

Avanços e Problemas em Células a Combustível de Etanol Direto

Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

As células a combustível de membrana de intercâmbio de prótons (PMFC) são conversores de energia de elevada eficiência e compatibilidade ambiental. Tradicionalmente essas células operam com hidrogênio como combustível. Entretanto, o hidrogênio apresenta problemas de produção, armazenamento e distribuição. Assim, existe um esforço internacional para utilizar alcoóis de baixa massa molecular diretamente como combustíveis. Para o Brasil, a opção mais interessante é usar etanol, ou seja, o bioetanol produzido a partir da cana de açúcar. Entretanto, a oxidação do etanol na célula é uma reação lenta e também incompleta levando à formação de acetaldeído e ácido acético como produtos no lugar do produto da oxidação completa, o dióxido de carbono.

Inicialmente, a platina era utilizada como eletrocatalisador, o que limita o uso desse metal a forma de nanopátulas. Muitos progressos foram realizados nas últimas décadas para reduzir a quantidade de platina utilizada e para aumentar a eficiência da eletrocatalise. Isso tem-se conseguido principalmente através da formação de ligas de platina com metais de transição menos nobres. Estes metais podem formar espécies contendo oxigênio com mais facilidade do que a platina (em menores potenciais) o que ajuda na oxidação de espécies intermediárias indesejáveis. Outro efeito desses metais é modificar a ocupação eletrônica dos orbitais da platina afetando a adsorção de reagentes e intermediários.

No intuito de entender a oxidação do etanol sobre platina, a reação foi estudada sobre superfícies monocristalinas bem definidas. Assim, foi encontrado que superfícies com grandes terraços que podem adsorver por inteiro a molécula de etanol não favorecem a quebra da ligação carbono-carbono. Entretanto, superfícies com terraços mais curtos adsorvem o etanol com os átomos de carbono separados por um degrau. Isto aumenta a energia da ligação com o resultado que a quebra é facilitada. Infelizmente, não tem sido possível até agora trasladar essas superfícies ao domínio real dos catalisadores usados nas células a combustível.

Na maioria dos eletro-catalisadores convencionais, a conversão de etanol para dióxido de carbono não ultrapassa 8%, nas temperaturas de 70-90 °C. Ou seja que nessas temperaturas esses catalisadores levam à formação de produtos de reação com dois carbonos. Em outras palavras, esses catalisadores não conseguem quebrar a ligação carbono-carbono presente no etanol, o que é necessário para formar dióxido de carbono como produto. Nesta apresentação se discute uma estratégia diferente daquela que consiste em tentar modificar o catalisador, a de aumentar a temperatura da célula para assistir o efeito eletrocatalítico. Entretanto esta abordagem cria um sério problema, já que a membrana/eletrólito deve ser condutora de prótons. Em temperaturas maiores do que

100 °C essa membrana perde água o que dificulta a condutividade dos prótons. Isto faz necessário utilizar membranas/eletrólito que possam trabalhar em temperaturas mais elevadas. Nesse trabalho se utilizaram membranas de 2,5-benzimidazol (ABPBI), sintetizadas nesse laboratório e membranas comerciais de m-polybenzimidazol (PBI), ambas impregnadas com ácido fosfórico. Estas membranas permitem trabalhar em temperaturas de até 200 °C.

Os catalisadores utilizados no anodo foram Pt/C, PtRu/C, PtSn/C, PtW/C, PtRh/C e PtOs/C. Os catalisadores foram preparados a partir de precursores adequados por redução com borohidreto de sódio e, no geral a composição dos catalisadores bimetálicos foi por volta de 50 átomos %. Os catalisadores foram caracterizados fisicamente com técnicas de DRX, TEM, EDX, XPS e TPR. E utilizados para fabricar eletrodos de difusão de gás para as células que foram alimentadas com uma mistura de etanol e água no anodo, previamente vaporizada em um vaporizador de aço. O catodo foi alimentado com oxigênio.

Trabalhos prévios com esses catalisadores tinham sido feitos em temperaturas de 70-90 °C, especialmente com catalisadores do tipo Pt Sn/C. Esses estudos mostraram que para se ter um catalisador eficiente se precisa tanto de átomos de estanho formando liga com a platina quanto de estanho não ligado, que pode formar mais facilmente espécies com oxigênio.

Os resultados com as membranas de ABPBI foram relativamente bons, especialmente pelo fato de as membranas apresentarem baixa permeabilidade ao etanol. Isto é importante para diminuir o efeito de cruzamento do etanol para o catodo, onde pode se oxidar e diminuir o potencial do catodo, prejudicando a eficiência da célula. Por outro lado, as membranas de ABPBI mostraram alguma instabilidade frente aos radicais hidroxila, que são formados no catodo na redução de oxigênio.

Na célula com membrana de PBI foram testados todos os catalisadores, encontrando-se resultados interessantes. Os catalisadores bimetálicos foram melhores do que a platina pura em termos de produção de potência da célula. Entretanto foram piores do que a platina pura para promover a conversão completa do etanol em dióxido de carbono. Isto mostra claramente que a platina pura é mais efetiva para promover a adsorção, desidrogenação e quebra da molécula de etanol e que a presença de um segundo metal diminui a área ativa disponível para essas funções. Na temperatura de 200 °C foi conseguido em platina pura uma conversão para dióxido de carbono de 35 %, a mais alta observada até o presente. Em catalisadores binários, principalmente em platina-osmio foram conseguidas densidades de potência de 60 mW cm⁻². Porém, a conversão para CO₂ foi somente de 25%.