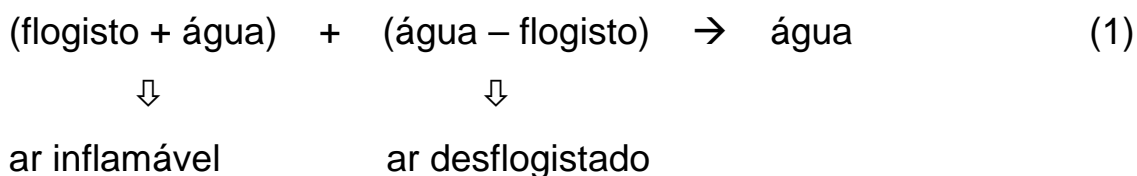


Breve historial do desenvolvimento da célula de combustível

Por volta dos anos 624 a.C. a 545 a.C., o filósofo grego pré-socrático, *Tales* de Mileto considerava a água como o material primordial e a essência de tudo o que havia no mundo. Hoje sabe-se que a molécula de água é constituída por dois elementos: hidrogénio e oxigénio, numa proporção molar de dois para um. O hidrogénio é o elemento mais abundante no Universo; é o elemento mais simples e mais leve e constitui cerca de 75% da massa do Universo. O astrofísico e prémio Nobel da Física em 1979 *Steven Weinberg* (1933-), a trabalhar actualmente na Universidade de *Harvard*, diz que 70 a 80% do Universo observável é constituído por hidrogénio e o resto essencialmente por hélio [1].

A história do hidrogénio remonta ao século XVIII quando é reconhecido pela primeira vez como substância diferente das conhecidas até à altura, contudo deve ter sido libertado nas reacções de metais com ácidos realizadas pelos alquimistas . Em 1766 *Henri Cavendish* (1731-1810) isola e caracteriza o “ar inflamável” (designação da época para hidrogénio), libertado pelos metais atacados pelos ácidos clorídrico e sulfúrico diluídos. Uma tal libertação já tinha sido relatada por *J. B. Van Helmont* (1577-1640) e por *R. Boyle* (1627-1691), mas ao contrário deles, *Cavendish* foi capaz de o identificar, reconhecendo que ele era diferente dos outros gases [2 e 3]. *Cavendish* pensou que o “ar inflamável dos metais” era o flogisto e visto que os metais deviam ser formados por uma “cal” ligada ao flogisto, era razoável supôr que o ácido libertaria o flogisto do metal [3]. Mais tarde, *Cavendish* [2] acreditou que o ar inflamável não era o flogisto simples mas flogisto

combinado com água. Ele pensava que o ar desflogistado (oxigénio) era água sem o seu flogisto. Representou a reacção entre os dois como uma transferência de flogisto, como se pode ver em (1).



No século XIX, por volta dos anos 20 reconhecem-se as potencialidades da aplicação do hidrogénio gasoso na produção de energia em máquinas. O Reverendo *William Cecil* (1792-1882)[4] explicou, à luz dos conhecimentos da época, a combustão do hidrogénio. *Cecil* apresentou à *Cambridge Philosophical Society* um artigo – *On the Application of Hydrogen Gas to Produce Moving Power in Machinery; with a Description of an Engine which is moved by the Pressure of the Atmosphere upon a Vacuum caused by Explosions of Hydrogen Gás and Atmospheric air* – onde descrevia um motor que funcionaria devido à combustão do hidrogénio, mas não se constata que este motor tenha sido realmente construído nesta altura. No entanto, a proposta de *Cecil* foi pioneira no estudo do uso do hidrogénio como combustível. Por volta de 1800 ocorre a descoberta da electrólise por dois cientistas ingleses: *William Nicholson* (1753-1815) e *Sir Anthony Carlisle* (1768-1840), seis anos após a execução de *Antoine Lavoisier* (1743-1794) e apenas uma semana depois do físico italiano *Alessandro Volta* (1745-1827) ter construído a primeira “célula eléctrica”. É nesta época, nomeadamente nos 150 anos seguintes que as propriedades do hidrogénio foram avidamente discutidas por

cientistas e por escritores de ficção científica. Um exemplo bem conhecido na “comunidade do hidrogénio” é um livro escrito em 1874, por *Júlio Verne* (1828-1905): “A Ilha Misteriosa”, em que descreve como o hidrogénio se tornará no principal combustível do mundo.

A primeira célula de combustível foi descrita por *Sir William Grove* (1811-1896), por volta de 1839. Após *Grove* ter evidenciado os princípios deste conversor electroquímico de energia, foi desenvolvido, entre 1860 e 1890, o motor de combustão interna. Em 1894, o químico alemão e prémio Nobel da química em 1909 *Friedrich Wilhelm Ostwald* (1853-1932), com base nos desenvolvimentos, ao nível da termodinâmica, de *Carnot*, *Thomson* e *Clausius*, explica num encontro da *Bunsen Gesellschaft*, que os motores de combustão interna deveriam ser substituídos por conversores electroquímicos devido a não terem as limitações do ciclo de *Carnot* e, por isso, não serem susceptíveis de uma perda de eficiência intrínseca. Ele apontou as diferenças fundamentais entre o motor de combustão interna e o conversor electroquímico, quatro anos após ter surgido o motor *Otto* [5].

Apesar da conversão energética electroquímica se revelar intrinsecamente mais eficiente, só passados mais de cem anos após o trabalho de *Grove* é que foi enfatizado o desenvolvimento dos conversores electroquímicos, nomeadamente na utilização em tecnologia aeroespacial. A utilização da pilha de combustível tardou pelo facto de não haver conhecimento detalhado da natureza da polarização electroquímica. Com efeito, a origem das perdas no

rendimento de um conversor electroquímico era então mal compreendida e a investigação dos mecanismos ainda incipiente.

A importância do hidrogénio, como combustível, surge entre 1920 e 1930, especialmente na Alemanha, Inglaterra e Canadá. A evolução do *Canada's Electrolyser Corporation Ltd.* (hoje um dos maiores produtores mundiais de centrais electrolíticas de hidrogénio) começou no início do século XX [6].

Por volta de 1920, o canadiano da Universidade de Toronto, *Alessander T. Stuart*, desenvolve e promove formas de tornar a central hidroeléctrica das Cataratas de Niagara híbrida, integrando carvão, coque ou outras fontes de carbono de modo a produzir o “gás de cidade” (mistura de monóxido de carbono com hidrogénio). Este gás servia para aquecer as casas, hotéis, apartamentos e para iluminação da via pública. Em 1934, a *Ontario Hydro* construiu uma central electrolítica de 400 kW com o objectivo de produzir hidrogénio, por forma a aquecer habitações ou até movimentar veículos, ainda em fase de teste. Em 1923 *John Burdon Sanderson Haldane* (1892-1964), numa conferência realizada na Universidade de Cambridge, afirmou que o hidrogénio poderia ser derivado do vento por via electrolítica, que se poderia armazenar no estado líquido conseguindo, por meio dele, obter o triplo do calor que se obtinha através do petróleo e que seria o combustível do futuro [4,6]. Nos anos 1930 havia muitos defensores da utilização de hidrogénio. O *Franz Lawaczeck*, um engenheiro alemão de turbinas, foi aparentemente das primeiras pessoas a sugerir, em 1930, que o hidrogénio poderia ser transportado em tubos e a utilização do hidrogénio líquido como combustível em foguetes.

Este desenhador alemão já em 1919 fazia esquiços de carros a funcionar a hidrogénio. Dos mais influentes na época foi o engenheiro alemão *Rudolf Erren*, perito em motores de combustão, que alimentava os motores de combustão interna com hidrogénio, nomeadamente os submarinos alemães e os seus tractores. Em 1938, nos Estados Unidos, o engenheiro aeronáutico de origem russa *Igor Sikorski* (1889-1972) mencionou a potencialidade do hidrogénio como um combustível a utilizar na aviação. Na Austrália, o uso industrial de hidrogénio começou pela altura da Segunda Guerra Mundial, uma vez que este país tinha perdido poços de petróleo em favor dos Japoneses.

Por volta dos anos 1950, o hidrogénio voltou a ter interesse, mas desta vez no contexto das células de combustível. Entre 1930 e 1950 o cientista inglês Francis Thomas Bacon (1904-1992) desenvolveu as células de combustível alcalinas, apresentando-as em finais dos anos 1950. Estas células foram utilizadas nos foguetões Apollo [7]. Um electroquímico reconhecido da Universidade de *Braunschweig* na Alemanha, *Eduard Justi* (1904-1986), trabalhou durante vários anos de modo a obter pilhas de combustível cada vez mais eficientes. Em 1962, na monografia *Cold Combustion – Fuel Cells*, *Eduard Justi* e um colaborador, *August Winsel*, discutiram a possibilidade de separar água em hidrogénio e oxigénio, armazenar estes gases separadamente e recombiná-los em pilhas de combustível. Em 1965, no livro *Energieumwandlung in Fest Körpern* (Energia e mudança em corpos sólidos) [6] encontra-se a proposta de *Justi* relativa à utilização de energia solar ao longo do Mediterrâneo para,

posteriormente, se produzir hidrogénio de modo a ser utilizado na Alemanha e noutros países.

Em 1962, o electroquímico australiano, *John Bockris*, propõe um plano para abastecer os Estados Unidos com energia solar – híbrida via hidrogénio.

Em suma, nos últimos anos do século XIX, o Homem poderia escolher a via térmica ou então a electroquímica em dispositivos que convertiam a energia química em trabalho mecânico. A via electroquímica não envolvia uma perda de eficiência intrínseca, pelo que oferecia uma vantagem. No entanto, foi escolhida a outra via e o principal motivo deveu-se ao conhecimento precário sobre o mecanismo da sobretensão, o que na prática conduziu a um rendimento inferior das pilhas de combustível comparativamente com os motores de combustão interna.

O desenvolvimento da cinética química precedente à cinética electroquímica e a pressão no início do século XX que exercia a termodinâmica, em detrimento da cinética, nas células electroquímicas, determinaram o rumo da evolução tecnológica [5]. Assim, optou-se pela via térmica com as consequências hoje bem conhecidas, nomeadamente a poluição atmosférica. Na década de 1960, *Richard Buckminster Fuller* (1895-1983) andava a fazer conferências dizendo aos estudantes universitários como utilizar a energia mundial disponível, e não só a energia fóssil. Por essa altura, a pilha de combustível foi usada nas missões espaciais pela NASA.

Procedendo a uma análise mais específica, constata-se que *Grove* construiu a primeira célula electroquímica de hidrogénio-oxigénio usando eléctrodos de platina em ácido sulfúrico diluído e ligando em série 26 dessas células, conseguiu a potência necessária para decompor a água. No entanto, notou a grande dificuldade que há em obter elevadas densidades de corrente - corrente por unidade de superfície dos respectivos eléctrodos – quando o combustível é um gás. Daí que a célula de hidrogénio-oxigénio só viria a desenvolver-se após os trabalhos do investigador *Bacon* sobre a natureza dos electrólitos [8].

Depois de 10 anos de trabalho, *Bacon* conseguiu construir eléctrodos de níquel poroso com uma estrutura de dupla porosidade que conseguia manter estável a zona da reacção gás/líquido/sólido por acção da pressão do gás, dum lado, e pelas forças capilares que o equilibram, do outro. Esta célula viria a ser a base das células de combustível do programa *NASA-Apollo* [8].

Por volta de 1970, o público começava a aperceber-se que teria de haver a substituição de combustíveis fósseis por outros não poluentes e durante a discussão do *General Motors Technical Center*, em *Michigan*, surge o termo “economia de hidrogénio”, cujo sentido para além de económico é ambiental.

Em 1960 menos de 4% da população mundial possuía veículos a motor de combustão ou eléctricos. Após 20 anos, 9% da população era dona de veículos e com base no índice de crescimento, em 2020, 15% da população mundial poderá ter um veículo. Devido à possibilidade, nas próximas duas décadas, de haver um aumento da população de seis biliões para aproximadamente sete biliões e

meio, o número de veículos poderá aumentar de 700 milhões para mais de 1,1 mil milhões. Actualmente, 75% dos veículos existentes no mundo estão concentrados nos Estados Unidos da América, Europa e Japão. Contudo, espera-se que mais de 60% do aumento das vendas de veículos nos próximos 10 anos ocorra na China, Brasil, Índia, Coreia, Rússia, México, Polónia e Tailândia [9]. O desafio consiste em criar veículos sustentáveis financeira e ambientalmente, seguros e eficazes, pelo que o desenvolvimento da pilha de combustível é de fulcral importância no combate à travagem ao aumento do efeito de estufa.

Bibliografia

- 1 Dossier Especial: Energias Alternativas - A Pilha de Combustível, em <http://www.negocios.pt/estatico/automovel2002energias.asp> (consultado em Novembro 2002).
- 2 Vincent, B. B. e Stengers, I., *Histoire de la Chemie*, La Decouverte, Paris, 1993, p. 106.
- 3 Hudson, J., *The History of Chemistry*, Macmillan, 1992, p. 53 – 59.
- 4 Armstrong, P., **Hydrogen Power-Science Fact or Science Fiction** (1996) em <http://www.borderlands.com/journal/h2.htm> (consultado em Outubro 2004).
Peter Long <http://www.ptc.com/company/mail/express200211/archeology.htm> e <http://www.eng.cam.ac.uk/DesignOffice/projects/cecil/indexframes.html> (consultado em Outubro 2004).
- 5 Bockris, J. O'M e Reddy, A. K. N., *Modern Electrochemistry . 2*, Plencetron Press, 1973.
- 6 Hoffmann, P., *Tomorrow's Energy – Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*, The MIT Press: Cambridge, USA, 2001.
- 7 <http://www.fuelcellscanada.ca/tech.html> (consultado em Outubro 2004).
- 8 Angrist, S. W., *Direct Energy Conversion*, 3rd edition, Allyn & Bacon, Boston, 1976.
- 9 Burns, L. D., McCormick, J. B. e Borroni-Bird, C. E., "Vehicle of change", *Scientific American* (Outubro, 2002) 41-49.