

Pilhas e baterias: relato científico nas principais descobertas para sua formação

João Lucas C. Carmona

Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

Moacir G. Oliveira Junior

Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

Rodrigo S. Lapa

Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

José Ricardo C. Salgado*

Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

RESUMO

A “Era da Informação”, também conhecida como “Era Digital”, transformou exponencialmente o modo de vida da humanidade. O anseio pelo conhecimento - “o novo” - é o grande estímulo para o desenvolvimento de novas tecnologias que mudam nosso comportamento de maneira tão radical. Graças aos trabalhos de muitos cientistas do passado, hoje a “Era da informação” conta com a portabilidade, que só foi possível pelo desenvolvimento constante de pilhas e baterias cada vez mais eficientes, possibilitando o uso de eletrônicos não diretamente ligados a uma fonte de energia. Hoje, os principais processos eletroquímicos estão presentes em quase todo setor industrial. Como descobriram? Quem descobriu? Quando? O que os motivou? É bem complicado responder a essas perguntas de maneira direta, pois o avanço da eletroquímica dependeu da contribuição de vários cientistas. Nesse contexto, é feito um breve relato dos principais cientistas, a fim de apresentar a evolução da eletroquímica.

Palavras-chave: cientistas; eletroquímica; energia; reações de óxido-redução

1. Introdução

A “Era da Informação”, também conhecida como “Era Digital”, transformou exponencialmente o modo de vida da humanidade, principalmente a partir do século XXI. O anseio pelo conhecimento - “o novo” - é o grande estímulo para o desenvolvimento de novas tecnologias que mudam nosso comportamento de maneira tão radical.

Na atualidade, estar “conectado” tornou-se uma necessidade, de tal maneira que tanto os governos quanto a indústria estimulam cada vez mais pessoas a acessar a internet. Com tanta necessidade de se estar conectado, a indústria tecnológica precisou inovar, tanto que hoje existem diversas formas de estar conectado, mas é quase certo que se não fosse pela evolução da eletroquímica a “Era da Informação” estaria desinformada. Graças aos

A “Era da Informação” conta com a portabilidade, que só foi possível pelo desenvolvimento de pilhas e baterias cada vez mais eficientes e duradouras

trabalhos de muitos cientistas, físicos e químicos, do passado, hoje a “Era da Informação” conta com a portabilidade, que só foi possível pelo desenvolvimento de pilhas e baterias cada vez mais eficientes e duradouras, que possibilitam o uso de eletrônicos que não estejam ligados diretamente a alguma fonte de energia. Está claro que a eletroquímica, também chamada de reações químicas

de oxirredução, não se limita à criação de pilhas e baterias. Hoje, os principais processos eletroquímicos estão presentes em quase todo setor industrial. Como

descobriram? Quem descobriu? Quando? O que os motivou? É bem complicado responder a essas perguntas de maneira direta, pois o avanço da eletroquímica dependeu da contribuição de vários cientistas, em diversos períodos. Nesse contexto, um breve relato científico dos principais cientistas é feito neste artigo, a fim de apresentar a evolução da eletroquímica, como mostram as Figs. 1 e 2.



Figura 1 - Resumo dos principais cientistas, 1780-1836.

*Autor de correspondência. E-mail: jose.salgado@unila.edu.br.



Figura 2 - Resumo dos principais cientistas, 1859-1905.

1.1. Luigi Galvani - 1780

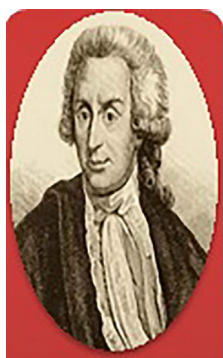


Figura 3 - Luigi Galvani.

Luigi Galvani (1737-1798), Fig. 3, foi um médico, investigador e anatomista italiano cujos estudos e experimentos contribuíram ricamente para que a eletroquímica alcançasse a relevância que possui atualmente e culminaram em descobertas importantíssimas

para a tecnologia contemporânea [1,2]. Seus experimentos com rãs dissecadas deram o “pontapé inicial” nas pesquisas com correntes elétricas e que depois de muita inovação e evolução resultariam nas pilhas e baterias que temos hoje [3]. O experimento de Galvani consistia na parte inferior de uma rã, com a medula espinhal e os nervos expostos, na qual tentaria de diversas maneiras causar contrações, utilizando eletricidade. Em um primeiro momento, Galvani conectou essa parte da rã a um gerador artificial de eletricidade (garrafa de Leyden - 1746) e percebeu que este era eficaz em causar contrações [3]. Após esse teste, Galvani decidiu experimentar a “eletricidade natural da atmosfera”, que havia sido descoberta por Benjamin Franklin (1706-1790).

Nesse contexto, Franklin propôs que a atmosfera possuiria uma eletricidade natural, e que essa matéria elétrica poderia fluir por entre diferentes corpos. Quando um corpo entrasse em contato com esse “fluido elétrico”, ele poderia eletrizar-se, adquirindo carga. Se o corpo recebesse um excesso de car-

ga, seria chamado de positivo. Se o corpo perdesse carga, seria chamado de negativo. Assim, afirmou que essa matéria elétrica nunca se perde, ou seja, nunca é destruída, apenas transferida de um corpo a outro, o que chamamos hoje de conservação da carga [4]. Nos experimentos, em um dia de tempestade, Galvani colocou a rã do lado de fora de sua casa e conectou os nervos do animal por um gancho de bronze a fios de ferro que foram esticados e apontados para o céu. Novamente, houve contrações nos membros. Desejando ir mais a fundo na pesquisa, ele repetiu esse experimento, mas em um dia sem tempestades, amarrando o fio na grade de ferro de sua sacada. Esperou por horas e também aconteceram as contrações, sem que ele entendesse como ocorria esse efeito. Contudo, quando ele aproximava o gancho de bronze conectado à medula à grade, podia notar que as pernas se mexiam [1]. Galvani resolveu então testar em um ambiente sem interferência externa. Repetiu-o então dentro de sua casa, substituindo a grade da sacada por uma mesa de ferro, e os resultados foram os mesmos. Galvani percebeu então que as contrações não necessitavam de eletricidade, mas que aconteciam quando as extremidades do sistema nervoso da rã eram conectadas por algum material condutor. Para confirmar, o italiano testou novamente as contrações, utilizando agora uma ferramenta formada por uma parte de cobre e outra de zinco. A hipótese foi confirmada [1]. De seus experimentos com as rãs, Galvani concluiu que os animais possuíam uma

estudos e experimentos contribuíram ricamente para que a eletroquímica alcançasse a relevância que possui atualmente e culminaram em descobertas importantíssimas para a tecnologia contemporânea

“eletricidade intrínseca”, que mesmo depois da morte destes poderia ser manifestada quando do contato do sistema nervoso com materiais condutores. Galvani chamou essa eletricidade intrínseca de eletricidade animal [5]. Com as invenções de Luigi Galvani, a célula galvânica, o galvanômetro e o processo de galvanização perpetuam o nome de Galvani até os dias atuais, em sua homenagem.

1.2. Alessandro Volta - 1799



Figura 4 - Alessandro Volta.

Intrigado com os resultados obtidos pelos experimentos de Galvani, o também físico e médico italiano Alessandro Volta (1745-1827), Fig. 4, repetiu seus experimentos e obteve os mesmos resultados [6]. Surgia assim uma disputa entre os dois pesquisadores sobre a “eletricidade animal”. Contudo, Volta não estava totalmente convencido da existência dessa “eletricidade animal”. Volta acreditava que o simples contato dos diferentes metais com os nervos da rã já era suficiente para ocasionar as contrações. Assim, a rã serviria apenas como um detector de diferença de potencial elétrico [3]. Impulsionado por essa teoria da eletricidade produzida por dois metais diferentes, Volta con-

seguiu produzir a primeira fonte de corrente elétrica constante, sem a necessidade de ser recarregada, como era o caso da garrafa de Leyden [7]. O experimento consistia em discos de dois metais condutores diferentes (prata e zinco, prata e estanho ou cobre e estanho) empilhados alternadamente, separados por um disco de material absorvente (papelão, por exemplo) embebido em alguma solução ácida ou salina [7]. Devido ao “empilhamento” dos discos, esse gerador de eletricidade foi chamado de pilha voltaica [8]. Nas pilhas voltaicas eram conectados fios metálicos, capazes de conduzir a eletricidade produzida, que foi denominada “corrente galvânica”. Volta acreditava que a eletricidade se dava

pelo contato entre os dois metais condutores diferentes, sem entender a importância da solução eletrolítica, que só seria estudada por Michael Faraday em 1834 [7]. A pilha de Volta contribuiu para os estudos e experimentos de diversos cientistas, que até então estavam limitados pelo uso das ferramentas usuais [8].

1.3. William Nicholson - 1800

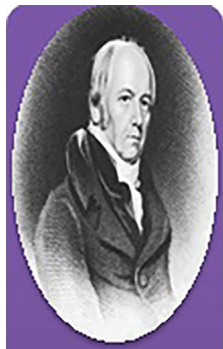


Figura 5 - William Nicholson.

Munido da nova invenção criada por Alessandro Volta, o inglês William Nicholson (1753-1815), Fig. 5, e o médico Anthony Carlisle (1768-1840) conseguiram separar a água nos seus dois elementos constituintes, hidrogênio e oxigênio, fenômeno que foi chamado de eletrólise [9]. Os dois cientistas construíram uma pilha de Volta, formada por 17 pares de moedas de zinco e prata, em um circuito fechado por fios de latão. Quando aplicada uma gota de água na placa superior, puderam observar a formação de um gás sobre o fio conectado à prata e a oxidação do fio conectado ao zinco. Nicholson supôs que o gás formado era hidrogênio e que o agente oxidante fosse o oxigênio. Para confirmar, os dois cientistas repetiram o experimento, mas trocaram os fios de latão por fios de platina. Como a platina não oxida com oxigênio, o resultado foi a liberação de gases em ambos os fios. Tal observação atestou a suposição de os gases serem hidrogênio e oxigênio. Com a pilha de Volta foi possível a reação de decomposição da água [9]. Baseando-se nas descobertas dos cientistas conterrâneos, o britânico Sir Robert Grove montou em 1839 a primeira célula combustível, que era capaz de transformar a energia proveniente das reações químicas de reagentes consumidos externamente em energia elétrica [10]. Grove imaginou o processo inverso da reação da eletrólise, ou seja, reagiu gás hidrogênio e gás oxigênio e observou a formação de água e energia elétrica.

1.4. Johann Wilhelm Ritter - 1800

Fascinado com o experimento de Nicholson e Carlisle, 1800, o físico e químico alemão Johann Ritter (1776-1810),



Figura 6 - Johann Wilhelm Ritter.

lhante ao da pilha de Volta, com a diferença de que sua pilha funcionava por mais tempo. Conforme diz McRae, Ritter foi progredindo em suas experiências até conseguir desenvolver uma bateria capaz de armazenar cargas elétricas [13]. Ritter percebeu que havia calor nas correntes elétricas, dando início aos estudos da termoeletricidade. Além disso, um dos seus feitos mais notórios aconteceu enquanto trabalhava com papéis ensopados com cloreto de prata. Já havendo observado que o cloreto de prata fazia com que o papel escurecesse na presença de luz, Ritter expôs um pedaço desse papel ao sol. O resultado foi um escurecimento mais forte. Então, ele entendeu que tal fenômeno se dava pela incidência de raios que se encontravam acima do espectro conhecido. Tais raios foram futuramente chamados de ultravioleta.

1.5. William Hyde Wollaston - 1806



Figura 7 - William Hyde Wollaston.

Por causa desse processo, ele conseguiu descobrir dois novos elementos, o paládio e o ródio, e contribuiu no descobrimento de outros elementos do grupo da platina [21]. Baseado em alguns estudos iniciados por Newton sobre a natureza da luz solar, Wollaston desenvolveu o primeiro espectrômetro, junto com Joseph von

Fig. 6, resolveu repeti-lo, mas dispôs os eletrodos de uma maneira que pudesse recolher os gases formados separadamente.

Foi um sucesso [11,12]. Por causa de suas experiências com células eletrolíticas, Ritter foi capaz de criar, em 1802, uma pilha seca, com um princípio semelhante ao da pilha de Volta, com a diferença de que sua pilha funcionava por mais tempo.

Conforme diz McRae, Ritter foi progredindo em suas experiências até conseguir desenvolver uma bateria capaz de armazenar cargas elétricas [13]. Ritter percebeu que havia calor nas correntes elétricas, dando início aos estudos da termoeletricidade. Além disso, um dos seus feitos mais notórios aconteceu enquanto trabalhava com papéis ensopados com cloreto de prata. Já havendo observado que o cloreto de prata fazia com que o papel escurecesse na presença de luz, Ritter expôs um pedaço desse papel ao sol. O resultado foi um escurecimento mais forte. Então, ele entendeu que tal fenômeno se dava pela incidência de raios que se encontravam acima do espectro conhecido. Tais raios foram futuramente chamados de ultravioleta.

William Wollaston (1766-1828), Fig. 7, um cientista químico e físico inglês, em seus estudos, aprimorou a pilha voltaica, ao considerar a importância do eletrodo de zinco [19,20]. Wollaston também desenvolveu um método físico-químico para o isolamento da platina.

Por causa desse processo, ele conseguiu descobrir dois novos elementos, o paládio e o ródio, e contribuiu no descobrimento de outros elementos do grupo da platina [21]. Baseado em alguns estudos iniciados por Newton sobre a natureza da luz solar, Wollaston desenvolveu o primeiro espectrômetro, junto com Joseph von

Fraunhofer (1787-1826), e com ele conseguiu observar as linhas escuras do espectro luminoso [22,23]. Passou seus últimos anos realizando experiências com eletricidade, que culminaram no desenvolvimento do primeiro motor elétrico, embora os créditos pela criação do motor tenham ficado todos com seu conterrâneo Michael Faraday [19].

1.6. Jacob Berzelius - 1810



Figura 8 - Jöns Jacob Berzelius.

Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), Fig. 8, nascido na Suécia, trabalhou como professor e se tornou membro da Royal Swedish Academy of Sciences, em 1808. Considerado um dos fundadores da química moderna, conhecido especialmente por determinar pesos atômicos e desenvolver símbolos químicos modernos, dentre outros, na eletroquímica contribuiu diretamente com sua teoria eletroquímica. Berzelius insistiu que qualquer nova teoria fosse verificável pelo atual conhecimento químico [17]. O dualismo eletroquímico tornou-se o destaque de sua carreira; um pouco após Davy, Berzelius demonstrou a capacidade da pilha voltaica de decompor produtos químicos em pares de constituintes eletricamente opostos. Com isso, pôde revisar e generalizar a relação química entre ácidos e bases, antes estudada por Lavoisier. Isso trouxe para a química uma mudança radical no conceito sobre as bases, que antes eram vistas somente como substâncias passivas [18].

1.7. Humphry Hyde Davy - 1815



Figura 9 - Humphry Hyde Davy.

Instigado e com certas dúvidas a respeito das teorias de Volta, o químico inglês Humphry Davy (1778-1829), Fig. 9, decidiu estudar as pilhas voltaicas para obter suas próprias conclusões. De suas observações, Davy contestou a afirmação de Alessandro Volta

de que a eletricidade era gerada pelo contato entre metais diferentes, afirmando que a corrente elétrica era gerada por reações químicas que ocorriam ali [14,15]. Entusiasmado também com a descoberta feita através da eletrólise da água realizada por Nicholson e Carlisle, Davy passou a estudar também os fenômenos eletroquímicos. Pelos princípios da eletrólise, Davy decomps, em 1807, a soda e a “potassa” (substâncias altamente alcalinas), que levaram à descoberta do sódio e do potássio (elementos que até então não tinham sido isolados, devido a sua alta reatividade). No ano seguinte, ainda usando métodos eletroquímicos, Davy conseguiu obter outros elementos como estrôncio, bário, boro, cálcio e magnésio [8]. Davy utilizou também da eletroquímica para tentar descobrir se o enxofre, o nitrogênio e o carbono eram substâncias simples ou compostas. Dessa forma, concluiu que todas eram substâncias simples [16]. Em 1815, Humphry Davy inventou a que ficaria conhecida como “lâmpada de Davy”. Essa lâmpada era nada mais nada menos que uma lamparina protegida por uma rede metálica (geralmente de cobre), cujo calor emitido era menor que o das lamparinas comuns. Por causa disso, essa lâmpada garantiu a segurança de muitos trabalhadores, especialmente dos operários das minas, pois essa redução na emissão de calor prevenia a explosão do gás metano presente nesses ambientes, reduzindo muito o número de mortes [17].

1.8. Michael Faraday - 1833



Figura 10 - Michael Faraday.

Iniciado na carreira científica como assistente de Davy, o britânico Michael Faraday (1791-1867), Fig. 10, dado seu caráter marcadamente multidisciplinar, revolucionaria as pesquisas sobre eletromagnetismo e também sobre a eletroquímica

[21,24,25]. A primeira descoberta de Faraday sobre eletromagnetismo foi realizada em 1821, quando publicou seu trabalho sobre rotação eletromagnética (o princípio do funcionamento de um motor elétrico), e em 1831 descobriu o fenômeno da indução eletromagnética, ou seja, a produção de eletricidade em um fio (circuito fechado) aproximado a

um campo magnético. Esse fenômeno ficou posteriormente conhecido como lei de indução de Faraday e explicou os princípios básicos do funcionamento de um transformador e de um gerador elétrico. Essas descobertas foram essenciais para o avanço tecnológico baseado na eletricidade. Se o funcionamento for ao contrário, torna-se um motor elétrico, motivo pelo qual os créditos são atribuídos a Faraday [26]. Na eletroquímica, suas pesquisas são igualmente importantes. Foi Faraday quem criou e definiu alguns termos muito presentes na química: íon (átomo com carga elétrica), ânion (íon com carga negativa), cátion (íon com carga positiva), eletrólito e eletrodo, entre outros [4]. Renomeou também os polos opostos dos sistemas eletrolíticos: o polo negativo passou a ser chamado de ânodo e o polo positivo de cátodo. Definiu também o conceito de afinidade química entre dois elementos: qual tenderia mais a deslocar-se ao polo positivo e qual tenderia ao polo negativo, em uma decomposição [8]. Faraday formulou também duas leis sobre a eletroquímica, conhecidas como leis de Faraday. A primeira diz que a massa da substância eletrolisada depende diretamente da carga elétrica presente na solução, e a segunda diz que a massa depende diretamente do equivalente-grama (massa de uma substância que reage com um mol de elétrons) do elemento [27]. Nesse contexto, resumiu que as reações eletroquímicas dependem diretamente da corrente elétrica que atravessa o sistema [27]. Por seus feitos, Faraday é conhecido como o “pai da eletrotécnica” e será lembrado eternamente no Sistema Internacional de Unidades, onde a unidade de capacitância é chamada de Faraday em sua homenagem.

1.9. John Frederic Daniell - 1836



Figura 11 - John Daniell.

John Daniell (1790-1845), Fig. 11, intrigado pela pouca capacidade de manutenção da corrente elétrica das pilhas existentes até então, aprofundou-se no assunto. Em 1836, inventou a primeira pilha capaz de manter a corrente elétrica por um tempo considerável [28]. Daniell construiu sua pilha

utilizando uma placa de zinco e uma placa de cobre. Tendo em mãos um recipiente de barro e um de vidro, preencheu o de barro com uma solução de sulfato de zinco e preencheu o de vidro com uma solução de sulfato de cobre. Em seguida, imergiu cada placa na solução contendo seus respectivos sais e conectou-as através de fios. Além disso, fez uso de uma ponte salina, que tornou o experimento um circuito fechado [28]. Daniell observou que a pilha possuía maior tempo de manutenção de carga e deduziu que essa eficiência se dava pela utilização de dois eletrólitos separados em vez de um, como na pilha de Volta [28]. A pilha criada por ele acabou sendo batizada de “pilha de Daniell”, nome pelo qual ainda é conhecida, e representa um dos esquemas mais simples e didáticos do funcionamento de uma pilha.

1.10 Robert Bunsen - 1859



Figura 12 - Robert Wilhelm Bunsen.

Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899), Fig. 12, foi um químico alemão que se dedicou principalmente ao trabalho experimental e analítico [29-31]. Em relação à eletroquímica, em 1841, Bunsen desenvolveu uma bateria de carbono-zinco que recebeu seu nome. Tempos depois, desenvolveu o fotômetro de graxa para medir a luz produzida por sua bateria. Bunsen foi o primeiro a obter o magnésio em estado metálico, e assim pôde estudar suas propriedades [29]. Dentre suas muitas invenções e descobertas, Bunsen é mais conhecido pela invenção do bico de Bunsen, instrumento usado para aquecimento de substâncias não inflamáveis, trabalhando com o controle da combustão pela entrada de ar e permitindo que a quantidade de calor produzida na chama seja controlada [29].

1.11. Josiah Latimer Clark - 1873

O britânico Josiah Latimer Clark (1822-1898), Fig. 13, teve seu primeiro contato com a química ainda na escola, e seu primeiro emprego também foi nessa área. Na eletroquímica, sua principal contribuição foi a pilha padrão de Clark, em 1873, também chamada de célula. Essa célula pode ser vista como uma melhoria da pilha de Daniell, com



Figura 13 - Josiah Latimer Clark.

criando-se então a primeira célula padrão comercialmente bem-sucedida [32].

1.12. Josiah Willard Gibbs - 1875



Figura 14 - Josiah Willard Gibbs.

o intuito de produzir uma tensão altamente estável. Era composta de eletrodos de amálgama de mercúrio e zinco em uma solução saturada de sulfato de zinco. Houve alguns problemas técnicos em seu projeto inicial, mas que com sua reprodução foram sanados, criando-se então a primeira célula padrão comercialmente bem-sucedida [32].

Na história da eletroquímica, Josiah Willard Gibbs (1839-1903), Fig. 14, destacou-se atuando na área da termodinâmica. Conforme adquiria conhecimentos, nos Estados Unidos e na Europa, foi deixando de lado sua formação em engenharia e entrando para a história com sua carreira subsequente. Após 1870, ele voltou sua atenção a termodinâmica, quando já havia diversos estudos dentro desse ramo, como os de Rudolf Clausius (1822-1888), William Thomson (1824-1907), Carnot (1796-1832) e outros [33]. Uma das grandes contribuições de Gibbs foi uma teoria para prever se uma reação química é espontânea com base em sua energia livre e no conceito de potencial. Nesse sentido, a energia livre de Gibbs é igual ao número de elétrons envolvidos na reação vezes a constante de Faraday e o potencial de célula. Caso o valor de potencial seja positivo, isto é, uma pilha galvânica, o valor da energia livre de Gibbs será negativo, reação espontânea. Aos 34 anos de idade, Josiah Gibbs publicou seu primeiro artigo, “Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids”, onde deixou claro o tamanho de sua genialidade para com a físico-química e termodinâmica dos fluidos. Unindo as três equações relacionadas à termodinâmica existentes até então e mantendo apenas as variáveis de estado do sistema, eliminando calor e trabalho, que são os fato-

res provenientes do processo, criou a Eq. (1), que chamou de equação fundamental, a qual representa a energia interna do sistema relacionada à entropia e ao volume [33].

$$dE = TdS - PdV. \quad (1)$$

Gibbs publicou em 1876 a primeira parte de uma monografia sobre equilíbrio de substâncias heterogêneas “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances”, concluída em 1878. Portanto, foi Rudolf Clausius quem definiu os conceitos de variáveis extensivas, como a entropia e a energia interna, caracterizando os estados de equilíbrio de um sistema. Entre 1882 e 1889, Gibbs fez publicações sobre a teoria eletromagnética da luz. Relacionou também as variáveis intensivas que caracterizam um sistema, utilizando uma equação diferencial para representá-las, e as fórmulas que determinam o valor da afinidade química nas reações isobáricas e isotérmicas [33]. Gibbs não foi importante só para a área da termodinâmica eletroquímica, mas teve diversas participações em outras áreas da ciência, como física, mecânica e elétrica [33].

1.13. Wilhelm Ostwald - 1887



Figura 15 - Wilhelm Ostwald.

Outro importante personagem da eletroquímica foi Wilhelm Ostwald (1853-1932), Fig. 15, que começou sua carreira na Universidade de Dorpart, como estudante de química. Em 1881, foi nomeado professor de química no Polytechnicum em Riga e, por volta de 1887, aceitou um convite para ser professor de físico-química na Universidade de Leipzig. Dentre seus alunos que mais se destacaram estão Arrhenius (1859-1927), Van't Hoff (1852-1911), Nernst (1864-1941), Tammann (1861-1938) e Wislicenus (1835-1902), sendo alguns deles também ganhadores do Prêmio Nobel (Nobel Prize, 2017). Wilhelm Ostwald fundou o *Journal of Physical Chemistry* em 1887. Seu primeiro trabalho experimental foi na eletroquímica e na dinâmica química, com uma investigação sobre a lei da ação de massa da água em relação aos problemas de afinidade química, que se baseava no estudo das

constantes de afinidade de ácidos e bases e das velocidades de reação, a qual levou à descoberta da lei de diluição que recebeu seu nome. Seus experimentos continuaram e, em 1900, Wilhelm Ostwald desenvolveu um processo para a produção de ácido nítrico a partir da amônia que nomeou “Ostwald-Brauer” e foi muito utilizado pela Alemanha para a produção de explosivos. Porém, esse método utiliza platina como catalisador, o que fez com que fosse posteriormente aprimorado, devido ao alto custo.³⁴ Ostwald viveu uma carreira ativa na ciência em diversos setores. No ano de 1909, recebeu o Prêmio Nobel de Química pelo seu trabalho em catálise, equilíbrio químico e velocidade de reação [35].

1.14. Svante August Arrhenius - 1887



O físico-químico sueco Svante August Arrhenius (1859-1927), Fig. 16, foi outro importante nome para a eletroquímica. Em 1876, ao observar as mudanças de propriedades das soluções de eletrólitos, substâncias solúveis pela ação da eletricidade, Svante Arrhenius estabeleceu a teoria da dissociação eletrolítica, apresentada à comunidade científica em 1884 como sua defesa de tese de doutorado, sem receber o devido prestígio [36]. Após o doutorado, Arrhenius trabalhou exclusivamente na pesquisa sobre eletrólitos, tornando-se em 1887 o criador da teoria da ionização dos eletrólitos. Conforme foi aprimorando sua teoria, recebeu o apoio de diversos cientistas renomados daquela época. Concluiu, então, que os eletrólitos em solução se dissociam em partículas carregadas eletricamente e também que a soma das cargas negativas e positivas era igual, fazendo com que a solução fosse eletricamente neutra [11]. Por fim, em 1903, Arrhenius ganhou o Prêmio Nobel de Química por sua teoria da dissociação eletrolítica [36].

1.15. Walther Hermann Nernst - 1889

Nascido em 1864, Walther Hermann Nernst (1864-1941), Fig. 17, foi um personagem muito importante para a eletroquímica termodinâmica. Em 1887, graduou-se em Wurzburg, com



Figura 17 - Walther Hermann Nernst.

seu trabalho em termodinâmica [35].
sua tese de doutoramento sobre forças eletromotrices produzidas por magnetismo em chapas metálicas aquecidas. Posteriormente, Nernst começou suas pesquisas mais importantes na Universidade de Leipzig [35,37]. Inspirado na teoria de dissociação de Arrhenius, Nernst iniciou então seus estudos na eletroquímica. Em 1889, esclareceu a teoria das células galvânicas, relacionando os íons com a pressão osmótica dos íons dissolvidos, e definiu as condições em que sólidos se precipitam a partir de soluções saturadas. Em 1906, desenvolveu a terceira lei da termodinâmica, pelo seu teorema de calor. Em 1918, seus estudos em fotoquímica criaram a teoria da reação da corrente do átomo [35,37]. Na eletroquímica, Nernst contribuiu com a teoria das soluções, a termodinâmica, a química do estado sólido e a fotoquímica. Ganhou também prêmios por sua contribuição à ciência, inclusive em 1920 recebeu o Prêmio Nobel de Química pelo seu trabalho em termodinâmica [35].

1.16. Petrus Josephus Wilhelmus Debye - 1884

Peter Debye (1884-1996), que nasceu na Holanda, Fig. 18, foi um grande contribuinte para eletroquímica iônica. Debye, junto a seu assistente Erich Hückel, melhorou a teoria de Arrhenius sobre a condutividade elétrica em solu-



Figura 18 - Peter Joseph Debye.

1.17 Julius Tafel - 1905



Figura 19 - Julius Tafel.

ções eletrolíticas, chamada de equação de Debye-Hückel. Debye também possui diversos trabalhos na área da físico-química, com o aperfeiçoamento das teorias de outros cientistas, e desenvolveu uma teoria para explicar o efeito Compton (referente à difração do raio X) [11].
Antes de se tornar um dos mais importantes nomes da cinética eletroquímica, Julius Tafel (1862-1918), Fig. 19, nasceu na Suíça em 1862, estudou em Munique e se tornou assistente de Emil Fischer (1852-1919). Tafel concluiu seu doutorado em 1884, na área de química orgânica, seguindo Fischer e ajudando-o a conquistar o Prêmio Nobel de 1902 [38,39]. Tafel partiu para Leipzig para explorar eletroquímica com Wilhelm Ostwald por um breve período, mas suficiente para obter uma boa base sobre eletroquímica e fundamental para desenvolver sua equação de Tafel [38]. Em seus experimentos, Tafel usava eletrodos com catalisadores. Ao testar diversos metais, pô-

de perceber diferenças entre eles, obedecendo a uma relação logarítmica segundo a Eq. (2), que envolve potencial (E), densidade de corrente (I) e constantes (a e b).

$$E = a + b \ln I. \quad (2)$$

Mesmo não sendo o primeiro a observar a relação logarítmica, Tafel foi o primeiro a sistematizá-la. Mas, ao tentar apresentar seus trabalhos em 1902 à *German Electrochemical*, foi desprezado [38]. Futuramente, ficou estabelecida a equação de Tafel, que era usada quando uma reação eletroquímica ocorre em duas meias reações em eletrodos separados [38].

2. Considerações finais

Neste artigo foi apresentado um breve relato histórico-científico dos principais cientistas, seus experimentos e descrições sobre eletrodos, eletrólitos e a evolução da eletroquímica. Desse modo, pode-se conhecer os passos e aperfeiçoamentos até chegar às pilhas e baterias utilizadas hoje em diversas tecnologias.

Agradecimentos

Os discentes Moacir Garcia de Oliveira Junior e Joao Lucas Codognotto Carmona agradecem as bolsas de extensão pelo projeto intitulado “Universidade e Sociedade — O que a universidade pública pode oferecer aos estudantes — Eletroquímica ao alcance de toda a sociedade” pelo Programa Institucional de Apoio à Inclusão Social, Pesquisa e Extensão Universitária - PIBIS, com o apoio da Fundação Araucária. Edital Conjunto PRPPG/PROEX/PRAE 01/2016.

Referências

- [1] T.M. Brown, L. Galvani, *Dicionário de Biografias Científicas* (Contraponto, Rio de Janeiro, RJ), 974 (2007).
- [2] D.J. Lanska, in: *Encyclopedia of the Neurological Sciences* (Elsevier, San Diego, 2014), p. 395, 2nd ed.
- [3] <http://www.cerebromente.org.br/n06/historia/bioelectr2.htm>, acessada em maio de 2020.
- [4] C.C. Silva, A.C. Pimentel, *Cad. Bras. Ens. Fis.* **25**, 141 (2008).
- [5] R.A. Martins, *Acta Scientiarum* **21**, 823 (1999).
- [6] P. Fara, *Endeavour* **33**, 127 (2009).
- [7] M.L. Germano, I.P.C. Lima, A.P.B. Silva, *Cad. Bras. Ens. Fis.* **29**, 145 (2012).
- [8] M.C.M. Oki, *Quím. Nova Esc.* **12**, 34 (2000).
- [9] <https://cadernopaic.fae.edu/cadernopaic/article/view/25/24>, acessada em maio de 2020.
- [10] E. Bonturim, R.A. Vargas, M. Andreoli, E.S.M. Seo, *Interfacehs* **6**, 16 (2011).
- [11] <http://www.explicatorium.com/biografias/peter-debye.html>, acessada em maio de 2020.
- [12] B. Hermann, *Review of Polarography* **54**, 99 (2008).
- [13] R.J. McRae, *The Dictionary Sci. Biographies* (Scribner, New York, 1980-1990).
- [14] A. Guerra, J.C. Reis, M. Braga, *Cad. Bras. Fis.* **21**, 224 (2004).
- [15] D.M. Knigh, *Endeavour* **24**, 165 (2000).
- [16] http://www.crq4.org.br/qv_sir_humphry_davy, acessada em maio de 2020.
- [17] <https://www.chemheritage.org/historical-profile/j%C3%B6ns-jakob-berzelius>, acessada em maio de 2020.
- [18] <https://www.britannica.com/biography/Jons-Jacob-Berzelius>, acessada em maio de 2020.
- [19] <https://www.britannica.com/biography/William-Hyde-Wollaston>, acessada em maio de 2020.
- [20] M.C. Usselman, *Rev.* **22**, 100 (1978).

- [21] <http://www.spq.pt/files/magazines/articles/pdfs/30001594.pdf>, acessada em maio de 2020.
- [22] F.A.C. Amorim, I.P. Lobo, V.L.C.S. Santos, S.L.C. Ferreira, *Quím. Nova* **31**, 1784 (2008).
- [23] M.W. Jackson, *Annalen der Physik* **526**, A65 (2014).
- [24] K.H. Wiederkehr, *Physikalische Blätter* **47**, 825 (1991).
- [25] P. Fara, *Endeavour* **30**, 10 (2006).
- [26] <http://abciber.org.br/simposio2011/anais/Trabalhos/artigos/Eixo%208/15.E8/14.pdf>, acessada em maio de 2020.
- [27] <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/109775/000951390.pdf?sequence=1>, acessada em maio de 2020.
- [28] A.M. Fontes, M.F.P. Lourenço, J.C. Messeder, in: *XVI Enc. Nac. Ens. Quím. e X Enc. Educ. Quím. Bahia*, Salvador, BA (2012).
- [29] <https://www.britannica.com/biography/Robert-Bunsen>, acessada em maio de 2020.
- [30] N.M. Alexander, *Physik in unserer* **47**, 233 (2016).
- [31] H. Remane, H.G. Bartel, *Chemkon* **23**, 125 (2016).
- [32] <http://reference.insulators.info/publications/view/?id=10233>, acessada em maio de 2020.
- [33] <http://www.fem.unicamp.br/~em313/paginas/person/gibbs.htm>, acessada em maio de 2020.
- [34] <https://edukavita.blogspot.com.br/2015/10/biografia-de-wilhelm-ostwald-cientistas.html>, acessada em maio de 2020.
- [35] https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1909/ostwald-bio.html, acessada em maio de 2020.
- [36] http://ponce.sdsu.edu/arrhenius_tribute_2008.pdf, acessada em maio de 2020.
- [37] D.K. Barkan, *Nature* **399**, 118 (1999).
- [38] D.R. Gabe, *Trans. Inst. Met. Finish.* **83**, 121 (2005).
- [39] K. Muller, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido* **17**, 54 (1969).