

- ⁷ Rangel, J.C.P.; *Da necessidade de uniformização da nomenclatura em química orgânica na língua portuguesa*. Rio de Janeiro, 1965.
- ⁸ Bicca de Alencastro, R.; *Quím. Nova* (1982) 5, 67.
- ⁹ Bicca de Alencastro, R. & Wircker, L.F. *Quím. Nova* (1984) 7, 150.
- ¹⁰ Bicca de Alencastro, R. & Wircker, L.F. *Nomenclatura da química orgânica; uma versão das regras da IUPAC (contendo a nomenclatura dos hidrocarbonetos, heterociclos e compostos funcionalizados contendo oxigênio, nitrogênio e halogênios)*. Rio de Janeiro, Inst. Quím., UFRJ, (1984).
Veja também Bicca de Alencastro, R. & Mano, E.; *Nomenclatura de Compostos Orgânicos*, Rio de Janeiro, Ed. Guanabara, (1987) 272p.
- ¹¹ Spialter, L.; *J. Amer. Chem. Soc.* (1963) 85, 2012.
- ¹² Spialter, L.; *J. Chem. Doc.* (1964) 4, 261.
- ¹³ Spialter, L.; *J. Chem. Doc.* (1964) 4, 269.
- ¹⁴ Lozac'h, N.; Goodson, A.L.; Powell, W.H.; *Angew Chem. Int. Ed. Eng.* (1979) 18, 887.
- ¹⁵ CASRegistry System. In: *CHEMICAL abstracts index guide: appendix II*. Columbus, Ohio, 1984. p. 89I; Dittmar, P.G.; Stobaugh, R.E.; Watson, C.E. *The Chemical Abstracts Service Chemical Registry System*; I. General design. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* (1976) 16, 111.
- ¹⁶ Vollmer, J.J.; *J. Chem. Ed.* (1986) 60, 192. Veja também Woodburn, H.M. *Using the Chemical Literature*, Marcel Dekker, Inc. N.Y. 1974.
- ¹⁷ International Union of Pure and Applied Chemistry. *Nomenclature of organic chemistry; definite rules for section C; characteristic groups containing carbon, hydrogen, oxygen nitrogen, halogen, sulfur, selenium, and/or tellurium*. London, Butterworths, (1965). 260p.
- ¹⁸ Chemical substance index names. In: *Chemical abstracts index guide, appendix IV*. Columbus, Ohio, 1984. p. 1011-2311.
- ¹⁹ Definitive Rules for Nomenclature of Steroids. *Pure Appl. Chem.* (1972) 31, 283.
- ²⁰ Descartes, B. *Discours de la Méthode*, Lyde, 1637. Trad. Port. de Cruz Costa, J.; Edição de Ouro, Livraria José Olympio Editora S/A., p. 67.
- ²¹ Grande Enciclopédia Delta Larrouse. Rio de Janeiro, Ed. Delta, 1971, v. 11, p. 5199.
- ²² "Simplified Molecular Input Line Entry System", Medchem Group, Pomona College, Claremont, Ca., U.S.A.

DIVULGAÇÃO

CÉLULAS A COMBUSTÍVEL: UMA ALTERNATIVA PROMISSORA PARA A GERAÇÃO DE ELETRICIDADE

Edson A. Ticianelli e Ernesto R. Gonzalez

*Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Física e Química de São Carlos
Universidade de São Paulo; C. Postal 369; 13560 - São Carlos (SP)*

Recebido em 10/11/88

ABSTRACT

In this paper it is presented a brief review of the state-of-the-art of several fuel cell technologies, namely, phosphoric acid, alkaline, solid polymer electrolyte, molten carbonate and solid oxide. General aspects related to the commercialization of fuel cells, possible application in Brazil, and a program and budget for research and development are discussed in terms of the Brazilian energy scenario and economy.

1. INTRODUÇÃO

As células a combustível são sistemas eletroquímicos capazes de converter a energia química de uma grande variedade de combustíveis diretamente em energia elétrica, sem as limitações de eficiência impostas pelo ciclo de Carnot inerente às máquinas térmicas. No estágio atual de desenvolvimento, o único combustível que permite obter densidades de corrente elétrica adequadas é o Hidrogênio, que pode ser produzido "in situ" através da reforma a vapor

de combustíveis convencionais.

Conforme está ilustrado no esquema da figura 1, na sua configuração básica, uma célula a combustível consta de dois eletrodos — um positivo, o cátodo e um eletrodo negativo, o ânodo — separados por um eletrólito que transporta íons. Na medida em que os eletrodos são supridos com os gases reagentes (hidrogênio para o ânodo e oxigênio ou ar atmosférico para o cátodo) aparece uma diferença de potencial entre os mesmos que, a circuito aberto, resulta da ordem de 1,0 V. Neste esquema o hidrogênio representa o combustível e o oxigênio ou ar atmosférico o agente oxidante.

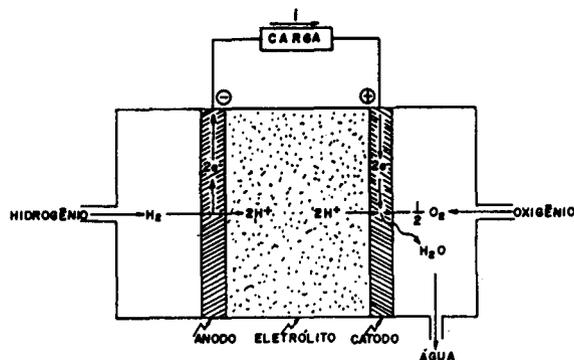


Figura 1. Esquema de uma célula a combustível unitária. Eletrólito ácido.

Na prática, diversas dessas unidades básicas são conectadas eletricamente para construir módulos com capacidade operacional. Estes incluem plantas geradoras de eletricidade com potência nominal variando entre 10^2 W e 10^7 W que tem sido desenvolvidas principalmente nos EUA, Japão e Europa, e testadas em diversas aplicações práticas.

No estágio atual de desenvolvimento a classificação das células a combustível é feita adotando-se o eletrólito como critério de referência. Assim, destacam-se atualmente as células de ácido fosfórico, alcalinas, de eletrólito polimérico sólido, de carbonatos fundidos e de óxidos sólidos. A seguir será feita uma breve descrição das principais características e usos destes diversos tipos de células.

Células de Ácido Fosfórico

Nestas células utiliza-se ácido fosfórico concentrado (95-98%) como eletrólito e a temperatura de operação situa-se entre 150 e 220°C. O eletrólito não é afetado por CO_2 , CO (< 1%) e outras impurezas e, portanto, a célula pode operar utilizando diretamente ar atmosférico como agente oxidante e hidrogênio impuro produzido, por exemplo, a partir da reforma de outros combustíveis tais como o metano, propano, gás natural, nafta, metanol, etc. O dióxido de carbono (CO_2) que é formado como subproduto do processo de reforma passa através da célula sem afetar o seu funcionamento.

Diversas plantas experimentais de células a combustível de ácido fosfórico (veja diagrama da figura 2) têm sido desenvolvidas, principalmente nos EUA¹⁻⁶. Duas unidades

de 4,8 MW foram desenvolvidas pela United Technologies Corporation (UTC-EUA) e instaladas em Nova Iorque e Tóquio (esta última foi comprada pelo governo do Japão). Por questões operacionais e pelo fato de ser uma primeira experiência em grande escala a unidade de Nova Iorque não chegou a entrar em funcionamento ainda. Porém, a de Tóquio está sendo testada e avaliada em funcionamento de forma constante. O hidrogênio utilizado para a alimentação das células é produzido "in situ" através da reforma de gás natural e a eficiência global, incluindo-se a de reforma e condicionamento da corrente (figura 2), está ao redor de 40% (portanto, superior à das usinas termoelétricas).

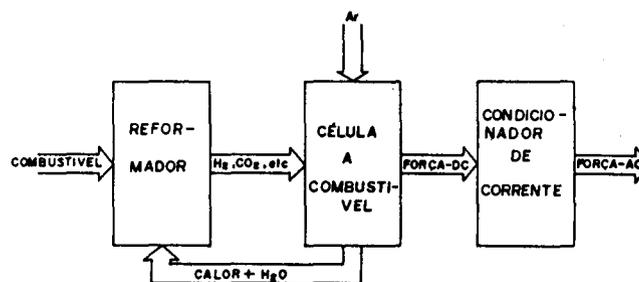


Figura 2. Diagrama de uma planta completa de célula a combustível ácida. O combustível injetado no reformador pode ser de gás natural, metano, propano, nafta, metanol, etanol, etc.

A UTC também fabricou 48 unidades de células de ácido fosfórico de 40 kW, as quais foram instaladas em diversos pontos dos EUA como fontes de eletricidade para hospitais, prédios habitacionais, centros comerciais, estações remotas, etc. O objetivo da UTC é demonstrar ao público a viabilidade técnico-econômica da tecnologia das células a combustível. Algumas destas unidades já acumulam períodos de funcionamento superiores a 8.000 horas.

Nos EUA, outras companhias como a Engelhard Industries, a Energy Research Corporation e a Westinghouse também têm-se dedicado à construção de células de ácido fosfórico visando aplicações estratégico-militares e a utilização em veículos elétricos.

Células Alcalinas

Neste tipo de células utiliza-se uma solução aquosa de hidróxido de potássio 30% como eletrólito e a temperatura de operação está ao redor de 70°C. O hidrogênio utilizado como combustível e o agente oxidante devem possuir elevada pureza pois o eletrólito pode reagir com gases ácidos tais como: CO_2 , CO , SO_2 , etc. e formar produtos insolúveis que acabam provocando danos irreversíveis ao sistema.

Unidades de células a combustível de 12 kW têm sido utilizadas nos EUA^{7,8} nos programas espaciais como fontes únicas de geração de eletricidade e água em espaçonaves tripuladas (Projeto Apollo e Space Shuttle). Na Europa⁷, diversas unidades de células alcalinas de 1 kW até 20 kW tem sido testadas para diversos fins entre os quais

destacam-se aplicações militares, industriais, veículos elétricos, etc.

Células de Eletrólito Polimérico Sólido

Nestas células o eletrólito consiste numa membrana condutora iônica umidecida com água e a temperatura de operação está por volta de 80°C. Para evitar o envenenamento dos eletrodos, deve-se utilizar hidrogênio com teor de CO menor que 0,1% como combustível, porém, o ar atmosférico pode ser perfeitamente utilizado como agente oxidante.

A General Electric (EUA) desenvolveu em 1963 duas unidades de 1 kW deste tipo de célula para o projeto espacial Gemini. Atualmente tem-se demonstrado que eletrodos de custo relativamente baixos podem ser usados, porém devido ao custo maior da membrana condutora iônica (Nafion-Dupont) em comparação ao ácido fosfórico, estas células têm sido produzidas apenas em quantidades limitadas para usos em rádios transmissores, vídeo-cassetes, etc. Por suas características, as células de eletrólito polimérico sólido podem atingir elevadas densidades de potência e, por este motivo, são as mais indicadas para utilização em veículos elétricos^{9,10}.

Células de Carbonatos Fundidos

Neste tipo de célula utilizam-se misturas de carbonatos de sódio, lítio e potássio como eletrólito e a temperatura de operação, dependente das proporções utilizadas na mistura de carbonatos, está entre 600 e 750°C. As principais vantagens destas células são: (1) o CO₂ e o CO são reagentes combustíveis; (2) a alta temperatura de operação dispensa o uso de catalisadores nobres para as reações eletroquímicas; (3) a temperatura de operação permite que a reforma de combustível seja feita dentro da célula. Também é possível o uso de combustíveis de reforma mais difícil como é o caso do carvão. A desvantagem fundamental relaciona-se à pouca estabilidade química dos materiais empregados na confecção dos módulos na elevada temperatura de operação.

No estado atual de desenvolvimento⁸, apenas alguns módulos de laboratório deste tipo de célula têm sido construídos e testados nos EUA e Japão. Vários anos de pesquisa e desenvolvimento ainda serão necessários para que se chegue a produzir plantas geradoras adequadas para aplicações práticas.

Células de Óxidos Sólidos

Os eletrólitos neste caso são óxidos refratários que exibem, mesmo no estado sólido, uma considerável condutividade iônica em temperaturas acima de 900°C. A vantagem desta célula é que seus próprios eletrodos podem atuar como reformadores de outros combustíveis, gerando o hidrogênio necessário para a alimentação.

O desenvolvimento desta célula ainda está na fase de protótipo de laboratório¹¹.

2. COMERCIALIZAÇÃO DAS CÉLULAS

As células a combustível não estão ainda em fase de comercialização a preços competitivos. Atualmente é possível comprar tanto nos EUA como na Europa, unidades de várias potências, mas a preços que refletem as condições artesanais de construção ainda empregadas.

A United Technologies (EUA) tem capacidade de fornecer um número limitado de unidades completas de células de ácido fosfórico de 40 kW a um custo de US\$ 8-10.000/kW². Segundo as estimativas da UTC, num futuro bastante próximo a companhia poderá produzir em série estas unidades e vendê-las a um preço da ordem de US\$ 2.000/kW. A Engelhard Industries (EUA) também espera colocar no mercado unidades entre 5 e 100 kW a um preço comparável ao da UTC².

A UTC e a Toshiba Corporation (Japão) criaram recentemente, a Internacional Fuel Cell Corporation com vistas à comercialização de unidades de 11 MW¹². Estas unidades estão programadas para operar com hidrogênio obtido pela reforma de gás natural, hidrocarbonetos líquidos ou metanol. Como meta inicial de comercialização está sendo considerada a venda, até 1990, de 23 unidades a um preço de US\$ 1000-1500/kW.

3. PROPOSTA PARA O BRASIL

Para o caso do Brasil, antes de se efetuar uma análise das potencialidades da utilização das células a combustível, torna-se necessário analisar qual o tipo de sistema que deveria ser desenvolvido.

As células ácidas (de ácido fosfórico ou eletrólito polimérico sólido) podem utilizar diretamente o hidrogênio produzido pela reforma de outros combustíveis. Estes, no caso brasileiro, poderiam ser etanol, metanol, biogás, os produtos da gaseificação da madeira ou carvão mineral além do gás natural e de alguns derivados do petróleo. Conforme mostram os gráficos da Figura 3, a grande vantagem das células a combustível seria sua maior eficiência no aproveitamento da energia destes combustíveis. Por exemplo, em veículos movidos a etanol, as células a combustível propiciariam, no estado atual de desenvolvimento, aproximadamente o dobro da quilometragem, por litro de combustível, do motor atualmente utilizado.

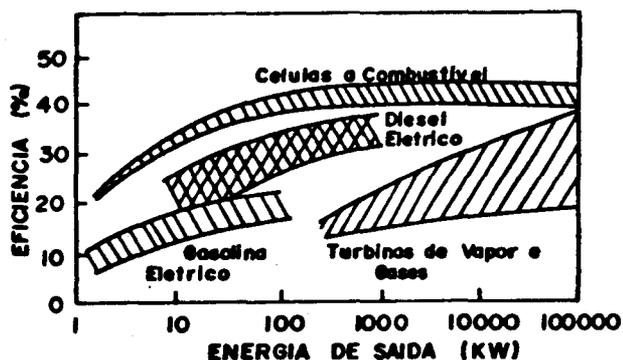


Figura 3. Eficiência como função da energia elétrica de saída¹.

As células alcalinas necessitam de hidrogênio puro para sua operação. Neste caso, portanto, a tecnologia é inteiramente compatível com o hidrogênio eletrolítico. No caso brasileiro, plantas de grande porte associadas a eletrolisadores de água e instaladas próximas a usinas hidroelétricas poderiam atuar como reguladores de fornecimento de energia elétrica. Assim, o desenvolvimento das células alcalinas está vinculado aos programas nos métodos de produção de hidrogênio eletrolítico bem como aos programas nos métodos de armazenamento e manuseio deste combustível.

Os demais tipos de células serão apenas realidade num futuro mais distante e, portanto, são mais difíceis de serem analisados dentro do contexto nacional. Assim, é mais adequado propor que no Brasil deva ser acelerado o desenvolvimento das células ácidas e alcalinas. A médio prazo poderiam ser desenvolvidas células de até 50 kW, para aplicações em estações remotas, na eletrificação rural e em veículos elétricos (incluindo-se trens, ônibus e aviões), utilizando o hidrogênio reformado de outros combustíveis e respeitando a maior disponibilidade local dos mesmos. A célula alcalina também deve ser desenvolvida, porém, com seus programas estreitamente vinculados aos de produção eletrolítica de hidrogênio.

Como as células a combustível não são fontes diretas de energia, mas sim, conversores eficientes de energia, o impacto provocado pelo uso das mesmas está relacionado com a racionalização do uso dos combustíveis. O grau de extensão desse impacto no próximo século, dependerá da fixação de uma política concreta de desenvolvimento das células no Brasil, conforme será abordado detalhadamente mais adiante.

4. ETAPAS PARA DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO

Um programa em células a combustível deve envolver uma série cronológica de etapas de desenvolvimento científico e tecnológico, compreendendo desde as pesquisas básicas de apoio até as de produção a nível comercial. Uma etapa essencial do processo seria a de mostrar aos usuários em potencial que a tecnologia desenvolvida é exequível técnica, operacional e comercialmente.

Como as células são modulares, as unidades de maior porte (50 kW, de acordo com o que já foi proposto) devem resultar do "Scale-up" de módulos menores e estes por sua vez de "know-how" adquirido dos programas de pesquisas básicas de apoio. Dentro deste contexto, sugerem-se as seguintes etapas para o desenvolvimento racional das células a combustível no Brasil:

a) *Pesquisas básicas de apoio.* As seguintes linhas de pesquisas deverão ser implementadas:

- pesquisa e desenvolvimento de eletrocatalisadores eletrolíticos;
- pesquisa e desenvolvimento dos eletrodos propriamente ditos;
- pesquisa e desenvolvimento dos materiais componentes;

- desenvolvimento dos sistemas periféricos de controle da unidade.

b) *Construção de módulos de pequeno porte.* Envolveria a construção de protótipos de laboratório de ~ 1 kW de potência nominal, utilizando-se alguns componentes (por ex. eletrodos) que poderiam ser importados de países, como os EUA, que já dispõem da tecnologia adequada. Paralelamente, as seguintes etapas deverão estar em andamento:

- produção de eletrodos eletroquimicamente eficientes, em tamanho compatível com o módulo de 1 kW e com vida útil adequada; produção seriada destes componentes;
- produção de outros componentes do módulo, com propriedades químicas e elétricas adequadas; produção seriada destes componentes;
- desenvolvimento e otimização dos sistemas periféricos de controle automático do módulo.

c) *Construção de módulos de maior porte.* Nesta etapa estariam incluídos os trabalhos de aglutinação e "scale-up" da tecnologia já desenvolvida, para a construção de módulos de até 50 kW. A seguinte ordem cronológica deveria ser adotada na evolução dos trabalhos:

- construção de protótipos a nível experimental de laboratório;
- capacitação da indústria nacional;
- construção e testes de planta piloto, cabeça de série;
- evolução da produção a nível comercial.

5. RECURSOS NECESSÁRIOS

No Brasil, as pesquisas em células a combustível começaram em 1977. Desde então 4 instituições se envolveram em atividades na área. O Grupo de Fontes não convencionais de Energia (Universidade Federal do Ceará) tem estudado materiais e células unitárias de laboratório; o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (Universidade de São Paulo) fez estudos na área de reforma de metanol para uso em células a combustível; a COPPE (Universidade Federal do Rio de Janeiro) desenvolveu, em 1983, um protótipo de célula alcalina de 150 W, estudou materiais e eletrodos e o Grupo de Eletroquímica de São Carlos – USP (Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo), vem mantendo desde 1981, um grupo de pesquisadores permanentemente dedicados ao desenvolvimento de componentes e protótipos de células a combustível de ácido fosfórico, tendo já construído e operado módulos de 50 a 200 W.

O apoio financeiro dado à área tem sido suficiente para o desenvolvimento dessas atividades que podem ser consideradas limitadas. No entanto, com o aumento observado do interesse internacional nas células a combustível e sua iminente comercialização nos EUA e Japão este apoio deverá ser significativamente crescente num futuro próximo para que se possa acompanhar de perto a evolução desta tecnologia e se estar preparado para sua utilização em larga escala.

6. CONCLUSÃO

Diante do quadro apresentado, resulta claro que o desenvolvimento e a utilização da tecnologia das células a combustível somente serão possíveis se houver um apoio significativo, pelo menos nos próximos 10 anos. Mais ainda, é preciso que os investimentos na área não sejam encarados como de rápido retorno.

A simples transferência de tecnologia de países como os EUA pode resultar em pendências ulteriores pois a maioria dos componentes das células seriam especificamente desenvolvidos pelo parque industrial do país de origem. Neste caso, uma alternativa que poderia ser mais viável seria o estabelecimento de um programa de cooperação internacional em que a capacitação da indústria para o fornecimento dos componentes fosse feita em ambos os países, cada qual se encarregando de algumas partes, de acordo com a conveniência e facilidade econômicas.

REFERÊNCIAS

- 1 Roteberg, Y.; Srinivasan, S.; "Fuel Cell Technologies - Status, Projections, Present and Future Applications", IV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica - São Carlos (SP), 1984.
- 2 Birnbaum, B.H.; "Fuel Cells for Developing Nation an Alternative" - Anais do Painel "Hidrogênio no Brasil - Presente e Futuro" p. 181, 1984.
- 3 Grevstad, P.E.; Falcinelli, R.; "40-kW Fuel Cell Power Plant Field Test Experience" - Natl. Fuel Cell Seminar, Tucson, p. 10, 1985.
- 4 Moard, D.M.; "40-kW Fuel Cell Installation Experience and Projections for Commercial Service" - Natl. Fuel Cell Seminar, Tucson, p. 24, 1985.
- 5 Houts, E.T.; Fortson Jr. H.S.; Hudleston, J.D.; "Power Quality and Harmonics Testing 40-kW on site Fuel Cell Grid Connected Power Plants" - Natl. Fuel Cell Seminar, Tucson, p. 19, 1985.
- 6 King, J.M.; Will, B.R.; "On site Phosphoric Acid Fuel Cell Technology Development" - Natl. Fuel Cell Seminar, Tucson, p. 25, 1985.
- 7 Vanden Bralck, H.; "Technology and Applications of ELENCO'S Alkaline Fuel Cells" - Natl. Fuel Cell Seminar, Tucson, p. 125, 1985.
- 8 Srinivasan, S.; "Fuel Cells for Extraterrestrial and Terrestrial Application", Proc. of the Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage, S. Srinivasan, S. Wagner and H. Wroblowa (Eds.), The Electrochemical Society Inc., Vol. 87-12, p. 108, 1987.
- 9 Ticianelli, E.A.; Srinivasan, S.; Gonzalez, E.R.; "Recent Advances in Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell Technology" - VI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica, São Paulo, 1988.
- 10 Ticianelli, E.A.; Derouin, C.R.; Srinivasan, S.; "Localization of Platinum in Low Catalyst Loading Electrodes to Attain High Power Density in SPE Fuel Cells", - *J. Electroanal. Chem.*, no prelo.
- 11 Srinivasan, S.; Ticianelli, E.A.; "Progress In High Power Density Fuel Cells" - 174th Electrochemical Society Meeting, Chicago, Illinois, 1988.
- 12 Handley, L.M.; Cannon, C.A.; - "Commercialization of an 11-MW Fuel Cell" - Natl. Fuel Cell Seminar, Tucson, p. 198, 1985.

DIVULGAÇÃO

PIRETRÓIDES COMO UMA CLASSE DE INSETICIDAS. APLICAÇÃO, DESENVOLVIMENTO QUÍMICO E PERSPECTIVAS

C. Kascheres e I.B.S. Cunha

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas; C. Postal 6154; 13081 - Campinas (SP)

Recebido em 21/12/88

INTRODUÇÃO

A utilização de inseticidas tem sido alvo de grande polêmica atualmente. Os críticos discutem os efeitos prejudiciais na vida selvagem e na saúde humana e os defensores falam das vidas que foram salvas como resultado do aumen-

to de produção agrícola e do combate a doenças como malária.

Na verdade é difícil imaginar a eliminação de inseticidas. A tendência é de procurar compostos biodegradáveis com o mínimo de efeitos colaterais e o máximo de efeitos específicos contra os insetos.