

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

Autor: Luis Gustavo Lapinha Dalla Stella

Série: Primeira do Ensino Médio

Profs. : Antonio A. Mondragon e Alcides B. Dias Junior

Colégio: Presbiteriano Mackenzie

Cidade: Barueri, SP

PILHAS E BATERIAS: O HOMEM À PROCURA DE ENERGIA

Desde o início da civilização humana, o homem tem observado a natureza e suas diversas transformações. Ao verificar os diferentes tipos de solo, as mais variadas espécies vegetais e a grande biodiversidade de animais, foi possível perceber as propriedades fundamentais do que hoje é chamado de matéria: massa e volume. Além disso, puderam-se verificar alterações sofridas pela matéria sob determinadas condições. Tomando conhecimento disso, o ser humano aproveita-se dos fenômenos materiais para o desenvolvimento e, conseqüentemente, o avanço da civilização. Esse progresso se dá, em grande parte, na busca por novos meios de obtenção de energia, dos quais se sobressai a conversão de energia química em elétrica, intensamente desenvolvida a partir do início do século XIX, no qual foi criada a primeira pilha da História.

As pilhas são, por definição, dispositivos portáteis que convertem energia química em elétrica através de reações químicas de oxirredução. Composta por dois eletrodos metálicos (terminais utilizados para conectar um circuito elétrico a uma substância não metálica), o cátodo (eletrodo positivo e agente oxidante) e o anodo (eletrodo negativo e agente redutor), e por um eletrólito (solução que envolve ambos), a primeira pilha foi criada pelo físico italiano Alexandre Volta em 1800. Para isso, utilizou discos de cobre e zinco empilhados alternadamente e separados por pedaços de tecido preenchidos por ácido sulfúrico, produzindo eletricidade em fluxo contínuo. Com pensamento semelhante ao de Volta, o químico inglês John Frederic Daniell formulou outra pilha em 1836, a qual substituía o ácido por uma substância salina. Nela, os eletrodos de cobre e zinco são posicionados em cubas com solução aquosa de sulfato, separados por uma porcelana porosa e ligados por um fio externo contendo um voltímetro. O circuito é fechado, possibilitando a passagem de elétrons do anodo (Zn^0) ao cátodo (Cu^0) através do fio externo, e a passagem de íons Zn^{2+} e SO_4^{2-} através da porcelana porosa. Dessa forma, uma corrente elétrica externa deposita elétrons nos cátions Cu^{2+} contidos no sulfato de cobre, reduzindo-os a Cu^0 , enquanto uma corrente elétrica interna deposita íons Zn^{2+} no sulfato de cobre, corroendo o anodo até entrar em equilíbrio, indicado pela

anulação voltagem. Em equilíbrio, é possível verificar-se a realização completa da reação de oxirredução dada por: $\text{Zn}^0 + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}^0$.

Ainda no século XIX, George Leclanché desenvolveu a pilha seca comum, utilizada em diversos aparelhos, como lanternas, brinquedos, relógios de parede, alarmes, entre outros. Com uma força eletromotriz de 1,5 V, as pilhas secas possuem um preço relativamente baixo em relação às outras fontes energéticas disponíveis. São formadas essencialmente de uma barra de grafite central (pólo positivo para condução de corrente elétrica), um recipiente de zinco (pólo negativo) próximo à blindagem de aço, uma pasta externa contendo ZnCl_2 , NH_4Cl (eletrólito aquoso), H_2O e amido, e uma pasta interna contendo também NH_4Cl , H_2O e amido, além de MnO_2 (pólo positivo) e grafite. Na pilha descrita, o dióxido de manganês (MnO_2) se mistura com o grafite triturado e reage com o hidrogênio, o qual se combina com o oxigênio formando água e impedindo a polarização do dispositivo. Assim, o MnO_2 , como substância despolarizante da pilha, proporciona o aumento da duração das reações, que podem ser simplificadas em: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ (oxidação do anodo Zn); $2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (redução do cátodo MnO_2); $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (reação global). Como a umidade das pastas e seus péssimos condutores eletrolíticos atrapalham a migração de íons dentro da pilha, é necessária a intercalação entre períodos de uso e de repouso, que permite a despolarização dessa.

Recentemente, a pilha seca tem sido muito substituída pela pilha alcalina, formulada e desenvolvida pelo cientista Samuel Ruben, fundador da atual empresa Duracell. O aspecto básico a difere da pilha seca é a composição alcalina e básica de seu eletrólito, em comparação à composição ácida presente na pilha seca. O eletrólito encontrado na maioria das pilhas alcalinas de hoje em dia é o hidróxido de potássio (KOH). As semirreações dos eletrodos e a reação completa são dadas por: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e^-$ (oxidação do zinco); $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$ (redução do dióxido de manganês); $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ (reação global). Pelo fato de possuírem um melhor condutor eletrolítico que as pilhas secas e, portanto, uma resistência interna menor, as pilhas alcalinas mantêm a voltagem constante por mais tempo e produzem aproximadamente 50% de energia a mais.

Outro tipo de pilha alcalina, muito comum em aparelhos pequenos, como calculadoras portáteis e relógios de pulso, devido ao seu formato cilíndrico extremamente pequeno é a pilha de mercúrio. Possui longa duração de funcionamento, boa capacidade de armazenamento de energia química e elétrica e de manter sua voltagem (1,35 V) constante por longos intervalos de tempo. Sua reação global, envolvida em hidróxido de potássio, é: $\text{Zn} + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Hg}$. Há, ainda, pilhas que substituem o óxido de mercúrio (HgO) por óxido de prata (Ag_2O) na composição do

cátodo, e o hidróxido de potássio por hidróxido de sódio (NaOH) na composição da solução eletrolítica, fornecendo 1,5 V de voltagem.

Além das pilhas não recarregáveis já citadas anteriormente, existem associações de pilhas em série ou em paralelo que se caracterizam pela voltagem relativamente maior que a das pilhas comuns e pela capacidade de serem facilmente recarregadas por meio de uma ligação a um gerador de corrente elétrica contínua. São frequentemente chamadas de baterias ou de acumuladores, tendo como seu primeiro grande inventor o francês Gaston Planté, que em 1860 construiu a bateria de chumbo-ácido, amplamente utilizada em automóveis. Essa bateria de 12 V de ddp é constituída de seis pilhas que possuem placas de chumbo (anodo) e de chumbo com PbO_2 (cátodo), isoladas por paredes de plástico e envolvidas por uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Durante sua descarga ocorrem as seguintes reações: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$ (oxidação do anodo); $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (redução do cátodo); $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (reação global). Acumulam-se depósitos de sulfato de chumbo, formando uma película que recobre as placas, ao mesmo tempo em que a produção de energia elétrica diminui e a solução de ácido sulfúrico fica mais diluída. Ao serem recarregadas, suas pilhas sofrem a decomposição do sulfato de chumbo, invertendo o seu processo natural e proporcionando a sua reutilização. Ao longo do processo de recarga, a água é eletrolisada e se decompõe em gás hidrogênio e gás oxigênio ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$), sendo extremamente perigosa a utilização da bateria próxima de faíscas ou de fogo.

Depois de quase meio século da invenção de Planté, o cientista Thomas Alva Edison estruturou a bateria alcalina de níquel-cádmio. Com 1,4 V de ddp para cada compartimento, essas baterias conseguem manter sua voltagem constante durante seu uso e podem ser recarregadas até aproximadamente 4000 vezes, sendo, por isso, muitas vezes empregadas em aparelhos elétricos sem fio, como barbeadores elétricos, telefones sem fio, câmeras e filmadoras, rádios portáteis e alguns tipos de telefones celulares. As reações de seu funcionamento, realizadas em meio alcalino (KOH), são: $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{e}^-$ (oxidação do anodo de cádmio); $2\text{NiO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$ (redução do cátodo de níquel); $\text{Cd} + 2\text{NiO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ (reação global). Quando descarregadas, as baterias de Ni-Cd possuem hidróxido de níquel envolvendo seu anodo e hidróxido de cádmio envolvendo seu cátodo. Porém, quando carregadas, o anodo torna-se hidróxido de níquel e o cátodo, cádmio metálico. São desvantajosas para seus usuários, pois são mais caras que as baterias de chumbo-ácido, apresentam substâncias extremamente tóxicas para o meio-ambiente (cádmio) e desenvolvem em si o efeito memória (necessidade de descarregamento total antes de uma recarga, que por sua vez também deve ser completa; caso contrário, suas células armazenarão cada vez menos energia). Para sua substituição, foram desenvolvidas as baterias de níquel-hidreto metálico (NiMH), aceitáveis em termos ambientais e

livres do efeito memória, porém mais caras que as de Ni-Cd. Apresentam maiores taxas de energia armazenada por unidade de massa, força eletromotriz de 1,2 V por compartimento e construção similar às baterias de Ni-Cd, se diferenciando somente pela composição do anodo que, no lugar de cádmio, é usado um hidreto metálico (liga metálica M com grande capacidade de absorção de hidrogênio). As reações são: $\text{NiO(OH)} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$ (reação do cátodo); $\text{MH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ (reação do anodo); $\text{NiO(OH)} + \text{MH} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{M}$ (reação global).

Porém, mesmo com a eficácia das baterias de NiMH, em 1912, sob direção de G. N. Lewis, foram idealizadas as baterias de íon-lítio, sendo produzidas com sucesso somente a partir das décadas de 1970 e de 1980. Um dos tipos mais populares de baterias, usuais em aparelhos eletrônicos do dia-a-dia, tais como computadores pessoais, televisões, equipamentos de áudio, iPods e PDAs, são comumente compostas por carbono na forma de grafite (anodo), óxido de cobalto litiado (cátodo) e sais de lítio dissolvidos em solventes não-aquosos (eletrólito), apresentando cerca de 3,6 V de tensão a cada par de eletrodos. Durante sua descarga, os íons de lítio (Li^+) presentes nas camadas lamelares de carbono migram do anodo para o cátodo, ao mesmo tempo em que passa uma corrente elétrica, no mesmo sentido, em um circuito externo. Dessa forma, obtêm-se as reações: $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow \text{C}_6 + x\text{Li}^+ + \text{xe}^-$ (oxidação do anodo de grafite e liberação de cátions monovalentes de lítio); $\text{Li}_y\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + \text{xe}^- \rightarrow \text{Li}_{x+y}\text{CoO}_2$ (redução do cobalto na estrutura do óxido, permitindo a entrada dos cátions de lítio); $\text{Li}_y\text{CoO}_2 + \text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow \text{Li}_{x+y}\text{CoO}_2 + \text{C}_6$ (reação global). O fato de o lítio ser o mais leve e de possuir o maior potencial eletroquímico dentre os outros metais faz com que as baterias de lítio sejam capazes de fornecer alta voltagem e uma extraordinária densidade de energia por unidade de massa, além de não sofrerem do efeito memória. Entretanto, são extremamente sensíveis a altas temperaturas, apresentam grandes chances de se incendiarem após uma falha e se descarregadas por completo, perdem sua utilidade. Essas baterias conseguem suportar de 300 a 500 recargas, tendo vida útil de 2 a 3 anos.

Dentre os vários tipos de pilha de lítio existentes, um dos mais importantes criados no campo da tecnologia medicinal foi a pilha de lítio-iodo. Ela é formada por um polímero contendo I_2 (cátodo), separado do metal Li^0 (anodo) por uma parede composta de iodeto de lítio (eletrólito). O conjunto possui um fio externo condutor de corrente elétrica e é blindado com um revestimento de níquel ou qualquer outro aço inoxidável, que o fecha hermeticamente. As pilhas, cujas ddps valem 2,8 V, funcionam com base nas reações: $\text{Li}^0 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ (oxidação do lítio); $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$ (redução do iodo); $2\text{Li} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{LiI}$ (reação global). Destacam-se das demais pilhas e baterias por possuírem elevada resistência interna, longa duração de vida, extrema leveza e por não emitirem nenhum tipo de gás, preservando a saúde dos usuários de marca-passos e evitando frequentes cirurgias para a

troca dos mesmos. Entretanto, o elevado custo de pilhas e baterias compostas por lítio impede sua ampla utilização na sociedade atual.

As baterias elétricas representam o grande futuro das fontes energéticas portáteis, sendo cada vez mais fabricadas com materiais ecologicamente corretos. O tipo mais promissor, recentemente criado para utilização em carros elétricos, é a célula de combustível, dispositivo característico de conversão contínua de energia química em energia elétrica, da baixa ddp e da obtenção apenas de água como produto das reações de oxirredução. Essas reações de combustão liberam energia, a qual é usada para acionar o motor do automóvel: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ (oxidação do anodo de gás hidrogênio); $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ (redução do cátodo de gás oxigênio); $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (reação global de combustão). O hidrogênio é alimentado no anodo da célula e oxidado no catalisador de platina que o reveste, havendo a separação de dois elétrons e dois prótons (H^+) para cada molécula de H_2 . Os elétrons são transportados através de um circuito elétrico, constituindo uma corrente que realizará trabalho. Por sua vez, os prótons são transportados para o ctodo através do eletrólito ácido presente no centro da célula. No cátodo, oxigênio proveniente do ar é alimentado e reage com os prótons provenientes do hidrogênio e com os elétrons em movimento da corrente, produzindo vapor d'água. Como cada célula disponibiliza apenas 0,7 V, é necessária a associação de várias dessas, separando-as por pratos bipolares que sejam bons condutores de eletricidade e que possuam canais que permitam a entrada do combustível e do oxigênio em cada compartimento.

Para os carros elétricos, considerados a melhor solução contra os problemas ambientais gerados por automóveis, a melhor alternativa de bateria é a pilha movida à combustão. Isso se dá ao fato de serem mais leves e de não produzirem substâncias poluentes como as demais, sobretudo as de chumbo-ácido. As células combustíveis possuem maior rendimento do que a gasolina (90% contra 20%) e um custo de recarga por quilômetro rodado cerca de sete vezes menor, além de seu preço relativamente baixo de manutenção. Porém, devido ao seu elevado custo no mercado, à sua longa duração de recarga (de 7 a 8 horas), e à difícil obtenção, armazenamento e distribuição de combustível hidrogênio, os veículos elétricos são desprezados pela maioria da população consumidora da atualidade.

Mais empenhado do que nunca, o ser humano está constantemente desenvolvendo novas alternativas para o uso consciente e eficaz de baterias elétricas nas mais diferentes áreas, nos mais diferentes aparelhos simples, e principalmente na construção perfeita de veículos elétricos, os meios de transporte promissores do futuro. O homem necessitou de apenas uma ideia do passado, a de Volta, para inovar suas criações. A cada geração que passa, a humanidade se aproxima cada vez mais de um futuro tecnológico, baseado na utilização predominante de tecnologias eletrônicas.

BIBLIOGRAFIA

- FELTRE, RICARDO. *Química; Química Geral*. 6. ed. São Paulo, Moderna, 2004.
- FELTRE, RICARDO. *Química; Físico-Química*. 6. ed. São Paulo, Moderna, 2004.
- <http://www.apilhas.com/>
- <http://www.iq.ufrgs.br/aeq/html/publicacoes/matdid/livros/pdf/eletroquimica.pdf>
- <http://www.veiculoselectricospt.com/>
- <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/energia/pilhas-baterias-e-energia.php>
- <http://www.electronica-pt.com/index.php/content/view/40/39/>
- <http://www.guiadohardware.net/termos/nicad-niquel-cadmio>
- <http://www.mspc.eng.br/tecdiv/bat130.shtml>
- http://www.estavira.com/pp/anabelasilva/pilhas_electroquimicas__tipos.ppt
- http://efisica.if.usp.br/electricidade/basico/pilha/polarizacao_pilhas/
- <http://efisica.if.usp.br/electricidade/basico/pilha/seca/>
- <http://educar.sc.usp.br/quimapoio/outros.html>
- <http://eletronicos.hsw.uol.com.br/baterias-ion-litium.htm>
- <http://carros.hsw.uol.com.br/carros-eletricos.htm>
- <http://carros.hsw.uol.com.br/celula-combustivel1.htm>
- <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc11/v11a01.pdf>
- <http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/>