entanto, nestes casos, as correntes obtidas ainda são relativamente baixas e se necessita ainda, de muito estudo (Villullas, H. M.; Ticianelli, E. A. e González, E. R., 2002).

No entanto, graças ao desenvolvimento das eficientes baterias de lítio, o mercado de carros 100% elétricos ou de híbridos, ou seja, aqueles que utilizam um motor movido à combustão e outro movido à bateria, está a todo vapor. Para o final desse ano, 2010, há a previsão do lançamento no mercado americano, europeu e japonês, do VOLT, fabricado pela Government Motors (GM), e do LEAF, da Nissan, entre outros para os próximos anos. No caso do VOLT, classificado como um híbrido plug-in, ou seja, que permite o carregamento de sua bateria numa tomada elétrica, o motor a combustão não faz girar as rodas do carro, apenas é usado para alimentar o gerador de eletricidade quando a carga da bateria está chegando ao seu fim. Assim, nessa situação, o motor a gasolina entra em funcionamento recarregando a bateria de íons de lítio, a qual por sua vez, fornecerá a energia elétrica necessária para o funcionamento do motor elétrico responsável pelo movimento das rodas (<http://www.chevrolet.com/volt> e Veja, 2010).

Segundo a GM, o VOLT, tem uma autonomia de 80 km quando movido exclusivamente à bateria e de 480 km, no modo estendido, ou seja, com o motor a gasolina alimentando o motor gerador. Sua velocidade máxima é de 160 km/h e o tempo necessário para recarregar é de 4 horas em tomada de 220 V. Além da baixa autonomia, de um longo tempo para recarga, à falta de uma infra-estrutura adequada para a recarga, o elevado custo (cerca de U\$ 34000, incluindo o subsídio do governo americano) e a falta de energia elétrica para atender a demanda em grande escala, são alguns dos fatores que torna esse produto restrito a uma pequena parcela da sociedade. Por exemplo, se 250 000 desses veículos como o VOLT fosse, ao mesmo tempo, recarregados, seria necessário construir cerca de 160 novas usinas de energia nos Estados Unidos para cobrir tal demanda. Dessa forma, se pensarmos que o combustível dessas usinas seria proveniente de fontes não-renováveis, fica fácil de perceber que no final das contas, tal energia não seria tão limpa (Veja, 2010).

Para finalizar, não poderíamos deixar de destacar o ponto principal de qualquer carro elétrico: a bateria. No caso do VOLT, a bateria utilizada é a de íons de lítio (**Figura 7**) com capacidade de 16 kWh de energia. Assim, poderíamos calcular o custo para sua recarga completa por meio dos seguintes cálculos:

- Admitindo que a Potência da bateria (P) é de 16 kW;
- O tempo mínimo (ΔT) necessário para sua recarga numa fonte de 220 V é de 4 horas;
- O custo do kWh de R\$ 0,12 (Preço cobrado pela ELEKTRO - Elektro Eletricidade e Serviços S/A – para residências de baixo consumo), e, que a energia total necessária para recarregar a bateria é dada multiplicando-se a potência da mesma pelo intervalo de tempo necessário para a recarga ($E = P \times \Delta T$), daí vem: $E = 16 \text{ kW} \times 4 \text{ h} = 64 \text{ kWh}$. Logo, multiplicando-se o valor do kWh pela energia utilizada na recarga completa da bateria, ou seja, $64 \text{ kWh} \times 0,12 \text{ reais/kWh}$, teríamos um custo de R\$ 7,68. Ou ainda, dividindo-se R\$ 7,68 reais por 80 km, teríamos um custo de R\$ 0,09 por km rodado.



As reações envolvidas durante a descarga dessa bateria são as seguintes:

ÂNODO (pólo -) (oxidação do carbono e a conseqüente liberação de íons de lítio): $Li_xC_6(s) \rightarrow C_6(s) + yLi^+(solv) + ye^-$

CÁTODO (pólo +) (O cobalto se reduz na estrutura do óxido, provocando a entrada de íons de lítio em sua estrutura): $Li_xCoO_2(s) + yLi^+(solv) + ye^- \rightarrow Li_{x+y}CoO_2(s)$

REAÇÃO GLOBAL: $Li_xCoO_2(s) + Li_yC_6(s) \rightarrow Li_{x+y}CoO_2(s) + C_6(s)$

Figura 7. Esquema da localização da bateria de íon de lítio no VOLT em destaque na cor azul e na forma de T. Essa bateria é composta por 220 células de íons de lítio fornecidas pela LG Chem, divisão da LG, da Coréia do Sul. A elevada densidade de energia (150 wh/Kg de bateria) associada a baixa perda de carga, além da capacidade de suportar centenas de ciclos de carga/descarga, a torna uma das mais adequadas para o uso em automóveis. Alguns especialistas acreditam que a bateria de íon de lítio é o mais próximo que a ciência chegou no desenvolvimento de uma bateria recarregável perfeita, e que este tipo de bateria é o melhor candidato para fazer os carros rodarem no futuro próximo. Estima-se que, com a tecnologia atual disponível, seriam necessários 6 kg de bateria de chumbo-ácido para fornecer a mesma quantidade de energia (<http://carros.hsw.uol.com.br/bateria-carro-eletrico1.htm> e <http://eletronicos.hsw.uol.com.br/baterias-ion-litium.htm>).

Finalmente, considerando um carro movido à gasolina e com o preço do combustível em torno de R\$ 2,65 por litro (Novembro/2010) e, um consumo médio de 10 km/L, para fins de comparação, temos:

- Para percorrer a mesma distância do VOLT, ou seja, 80 km, seriam necessários 80 km dividido por 10km/L, que daria 8 litros de gasolina. Como o custo do litro está em torno de R\$ 2,65, teríamos um custo total dado por $8,0 \text{ litros} \times 2,65 \text{ reais/Litro}$, ou seja, R\$ 21,20. Ou ainda, dividindo-se R\$ 21,20 reais por 80 km, teríamos um custo de R\$ 0,27 por km rodado.

A partir dos cálculos acima, podemos concluir que o uso do carro elétrico também apresenta excelentes vantagens do ponto de vista econômico, já que seu custo energético, grosseiramente, estaria em torno de 30% em relação ao da gasolina. Por exemplo, para percorrer 100 km, o custo para recarga da bateria do carro elétrico estaria ao redor de R\$ 9,00 enquanto que o da gasolina estaria ao redor de R\$ 27,00. No entanto, muitos detalhes desses veículos devem ser aperfeiçoados, tais como a sua autonomia, seu preço final para os consumidores, de tal forma que possa tornar-se viável o seu consumo em larga escala.

Para concluir, ficamos maravilhados como uma simples invenção, a pilha de Volta, com correntes oscilantes e de pouco tempo de duração, tenha se transformado em um curto intervalo de tempo em um sofisticado aparato, que consegue fornecer correntes contínuas e estáveis, com destaque para as pilhas de lítio que são as mais promissoras, no momento, para o uso em veículos e, as próprias células a combustível, as quais com a superação de alguns detalhes técnicos vislumbra como uma excelente fonte de energia para residências, indústrias de pequeno porte, veículos e até aparelhos portáteis, contribuindo assim para a construção de uma sociedade mais limpa e sustentável.

BIBLIOGRAFIA:

1. Tolentino, M. e Rocha-Filho, R. O Bicentenário da Invenção da Pilha Elétrica. Química Nova na Escola. N° 11. Maio. p. 35-39. 2000.
2. Lembo, A. Química Realidade e Contexto. Volume Único. 2000.
3. Tito e Canto. Química na abordagem do cotidiano. Volume 2. Físico-Química. Editora Moderna. 2002.
4. Bocchi, N., Ferracin, L.C e Biaggio, S.R. Pilhas e Baterias: funcionamento e impacto ambiental. Química Nova na Escola. N° 11. Maio. p. 3-9. 2000.
5. Feltre, R. Química. Volume 2. Físico-Química. Editora Moderna. 2004.
6. Villullas, H. M.; Ticianelli, E. A. e González, E. R. Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis. Química Nova na Escola. N° 15. Maio. p. 28-34. 2002.
7. <http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt>.
8. <http://www.chevrolet.com/volt>
9. Revista Veja. Edição 2188. N° 43. 27 de Outubro de 2010. O dilema do carro elétrico. p.103 – 116.
10. <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/tarifaAplicada/index.cfm>
11. <http://carros.hsw.uol.com.br/bateria-carro-eletrico1.htm>
12. <http://eletronicos.hsw.uol.com.br/baterias-ion-litium.htm>