

UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO

RAFAEL LUÍS CARNEIRO

**ACUMULADORES DE ARRANQUE
CHUMBO-ÁCIDO**

BAURU
2012

RAFAEL LUÍS CARNEIRO

**ACUMULADORES DE ARRANQUE
CHUMBO-ÁCIDO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química, sob orientação do Prof. Dr. Edilson Moura Pinto.

**BAURU
2012**

C2896a	Carneiro, Rafael Luís Acumuladores de arranque chumbo-ácido / Rafael Luís Carneiro -- 2012. 84f. : il. Orientador : Prof. Dr. Edilson Moura Pinto Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Sagrado Coração – Bauru – SP. 1. Acumuladores chumbo-ácido. 2. Eletroquímica. 3. Reações redox. I. Pinto, Edilson Moura. II. Título.
--------	---

RAFAEL LUÍS CARNEIRO

ACUMULADORES DE ARRANQUE

CHUMBO-ÁCIDO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química, sob orientação do Prof. Dr. Edilson Moura Pinto.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Edilson Moura Pinto

Prof. Dr. Sandro Megale Pizzo

Profa. Dra. Angela Mitie Otta Kinoshita

Bauru, 10 de Dezembro de 2012

Dedico este trabalho a todas as
pessoas de minha família que sempre me
apoiaram principalmente a meus pais,
Cláudia e José Luís.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tudo de bom que aconteceu em minha vida.

Aos meus pais Cláudia e José Luís por todo o apoio, disciplina, ensinamentos e confiança que me passaram durante a vida.

A todas as pessoas de minha família que sempre me ajudaram.

Agradeço a meus professores por todo o conhecimento passado ao longo destes cinco anos, em especial ao meu orientador Prof. Dr. Edilson Moura Pinto pela paciência, dedicação e grande ajuda que me deu para que este trabalho pudesse ser realizado.

Agradeço ao pessoal que trabalha no laboratório de química da universidade pela ajuda para que o experimento fosse realizado.

Agradeço a todos os meus amigos de classe, que durante esta jornada foram grandes amigos, nas horas boas e ruins, e que hoje são mais do que irmãos para mim.

Agradeço a Indústria Tudor de baterias por tudo o que me proporcionou aprender, pela oportunidade dada, pela ajuda que me deram para a realização do trabalho e principalmente pelos grandes amigos que fiz.

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.”
(Albert Einstein)

RESUMO

Este trabalho consiste da revisão de literatura dos principais tipos de baterias primárias e secundárias, dando ênfase nos acumuladores chumbo-ácido, suas aplicações e modelos. São abordados os acumuladores de “arranque”, “estacionários” e “tracionários”, e também os modelos da nova geração, as baterias reguladas por válvula ou “VRLA”. O principal foco do trabalho é o “acumulador chumbo ácido de arranque”. São apresentados de forma pormenorizada todos os seus componentes e suas funções, bem como descritas as suas principais aplicações. Em destaque, é apresentado um tópico explicativo sobre a eletroquímica e termodinâmica envolvida no processo de geração de energia elétrica, as consequentes reações ocorrentes nas placas positivas e negativas até a sua conversão em energia elétrica a partir de meias reações redox, tanto para os dispositivos “primários” quanto para os “secundários”. Foi dado um enfoque à montagem de um acumulador semelhante aos modelos comerciais, composto por um elemento de dez placas, sendo cinco negativas e cinco positivas. Este dispositivo serviu para estudo comparativo e aprendizado tanto da montagem, como da verificação das propriedades físico-químicas que interferem no processo de carga e descarga de um acumulador chumbo ácido. Neste contexto, foram obtidos resultados satisfatórios, com a constatação de uma corrente resultante das reações eletroquímicas, servindo para aprimorar e correlacionar os conceitos teóricos com o estudo prático e experimental, especificamente quanto aos parâmetros eletroquímicos e termodinâmicos envolvidos.

Palavras-chave: Acumuladores chumbo-ácido. Eletroquímica. Reações redox.

ABSTRACT

This work consists of a literature review of the main types of primary and secondary batteries, with an emphasis on lead-acid batteries, their applications and models. It covers the accumulators "boot", "stationary" and "tracionary" accumulators of the new generation, the valve regulated lead acid battery, "VRLA". The main object of the work is the "lead acid starter battery." There are presented in detail all its components and their functions, as well as, described its main applications. Featured is presented on a topic explaining the electrochemical and thermodynamic properties involved in the generation of electricity, the resulting reactions occurring in the positive and negative plates until its conversion into electrical energy from redox reactions, for both devices "primary "and for the" secondary". The works focused in an accumulator assembly similar to the commercial models using only one element of ten plates, five positive and five negative. This device was used for both comparative and learning assembly, for verification of the physical and chemical properties and the measure of the result current, provided by the redox reactions. In this context, the results obtained were satisfactory, providing an enhancement and of the knowledge in theoretical concepts with practical and experimental studies, specifically regarding the electrochemical and thermodynamic parameters involved.

Keywords: Lead-acid batteries. Electrochemistry. Redox Reactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem do artefato descoberto por Wilhelm Koenig.....	14
Figura 2 - Cópia do artefato descoberto por Wilhelm Koenig, demonstrando a sua potencialidade como gerador elétrico	15
Figura 3 - Experimentos de Galvani utilizando metais para provocar contrações nas pernas de rãs	16
Figura 4 - Esquema representativo da pilha de Volta demosntrando os seus componentes básicos	17
Figura 5 - Pilha construída por Volta.....	17
Figura 6 - Principais baterias primárias	19
Figura 7 - Principais baterias secundárias	21
Figura 8 - Modelo demonstrando a bateria zinco-carbono	24
Figura 9 - Modelo demonstrando a bateria alcalina de dióxido de manganês	25
Figura 10 - Modelo demonstrando a bateria de óxido de mercúrio.....	26
Figura 11 - Modelo demonstrando a bateria de óxido de prata.....	27
Figura 12 - Modelo demonstrando a bateria de zinco-ar	27
Figura 13 - Modelo demonstrando a bateria de magnésio	28
Figura 14 - Modelo demonstrando a bateria de lítio.....	30
Figura 15 - Modelo demonstrando a bateria de eletrólito sólido.....	31
Figura 16 - Bateria níquel-cádmio	32
Figura 17 - Modelo demonstrando a bateria de níquel-hidreto metálico.....	33
Figura 18 - Modelo demonstrando a bateria de óxido de prata.....	34
Figura 19 - Modelo demonstrando a bateria de níquel-zinco	35
Figura 20 - Modelo demonstrando a bateria de eletrodo de hidrogênio	36
Figura 21 - Modelo demonstrando a bateria de íon-lítio	37
Figura 22 - Bateria chumbo-ácido de Raymond Gaston Planté.....	39
Figura 23 - Processo de tranferência de elétrons.....	42
Figura 24 - Ciclo de oxidação e redução dos metais	42
Figura 25 - Células eletrolíticas.....	43
Figura 26 - Modelo esquemático do processo de descarga de uma bateria ácido	44
Figura 27 – Principais componentes da bateria chumbo-ácido	51
Figura 28 - Modelos de grade de chumbo.....	52

Figura 29 - Modelo de grade fundida	53
Figura 30 - Modelo de grade laminada expandida.....	54
Figura 31 - Modelo de grade laminada estampada.....	54
Figura 32 - Foto da placa positiva	55
Figura 33 - Foto da placa negativa	56
Figura 34 - Modelo de separadores usados em baterias.....	57
Figura 35 - Esquema de um elemento de bateria.....	58
Figura 36 - Exemplo de um polo utilizado nas baterias.....	59
Figura 37 - Modelo de monoblocos utilizados nas baterias	60
Figura 38 - Modelos de Tampas convencionais com acesso ao eletrólito	61
Figura 39 - Modelos de tampas livre de manutenção	61
Figura 40 - Modelos de sobre tampa usadas em baterias livre de manutenção.....	61
Figura 41 - Baterias de arranque.....	64
Figura 42 - Foto da montagem do elemento	74
Figura 43 - Foto da montagem do elemento	75
Figura 44 - Foto da representação do elemento com os conectores	75
Figura 45 - Foto da representação dos conectores.....	76
Figura 46 - Foto do recipiente usado para misturar o elemento com o eletrólito.....	76
Figura 47 - Visualização da formação de hidrogênio e outros gases expelidos.....	77
Figura 48 - Fonte estabilizadora ligada na célula.....	77
Figura 49 - Resultado experimental da corrente resultante pelo tempo de carga da bateria....	79
Figura 50 - Resultado experimental da tensão resultante pelo tempo de carga da bateria	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições usadas nos conectores	59
Tabela 2 – Variação da temperatura em função da densidade do eletrólito.....	62

NOTAÇÕES CIENTÍFICAS

Abreviações

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Corrente alternada
CC	Corrente contínua
FVLA	Baterias chumbo-ácido Ventiladas
SLA	Bateria selada chumbo-ácido
VRLA	Baterias reguladas por válvula
SLI	Bateria de arranque
AGM	Fibra de vidro absorvente
C ₂₀	Capacidade nominal
CCA	Cold cranking ampère
RC	Reserva de capacidade
C-Rate	Taxa c

Unidades e grandezas

A	Ampère / A
Ah	Ampères hora
cm	Centímetro
f	Hertz
h	Hora
Hz	Hertz frequência
j	Densidade de corrente Acm ⁻²
k	Quilo
K	Kelvin
kg	Quilo gramas
°C	Graus Celsius
R	Resistência elétrica / Ω
s	Segundos
t	Tempo
T	Temperatura
V	Volts
W	Potência / Watt

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	PILHAS E BATERIAS PRIMÁRIAS.....	18
1.2	PILHAS E BATERIAS SECUNDÁRIAS.....	20
1.3	OBJETIVOS.....	22
2	MODELOS DE BATERIAS PRIMÁRIAS E SECUNDÁRIAS	23
2.1	BATERIAS PRIMÁRIAS.....	23
2.1.1	Bateria de zinco-carbono	23
2.1.2	Bateria alcalina de dióxido de manganês	24
2.1.3	Bateria de óxido de mercúrio	25
2.1.4	Bateria de óxido de prata.....	26
2.1.5	Bateria de zinco-ar.....	27
2.1.6	Bateria de magnésio.....	28
2.1.7	Bateria de alumínio.....	29
2.1.8	Bateria de lítio.....	29
2.1.9	Bateria de eletrólito sólido	30
2.2	PILHAS E BATERIAS SECUNDÁRIAS.....	31
2.2.1	Bateria níquel-cádmio.....	31
2.2.2	Bateria níquel-hidreto metálico.....	32
2.2.3	Bateria de óxido de prata.....	33
2.2.4	Bateria níquel-zinco	34
2.2.5	Bateria de eletrodo de hidrogênio	35
2.2.6	Bateria íon-lítio	36
2.2.7	Bateria chumbo-ácido.....	38
3	ELETROQUÍMICA	41
3.1	INTRODUÇÃO A ELETROQUÍMICA	41
3.2	PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DE PROCESSOS REDOX DE UMA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO	45
3.2.1	Potenciais das reações.....	45
3.2.2	Energia de Gibbs padrão.....	46
3.2.3	Cálculo da constante de equilíbrio	47
3.2.4	Quantidade de calor reversível.....	48
4	CONSTRUÇÃO DE UMA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO	50
4.1	COMPONENTES DE UMA BATERIA CHUMBO- ÁCIDO.....	50
4.2	GRADE DE CHUMBO	51
4.2.1	Grade fundida	53
4.2.2	Grade laminada expandida	53
4.2.3	Grade laminada estampada.....	54
4.3	PLACAS	55
4.3.1	Placa positiva	55
4.3.2	Placa negativa	55
4.4	SEPARADORES.....	57
4.5	ELEMENTOS	58
4.6	CONECTORES.....	58

4.7	POLOS	59
4.8	CAIXA (MONOBLOCO, TAMPA E SOBRE-TAMPA)	60
4.9	ELETROLITO.....	61
4.10	OUTROS COMPONENTES	62
5	CLASSIFICAÇÃO E APLICAÇÕES DAS BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO	63
5.1	BATERIAS DE ARRANQUE	63
5.1.1	Baterias ventiladas.....	64
5.1.2	Baterias seladas.....	64
5.2	BATERIAS TRACIONÁRIAS	64
5.3	BATERIAS ESTACIONÁRIAS	65
5.4	BATERIAS VRLA	65
5.4.1	Baterias em gel.....	66
5.4.2	Baterias AGM (fibras de vidro absorvente).....	67
6	CARACTERÍSTICAS DAS BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO	68
6.1	ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS	68
6.1.1	Capacidade nominal (C_{20})	68
6.1.2	Cold cranking ampère (CCA)	69
6.1.3	Reserva de capacidade (RC).....	69
6.2	OUTRAS ESPECIFICAÇÕES	70
6.2.1	Descarga de baterias – Taxa c (C-rate).....	70
6.2.2	Perda de capacidade	70
6.2.3	Profundidade de descarga	71
6.2.4	Auto-descarga	71
6.2.5	Aumento da resistência interna.....	72
7	MONTAGEM DE UMA BATERIA EM LABORATÓRIO	73
7.1	MATERIAIS E MÉTODOS	73
7.1.1	Procedimento experimental.....	74
7.1.2	Observações.....	78
7.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
8	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

Quando se pensa no termo energia elétrica, a primeira coisa que se recorda são as grandes usinas hidrelétricas, eólicas, termo elétricas, geotérmicas e as redes de distribuição de energia e os reatores nucleares. Porém, não são apenas estes exemplos de geradores e redes de distribuição que amalha de distribuição e alimentação de energia da nossa sociedade.

Uma controvérsia histórica ainda por ser definida remete ao surgimento dos primeiros geradores elétricos muito antes dos experimentos do médico e pesquisador italiano Luigi Galvani, que em 1791, apresentou o que hoje são considerados os primeiros trabalhos referentes às pilhas e geradores elétricos.

De fato, evidências apontam para o surgimento das chamadas “pilhas”, pelo menos desde cinco séculos antes de Cristo. Em 1938, o arqueólogo alemão Wilhelm Koenig descobriu em uma das suas escavações um recipiente feito de argila clara na forma de um jarro, em cujo interior havia um cilindro de cobre que continha uma vareta de ferro que apresentava restos de um revestimento de chumbo conforme apresenta a figura 1. (OS EGÍPCIOS..., 2012).

Este objeto também conhecido como a “bateria de Bagdá” por fazer parte do acervo de história natural de Bagdá (Iraque), possui como o próprio nome diz as características de uma bateria elétrica, porém, de princípio de funcionamento mais moderno que o modelo proposto por Galvani em 1791. (EGÍPCIOS..., 2012).

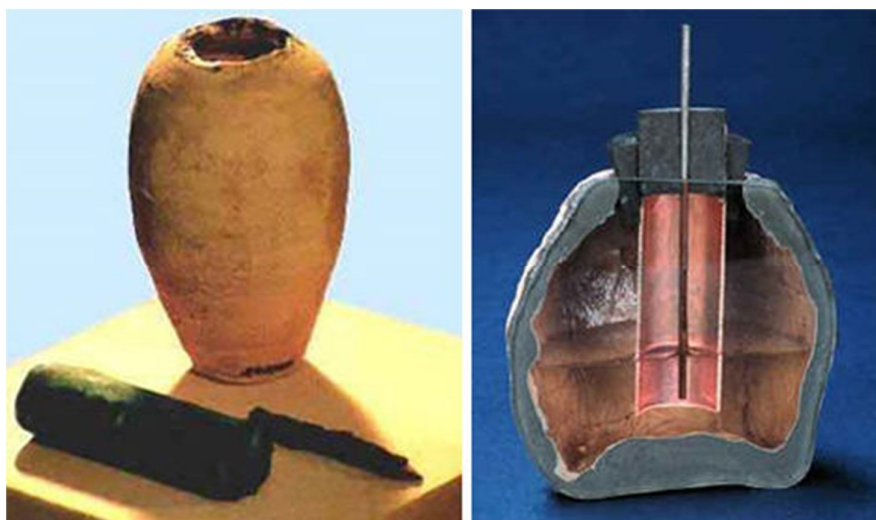


Figura 1- Imagem do artefato descoberto por Wilhelm Koenig.

Fonte: http://www.smith.edu/hsc/museum/ancient_inventions/battery2.html

Este artefato, do qual ainda não se sabe a utilidade, mas que provavelmente era utilizado para a eletrodeposição de metais, é um perfeito gerador elétrico, bastando para isto a adição de água do mar ou qualquer outra substância líquida condutora ao seu interior; desta forma, com a conexão dos metais por um meio condutor, surge uma corrente elétrica produzida pela reação eletrolítica entre os metais (OS EGÍPCIOS..., 2012). Uma cópia do artefato foi reproduzida guardando as suas características e composições comprovando a sua potencialidade como bateria elétrica conforme apresenta a figura 2.



Figura 2- Cópia do artefato descoberto por Wilhelm Koenig, demonstrando a sua potencialidade como gerador elétrico.

Fonte: http://www.smith.edu/hsc/museum/ancient_inventions/battery2.html

Não obstante este artefato e sua curiosa existência, a eletricidade e a capacidade de armazená-la e transportá-la é algo que fascina a humanidade há um certo tempo.

Tão importantes quanto as usinas geradoras, outros sistemas menores como as pilhas e baterias elétricas fornecem à sociedade moderna uma importante reserva de elétrons em fluxo, alimentando a maior parte dos eletrodomésticos e veículos. As pilhas e as baterias são exemplos de dispositivos que convertem a energia química em energia elétrica.

Histórica e cientificamente o experimento que deu luz à produção das baterias é atribuído ao médico e pesquisador italiano Luigi Galvani, que publicou num artigo revolucionário uma série de descobertas feitas a partir do estudo feito em animais. Ele

observou que ao tocar com um bisturi, próximo de uma máquina elétrica, as pernas de uma rã sofriam contrações. (MARTINS, 1999).

Após ter realizado diversos testes, Galvani observou que este fenômeno era de natureza elétrica e que ocorria quando um condutor entrava em contato com os músculos do animal, ao mesmo tempo em que uma corrente elétrica fluía pelo meio ocasionando uma descarga elétrica no aparelho. (MARTINS, 1999).

Galvani utilizou, então, dois metais diferentes conectando extremidades dos músculos do animal e observou que as contrações ainda sim podiam ocorrer. O experimento é exemplificado e demonstrado na figura 3. Assim, Galvani deu origem ao que seria conhecido posteriormente como a teoria da eletricidade animal. (SANHUEZA, 2007).

Anos mais tarde, o também cientista italiano Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta, baseando-se nas proposições de Galvani, resolveu realizar os mesmos experimentos. Volta, que no princípio acreditava como Galvani na eletricidade animal, passou a perceber que ao utilizar dois metais diferentes as contrações eram ainda maiores. Neste ponto, Volta passou a contestar a teoria vigente, uma vez que, se a teoria da eletricidade animal fosse verdade, os condutores teriam apenas um papel passivo no experimento.

Alessandro Volta percebeu, assim, que quem produzia a corrente elétrica de fato, era o par de metais e não a eletricidade animal, sendo a rã apenas um detector e condutor da corrente elétrica, que fluía pelos tecidos e fluidos. (MARTINS, 1999).

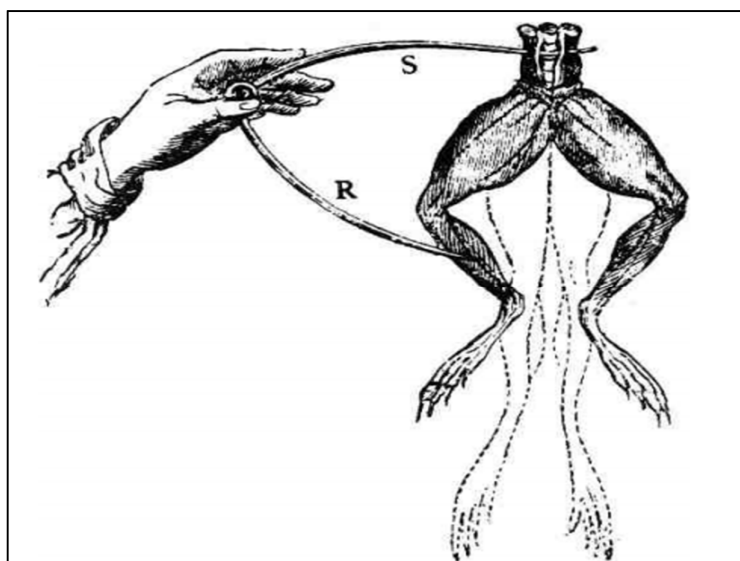


Figura 3- Experimentos de Galvani utilizando metais para provocar contrações nas pernas de rãs.

Fonte: Martins (1999).

Volta descartou a teoria da eletricidade animal passando a aceitar que os metais em si eram os promotores desta corrente, chegando, então, a desenvolver um dispositivo que podia produzir uma corrente elétrica muito maior que a conseguida pelos experimentos com animais. Denominou-se “pilha”, o sistema que era composto por vários conjuntos de placas metálicas e isolantes que empilhadas tal como apresentado na figura 4, formavam a “Pilha de Volta”. Na figura 5 é apresentada a pilha original de Volta. (MARTINS, 1999).

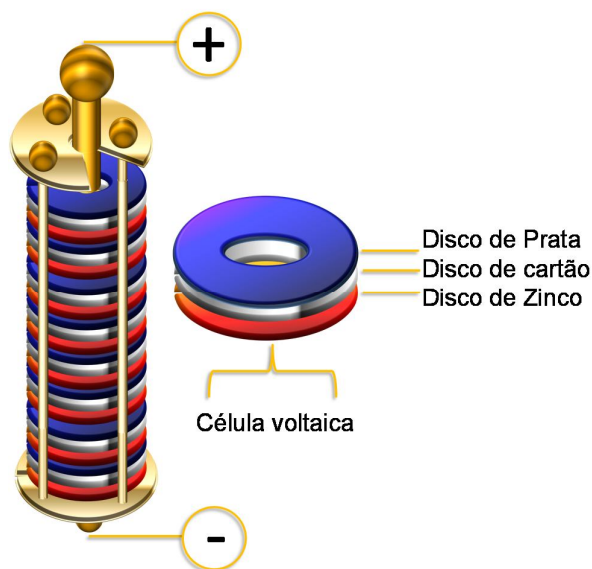


Figura 4 - Esquema representativo da pilha de Volta demonstrando os seus componentes básicos, imagem baseada na figura 5



Figura 5 – Pilha construída por Volta
Fonte: Rocha (2004).

Atualmente Entende-se pela comunidade técnico-científica mundial que tanto as pilhas, ou células eletroquímicas, como as baterias são dispositivos nos quais a energia química se converte em energia elétrica de modo espontâneo.

Porém, no *stricto sensu*, a pilha é o dispositivo formado somente por dois eletrodos (cátodo e o ânodo) e um eletrólito, enquanto que o termo bateria se aplica aos dispositivos formados por um conjunto de pilhas conectado em série ou em paralelo. As pilhas e baterias podem ser ainda subdivididas em duas grandes categorias: as baterias/pilhas primárias e as secundárias, que se diferenciam consoante as suas composições e configurações (CHAGAS, 2007).

As chamadas pilhas ou baterias primárias são aqueles dispositivos não recarregáveis; dependem da continuidade das reações de oxirredução, e quando elas cessam, estes

dispositivos não tem mais utilidade ou possibilidade de serem recuperados e, portanto, devem ser descartados.

A pilha de Volta é um exemplo de um sistema primário: é composta por discos de prata, zinco e tecido umedecido com água e sal intercalados e montados alternadamente. Os conjuntos de três discos são mantidos empilhados e apoiados por hastes de madeira.

Ao aproximarem-se as extremidades dos dois fios de cobre, um ligado a base e outro ao topo da pilha, geravam-se centelhas ou faíscas elétricas. Este dispositivo revolucionário foi o precursor de inúmeros modelos de fontes de corrente elétrica, denominadas células galvânicas primárias. (CHAGAS, 2007).

Após os experimentos de Volta, Ritter observou que ao mergulhar dois eletrodos iguais (dois terminais utilizados para proporcionar uma transferência de elétrons) em uma substância condutora (eletrólito), ocorria uma polarização e quando a fonte de corrente era desligada, o sistema gerava uma corrente no sentido oposto.

As observações de Ritter foram então o ponto de partida para o desenvolvimento das células de energia classificadas como “secundárias” (ROCHA, 2004) que, assim como as “primárias”, serão posteriormente descritas.

1.1 PILHAS E BATERIAS PRIMÁRIAS

As pilhas e as baterias primárias podem ser definidas como células eletrolíticas ou conjuntos de células que não podem ser sujeitas à inversão das reações eletrolíticas. Seus reagentes químicos não podem ser recolocados nas suas posições e capacidades iniciais simplesmente pela passagem de corrente elétrica no seu interior.

Portanto, estes sistemas são aqueles que não podem ser recarregados, pois a sua energia é produzida a partir de reações eletroquímicas irreversíveis. Após exaurida sua energia, o sistema torna-se inutilizado e inapropriado para reaproveitamento, dado que os reagentes do seu interior são consumidos em pelo menos um ou até mesmo nos dois eletrodos (BROWN; HOLME, 2010).

Os eletrodos são chamados de cátodos ou ânodos e cumprem a função de terminal de carga positiva (cátodo), e de negativa designada como (ânodo). (BROWN; HOLME, 2010).

No interior da célula, o ânodo é o eletrodo onde ocorre a oxidação, já que este é um aceitador natural de elétrons do eletrólito (a solução condutora). O cátodo é definido como o eletrodo onde ocorre o processo de redução, ou seja, aquele que doa elétrons ao sistema.

Fora da célula a terminologia usada é diferente. Uma vez que o ânodo aceita os elétrons do eletrólito, torna-se negativamente carregado e é assim associado ao terminal marcado com o sinal de negativo (-). O cátodo que por sua vez doa elétrons ao eletrólito e torna-se positivamente carregado, recebe a designação positiva, cujo terminal é assinalado como símbolo de positivo (+) (BROWN; HOLME, 2010).

Os dispositivos primários possuem inúmeras vantagens por serem fontes de energia elétrica portáteis, usadas em dispositivos eletrônicos, equipamentos fotográficos, brinquedos, relógios, aparelhos auditivos e em uma grande variedade de outras aplicações, proporcionando assim a facilidade de acesso à energia elétrica (BROWN; HOLME, 2010).

As baterias ou pilhas primárias podem ser compostas por óxidos metálicos, porém há também modelos compostos por metais puros ou combinações de metais e substâncias de fases diferentes tal como apresenta a figura 6.

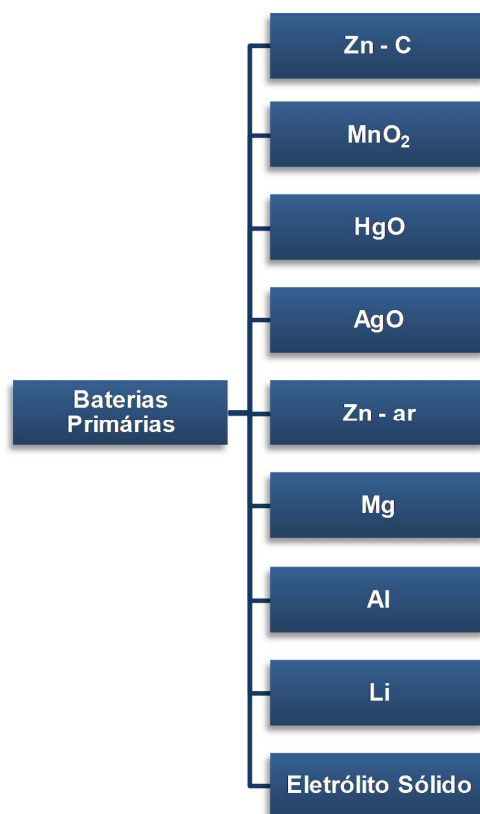


Figura 6 – Principais baterias primárias.
Fonte: Elaborado pelo autor.

As pilhas/baterias primárias são de custo baixo, fácil aplicação e requerem pouca ou nenhuma manutenção e não sofrem auto-descarga; portanto, podem ficar paradas por muito

tempo já que a energia elétrica só é produzida após o contato físico por um meio condutor entre os polos negativo e positivo do sistema.

A vida útil destas baterias depende das quantidades de reagentes presentes, pois elas tornam-se sem uso logo que a reação química fundamental se completa. (BROWN; HOLME, 2010).

São aplicadas em dispositivos que requerem pouca intensidade de corrente ao longo do tempo. Estas podem ser polarizadas quando o hidrogênio se acumula no cátodo reduzindo a eficiência da célula.

Quando isto acontece, faz-se necessária a sua remoção, que tanto pode ser feita por meio mecânico, quanto químico, ou ainda por via eletromecânica. A despolarização química mais comumente aplicada é feita com um agente oxidante, como o dióxido de manganês ou mesmo de ácido nítrico para oxidar o hidrogênio em água. Já a despolarização eletroquímica é feita pela troca do gás de hidrogênio por um metal, como o cobre ou a prata. A despolarização eletromecânica conjuga as duas formas de despolarização (BROWN; HOLME, 2010).

1.2 PILHAS E BATERIAS SECUNDÁRIAS

Uma pilha ou bateria secundária consiste num conjunto de geradores que utiliza as reações eletroquímicas que diferentemente dos sistemas primários são passíveis de ser eletricamente invertidas. Isto significa que os seus reagentes químicos podem ser reconvertidos até suas quantidades iniciais por intermédio da passagem de uma corrente elétrica que flui no seu interior. Por isso estas baterias podem ser recarregadas, tendo assim ciclos de vida mais longos.

Nestas pilhas/baterias, a reação que fornece energia é em geral exotérmica, mas em certos casos também é possível à ocorrência de reações endotérmicas quando alguma fonte externa de energia força a reação de volta no sentido dos reagentes. (BROWN; HOLME, 2010).

Estas baterias tem sua maior aplicação na indústria automotiva, onde oferece energia para a partida, iluminação e ignição. São empregadas também em equipamentos de emergência, energia de reserva e equipamentos portáteis. Possuem uma densidade energética alta e trabalham bem em baixas temperaturas. Estes sistemas são usados nos mais variados leques de aplicações, como no arranque de veículos com motor à combustão e a tração de veículos, alimentação de aparelhos eletrônicos e ainda em unidades de potências auxiliares. (LINDEN, 1995).

Os dispositivos secundários podem ser encontrados nos mais variados tamanhos e combinações químicas, variando em combinações de íons metálicos, poli metais, polímeros, cerâmicas e até mesmo ácido-metais. (LINDEN, 1995) Na figura 7 são apresentados alguns modelos de baterias e pilhas secundárias.

Ao contrário dos sistemas primários, as pilhas/baterias secundárias têm de ser recarregadas antes de serem usadas. (LINDEN, 1995).

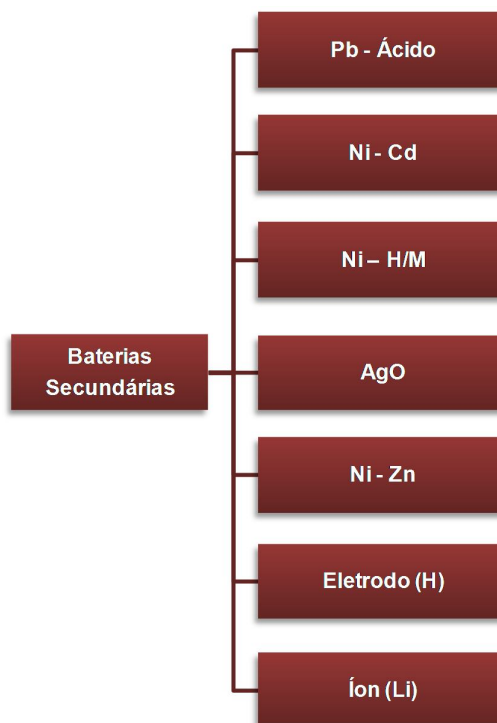


Figura 7: Principais baterias secundárias.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante o processo de carga de uma célula secundária, o material ativo do seu eletrodo positivo é oxidado produzindo assim elétrons que vão fluir e assim gerar a corrente desejada, reduzindo no eletrodo negativo.

O eletrólito deste tipo de sistema pode servir simplesmente como meio para o fluxo dos íons entre os eletrodos, como no caso das baterias íon-lítio ou níquel-cádmio que serão apresentadas posteriormente. Também, pode servir como um agente ativo da reação eletroquímica como no caso dos acumuladores de chumbo-ácido. (LINDEN, 1995).

O fato de o eletrólito fazer parte da reação de carga-descarga dá a este tipo de acumuladores uma grande vantagem sobre outros processos químicos. É relativamente simples calcular o estado da sua carga através da medição da massa específica do eletrólito,

pois ela decresce à medida que o acumulador se descarrega. Alguns desenhos de baterias contam com um hidrômetro simples integrado e um sistema de comparação de densidades.

A energia elétrica utilizada no carregamento pilhas/baterias secundárias é habitualmente recebida de uma fonte de corrente alternada (CA) proveniente de uma rede elétrica por intermédio de um adaptador. A maioria dos carregadores de baterias demoram várias horas para carregá-las, mas algumas destas baterias como as de níquel hidreto podem ser carregadas em muito menos tempo (LINDEN, 1995).

Contudo, taxas de carregamento altas, efetuadas em menos de uma hora, tendem a provocar mais danos de longo prazo. O carregamento invertido, com a inversão acidental dos polos da bateria danifica o sistema irremediavelmente e requer cuidados e precauções devido a possibilidade de redução de hidretos e consequente explosão.

Após as experiências de Ritter, passaram-se 50 anos até se descobrir que os eletrodos de chumbo poderiam ser permanentemente polarizadores por uma fonte externa de corrente e que esses dispositivos são sistemas eficientes para armazenar energia. (ROCHA, 2004).

Um destes sistemas é o chamado acumulador chumbo-ácido. Este sistema é o tipo mais utilizado de pilhas secundárias. Os acumuladores chumbo-ácido produzem eletricidade por ação eletroquímica. O ânodo é feito de peróxido de chumbo, o cátodo é de amalgama de chumbo esponjoso; o seu eletrólito consiste numa solução aquosa de ácido sulfúrico.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo estudar a eletroquímica nos acumuladores chumbo-ácido, representado pelas reações redox entre as placas positivas, negativas e o eletrólito, identificando-se seus componentes e seus principais modelos.

Para este fim construiu-se de uma célula e foram comparadas as tensões e correntes de carga e os parâmetros físico-químicos do modelo feito em laboratório em relação ao modelo comercial.

Também foram estudadas as novas tecnologias que estão sendo desenvolvidas com a finalidade de substituir a atual.

2 MODELOS DE BATERIAS PRIMÁRIAS E SECUNDÁRIAS

Neste capítulo estão apresentados os modelos de baterias primárias e secundárias consoantes as suas composições e gerações. Serão abordados os principais modelos e aplicações de modo a clarificar as diferentes tecnologias e níveis de evolução de cada um dos modelos.

2.1. BATERIAS PRIMÁRIAS

2.1.1 Bateria de zinco-carbono

As pilhas de zinco-carbono são as baterias primárias com o mais baixo custo de produção sendo por isso incluídas em produtos elétricos. Estas “pilhas de uso geral” podem ser utilizadas em controles remotos, lanternas, relógios, rádios de transistor e outros tipos de aparelhos de baixa potência elétrica. (LINDEN, 1995).

São células primárias, por terem apenas um ciclo de descarga e não podem ser carregadas após o seu término. Este sistema foi o primeiro modelo de bateria a utilizar um fluido pouco corrosivo como eletrólito e um cátodo em forma sólida. Foi desenvolvida por Georges Leclanché em 1866 e é o modelo mais utilizado devido ao seu baixo custo e bom desempenho. São fabricadas pilhas de diversos tamanhos para atender uma grande variedade de aplicações. (LINDEN, 1995).

A bateria de zinco-carbono desenvolvida por Leclanché, forneceu a base para o surgimento da maior parte dos componentes das atuais baterias de zinco-carbono e o conceito dos dispositivos conhecidos como “células secas”. (HURD et al, 1993).

Estes sistemas são compostos por uma amálgama de zinco que serve de ânodo, uma solução de cloreto de amônio como eletrólito e uma mistura de dióxido de manganês e negro de fumo como o cátodo, o sistema tal como descrito é apresentado na figura 8. (HURD et al, 1993).

As células de cloreto de zinco são uma versão melhorada do modelo precursor feita de cloreto de amônio.

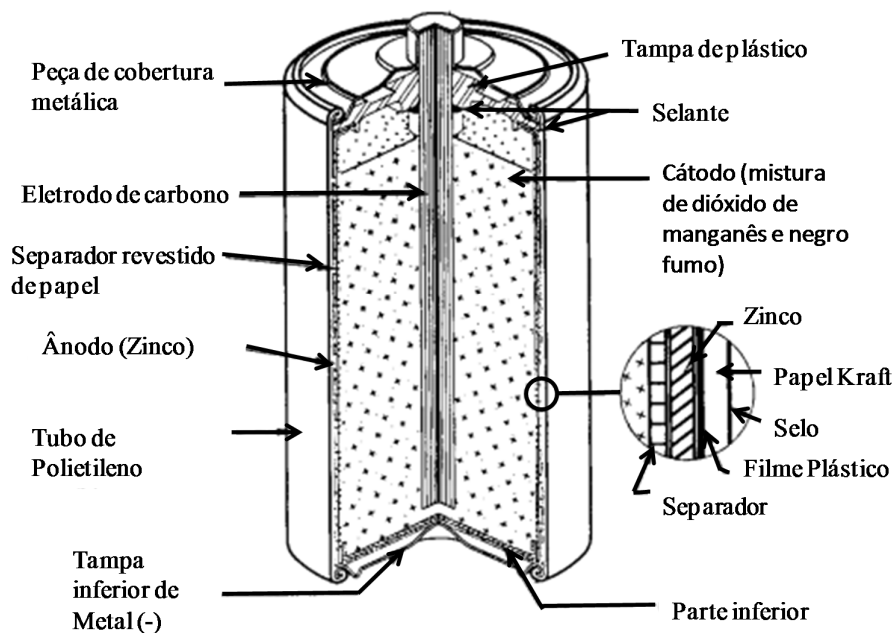


Figura 8 – Modelo demonstrando a bateria zinco-carbono.
Fonte: Linden (1995).

2.1.2 Bateria alcalina de dióxido de manganês

Este modelo de bateria entrou no mercado por volta de 1960 e tornou-se a principal bateria primária consumida no mundo. É uma bateria de maior desempenho e mais cara que a bateria de Leclanché. (LINDEN, 1995).

A bateria alcalina de Dióxido de Manganês é um sistema formado por zinco em pó como ânodo, a escolha do pó, explica-se pela sua capacidade em aumentar a área superficial. O sistema também utiliza o dióxido de manganês eletrolítico como cátodo, com o objetivo de aumentar a reatividade do sistema. Seu eletrólito é o hidróxido de potássio, que proporciona uma maior condutividade e reduz o desprendimento de hidrogênio, a bateria alcalina assim descrita é apresentada na figura 9. (LINDEN, 1995).

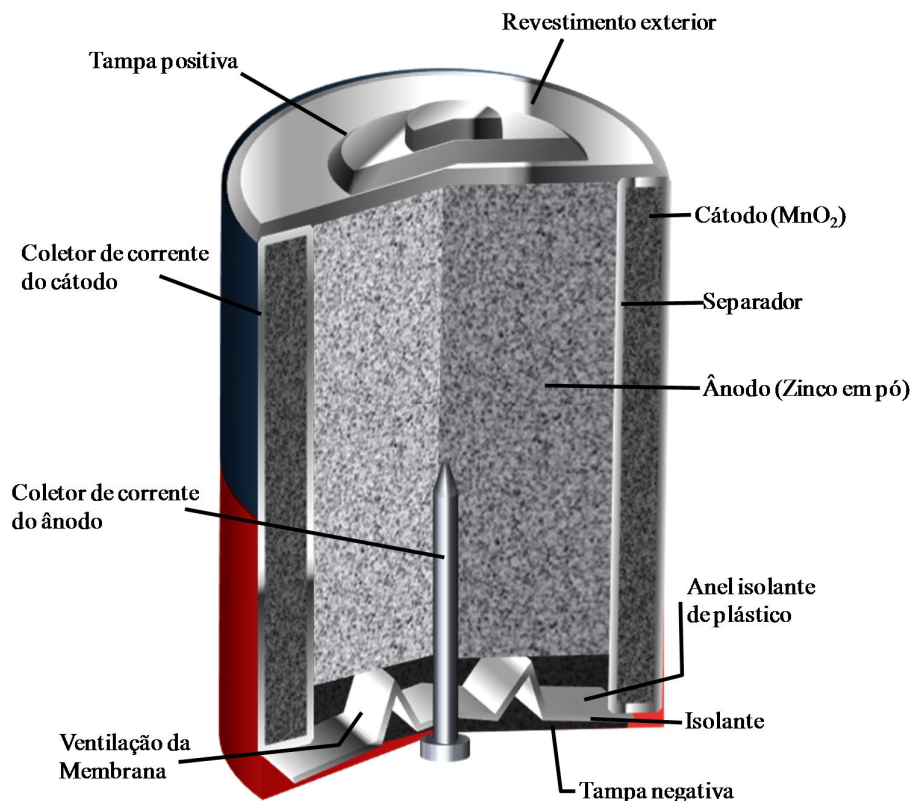


Figura 9 - Modelo demonstrando a bateria alcalina de dióxido de manganês.
Fonte: Linden, (1995) adaptado pelo autor.

2.1.3 Bateria de óxido de mercúrio

Desenvolvida na Segunda Guerra Mundial para aplicações em sistemas de comunicações militares, esta bateria possui uma capacidade de volume alta, suporta armazenamento em altas temperaturas (o mercúrio pode ser usado até uma temperatura aproximadamente de 357 °C) e possui uma alta densidade de energia volumétrica. (LINDEN, 1995).

Após cessado o período da guerra, esta bateria foi desenvolvida no formato das atuais células botões, onde são utilizadas como fonte de energia em relógios eletrônicos, calculadoras, aparelhos auditivos e aplicações similares. (LINDEN, 1995).

A bateria de óxido de mercúrio é constituída de zinco em pó ou folhas amalgamadas de mercúrio no ânodo. O cátodo é composto de óxido de mercúrio, o sistema tal como descrito é apresentado na figura 10.

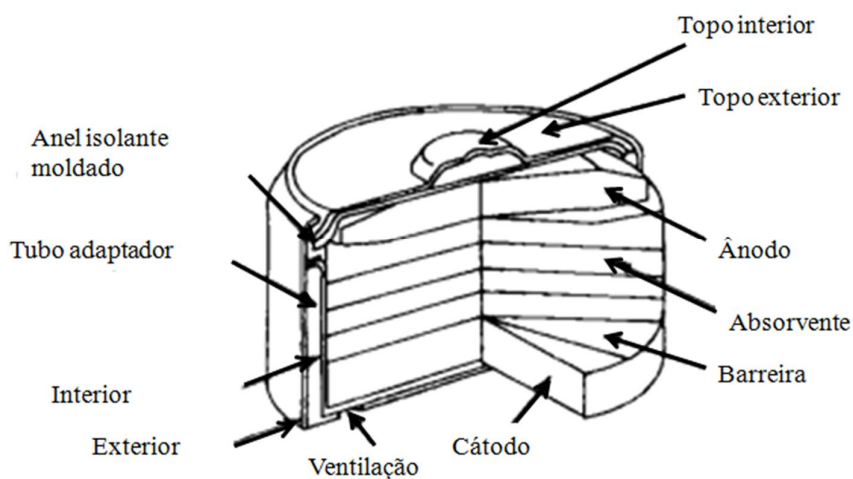


Figura 10 - Modelo demonstrando a bateria de óxido de mercúrio.
Fonte: Linden (1995).

O eletrólito pode ser composto por uma solução de hidróxido de potássio ou de hidróxido de sódio. Também pode ser usado cádmio na placa de zinco, a escolha deste metal concentra-se em obter uma bateria mais estável e que pode ser utilizada em temperaturas mais elevadas. (LINDEN, 1995).

Nos últimos anos, a produção deste modelo de bateria tem experimentado um decréscimo acentuado, quase desaparecendo do mercado devido aos problemas ambientais associados ao uso e final descarte dos metais pesados, mercúrio e cádmio, utilizados neste modelo de célula. (LINDEN, 1995).

2.1.4 Bateria de óxido de prata

Esta bateria é semelhante à de óxido de mercúrio, onde o pó de zinco é o ânodo e o cátodo é o óxido de prata. O seu eletrólito é composto por uma solução de hidróxido de potássio ou sódio, a configuração desta pilha é demonstrada na figura 11.

Este tipo de dispositivo possui uma densidade mais elevada e desempenhos melhores em baixas temperaturas. Fornece energia em altas taxas de corrente com tensão constante. Entretanto possui um custo elevado de fabricação, assim, seu uso é limitado (LINDEN, 1995).

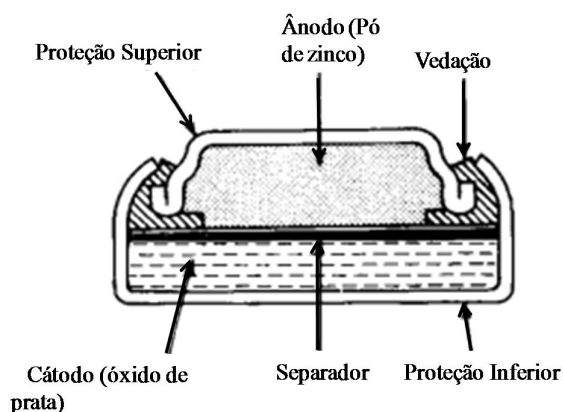


Figura 11 - Modelo demonstrando a bateria de óxido de prata.
Fonte: Linden (1995).

2.1.5 Bateria de zinco-ar

O sistema de baterias de zinco-ar ($\text{Zn} - \text{ar}$) é o que possui a densidade energética mais elevada de todos os sistemas primários. Sua principal aplicação limitava-se aos aparelhos militares portáteis. Após desenvolvimentos, este tipo de bateria passou a ser utilizada em telecomunicações e mesmo na medicina, alimentando marca passos e outros dispositivos eletrônicos. (LINDEN, 1995).

Esta bateria utiliza o oxigênio do ar para produzir energia, na sua configuração o oxigênio é utilizado como cátodo, o zinco como ânodo e uma solução de hidróxido de potássio é usada como eletrólito, o sistema é apresentado na figura 12. (LINDEN, 1995).

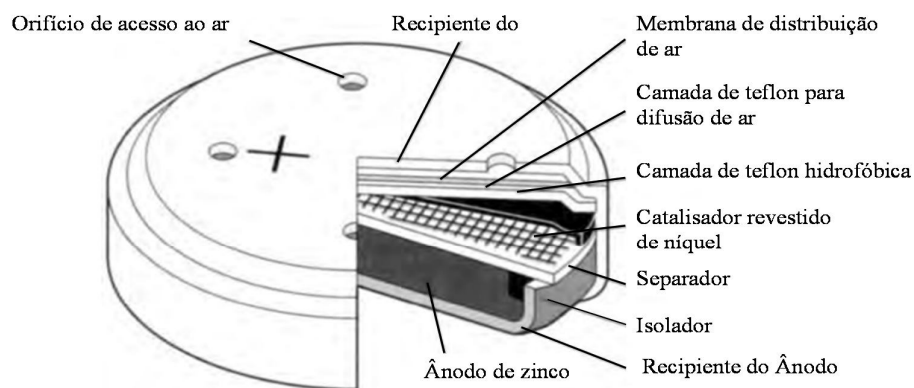


Figura 12 - Modelo demonstrando a bateria de zinco-ar.
Fonte: Linden (1995).

2.1.6 Bateria de magnésio

O magnésio possui boas propriedades eletroquímicas, tais como, baixo peso atômico e multivalência, além de ser um material abundante e barato. A bateria de magnésio possui uma vida longa de prateleira e trabalha em temperaturas entre -20°C e 60°C elevadas. (LINDEN, 1995).

É constituída por uma liga de magnésio como ânodo, uma mistura de dióxido de manganês e negro de fumo (carvão leve obtido por combustão incompleta de compostos orgânicos, como resinas, alcatrões e acetileno) como cátodo. Uma solução de perclorato de magnésio é utilizada como eletrólito, a configuração do sistema é apresentada na figura 13. (LINDEN, 1995).

Apesar das vantagens da produção tem havido pouco interesse comercial por este tipo de bateria devido à incômoda produção de gás hidrogênio durante o processo de descarga, o acúmulo do gás nos interstícios da célula, é danoso e perigoso devido aos riscos de incêndio ou mesmo explosão. (LINDEN, 1995).

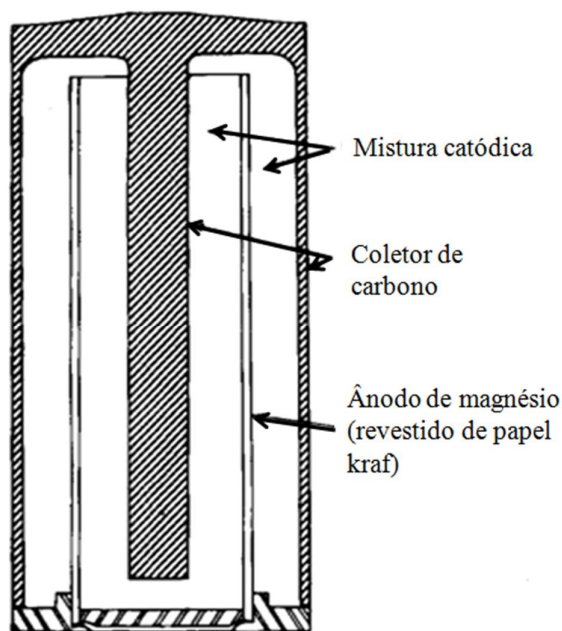


Figura 13 - Modelo demonstrando a bateria de magnésio.
Fonte: Linden (1995).

2.1.7 Bateria de alumínio

Tal como o magnésio, o alumínio também possui boas propriedades eletroquímicas, que o indicam como potencial metal a ser utilizado numa pilha, porém, o alumínio possui problemas de polarização e corrosão que limitam o seu uso. (LINDEN, 1995). As baterias de alumínio são do tipo seca, compostas por duas camadas de alumínio utilizadas como ânodo, já o cátodo consiste numa mistura de dióxido de manganês e negro de fumo, umedecidos pelo eletrólito, que por sua vez é em geral composto por uma solução aquosa de cloreto de alumínio. (LINDEN, 1995).

2.1.8 Bateria de lítio

Desde 1970 as baterias de lítio vêm sendo desenvolvidas e apresentam-se como os mais promissores sistemas disponíveis. O lítio possui características como baixo peso atômico, alta disponibilidade de elétrons, alta valência e boa condutividade.

Seu primeiro uso prático foi destinado a fins militares. Um modelo esquemático deste tipo de bateria é apresentado na figura 14. Estas baterias possuem uma densidade de energia alta, longa vida de prateleira e tem substituído as baterias convencionais primárias em relógios, circuitos de memória, calculadoras, equipamentos fotográficos, dispositivos de comunicação e outros nos quais as suas altas densidades de energia e vida útil longa são fundamentais. (LINDEN, 1995).

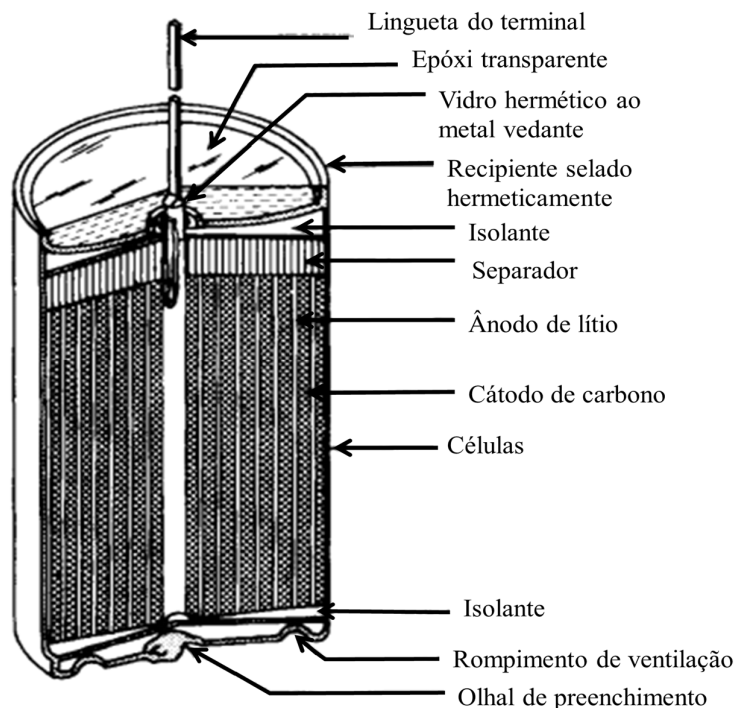


Figura 14 - Modelo demonstrando a bateria de lítio.
Fonte: Linden (1995).

O lítio é usado como ânodo, e como este reage com a água liberando hidrogênio, são usadas soluções não aquosas. Solventes orgânicos tal como a acetonitrila e o carbonato de propileno são usados como eletrólito, mas também são usados solventes inorgânicos como o cloreto de tionila.

No cátodo são usados compostos diferentes, como dióxido de enxofre, dióxido de manganês e carbono. Por isso as células de lítio são classificadas em várias categorias, baseadas nos materiais do eletrólito e do cátodo, sempre usando o lítio como ânodo. (LINDEN, 1995).

2.1.9 Bateria de eletrólito sólido

As baterias de eletrólito sólido não dependem da condutividade iônica como as outras baterias que possuem eletrólito líquido. (LINDEN, 1995). Na figura 15 é apresentado um esquema de corte lateral de uma bateria de eletrólito sólido.

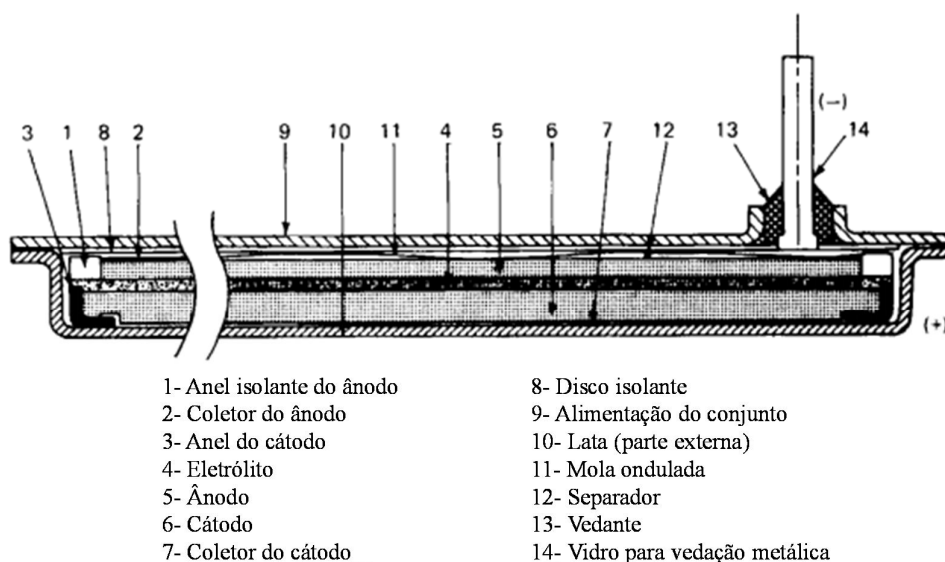


Figura 15 - Modelo demonstrando a bateria de eletrólito sólido.
Fonte: Linden (1995).

Estas baterias operam em regime de baixa potência, mas possuem uma vida de prateleira muito elevada podendo operar em uma ampla faixa de temperatura. São usadas na medicina, em circuitos de memória e em aplicações que exigem uma vida longa. (LINDEN, 1995).

Os percussores destes modelos de pilhas usavam como ânodo laminas de prata e iodeto de prata como eletrólito, porém ao passar dos anos, Porém passou-se ficou latente que o uso lítio como ânodo oferecia assim uma maior tensão e densidade de energia. (LINDEN, 1995).

2.2 PILHAS E BATERIAS SECUNDÁRIAS

2.2.1 Bateria níquel-cádmio

Como exemplo de pilha secundária, a bateria de níquel-cádmio foi inventada em 1899 por Waldmar Jungner. É a bateria secundária alcalina mais popular e possui aplicações em vários modelos de telefones celulares, brinquedos, fontes de alimentações, iluminação de emergência e também é usada em aplicações nas indústrias pesadas, como, veículos de mineração e motores a diesel. (LINDEN, 1995).

Neste sistema o eletrodo positivo é o hidróxido de níquel, o eletrodo negativo é o cádmio metálico. Como eletrólito é usado uma solução de hidróxido de potássio, na figura 16, é apresentada uma bateria deste modelo. (LINDEN, 1995).

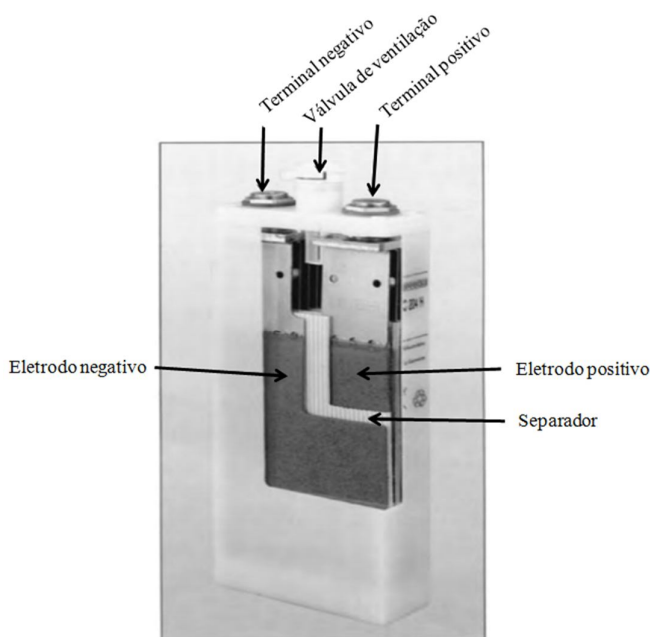


Figura 16 - Bateria níquel-cádmio.
Fonte: Linden (1995).

A grande desvantagem deste tipo de bateria é o efeito memória, onde o rendimento da bateria diminuirá após várias recargas. Isto ocorre quando a bateria não é completamente descarregada antes de ser carregada. Esse efeito é produzido pela formação de uma camada fina de material nos eletrodos dentro da bateria, a capa que recobre os seus eletrodos e má condutora elétrica, esta passiva a superfície impedindo o movimento dos elétrons e assim, limitando a reação de oxirredução necessária para gerar o trabalho elétrico. (BROWN; HOLME, 2010).

2.2.2 Bateria níquel-hidreto metálico

Esta bateria é similar à bateria níquel-cádmio. A diferença é que ao invés de usar o cádmio como ânodo, usa-se uma liga de metal, como apresentado na figura 17. Porém estas baterias possuem um efeito memória ainda maior que as de níquel-cádmio apresentando ainda um pior desempenho de descarga. (BROWN; HOLME, 2010).

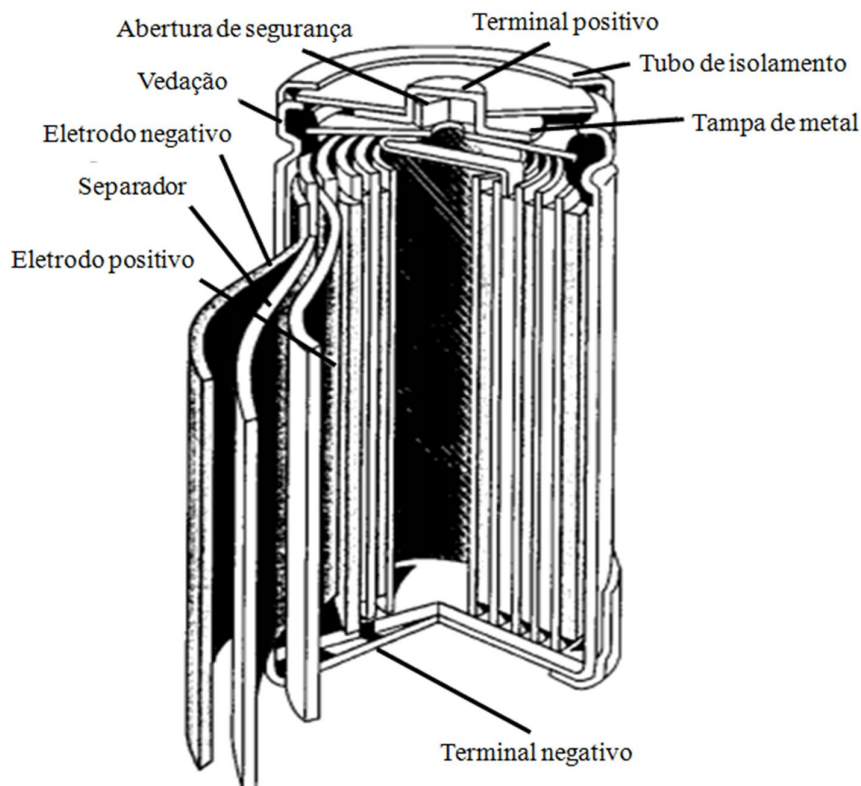


Figura 17 - Modelo demonstrando a bateria de níquel-hidreto metálico.
Fonte: Linden (1995).

Devido ao seu alto custo de produção e menor capacidade energética em comparação com as baterias chumbo-ácido esse modelo teve um declínio vertiginoso nas suas aplicações, sendo substituídas por outras baterias. (LINDEN, 1995).

2.2.3 Bateria de óxido de prata

A bateria de óxido de prata é conhecida por sua alta densidade energética. Porém o alto custo dos eletrodos de prata limitou sua aplicação em aparelhos que requerem essa densidade alta energética, equipamentos eletrônicos, jornalísticos, submarinos e outros usos militares e espaciais eram os seus potenciais alvos de aplicação.

Seu desempenho em temperaturas baixas decai muito quando comparado com outras baterias secundárias, sendo a temperatura ideal de trabalho entre -10°C e 80°C . (LINDEN, 1995). O óxido de prata é usado como eletrodo positivo e como eletrodo negativo pode ser usado zinco, cádmio ou ferro. O eletrólito em geral, consiste de uma solução de hidróxido de potássio, o modelo esquemático desta bateria é apresentado na figura 18. (LINDEN, 1995).

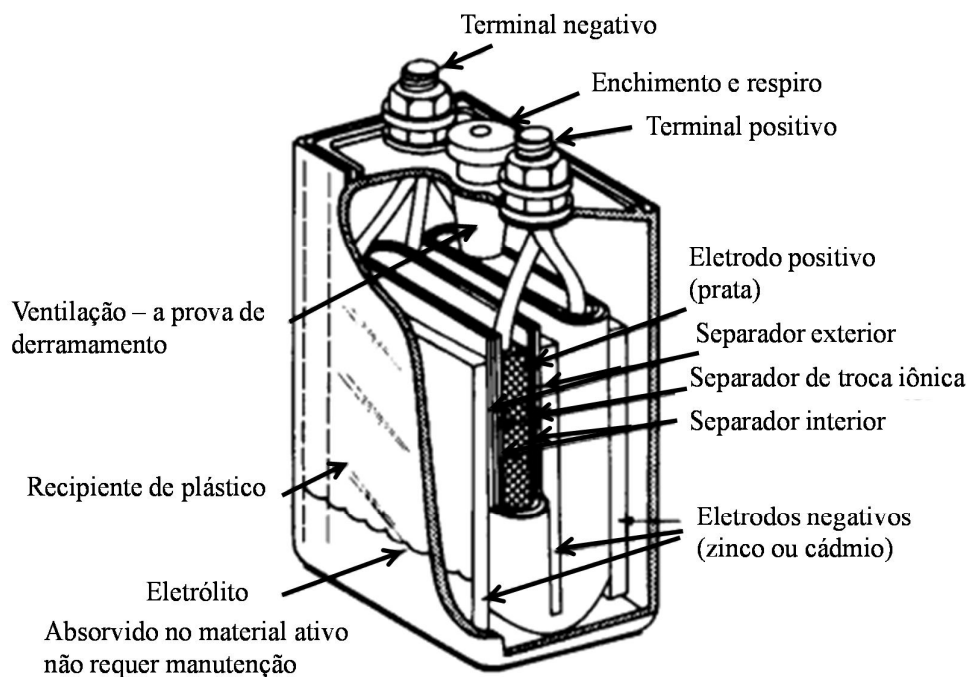


Figura 18 - Modelo demonstrando a bateria de óxido de prata.
Fonte: Linden (1995).

2.2.4 Bateria níquel-zinco

A bateria de níquel-zinco é uma combinação do eletrodo de níquel usado nas baterias de níquel-cádmio com o eletrodo de zinco usado nas baterias zinco-prata. Graças a essa combinação e as vantagens que o eletrodo de zinco oferece, sua densidade energética é maior que a bateria níquel-cádmio. (LINDEN, 1995).

O zinco é o material ativo negativo, o hidróxido de níquel é o material ativo positivo e o hidróxido de potássio é usado como eletrólito, o modelo esquemático deste tipo de bateria é apresentado na figura 19. (LINDEN, 1995).

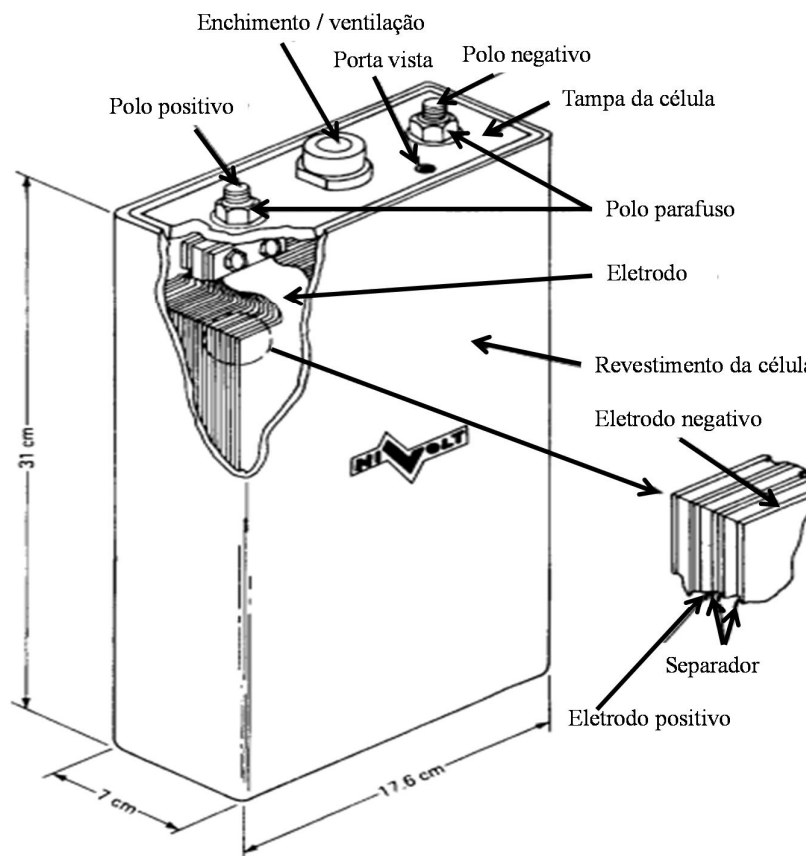


Figura 19 - Modelo demonstrando a bateria de níquel-zinco.
Fonte: Linden (1995)

2.2.5 Bateria de eletrodo de hidrogênio

Este modelo de bateria utiliza o hidrogênio como material ativo negativo e um eletrodo composto por óxido de níquel, como positivo, a figura 20 apresenta a representação esquemática deste tipo de bateria.

Estas baterias possuem um ciclo de vida longa e são usadas em programas espaciais. Também podem ser usadas em equipamentos portáteis e eletrônicos, mais possuem um alto custo e isto limita sua aplicação. (LINDEN, 1995).

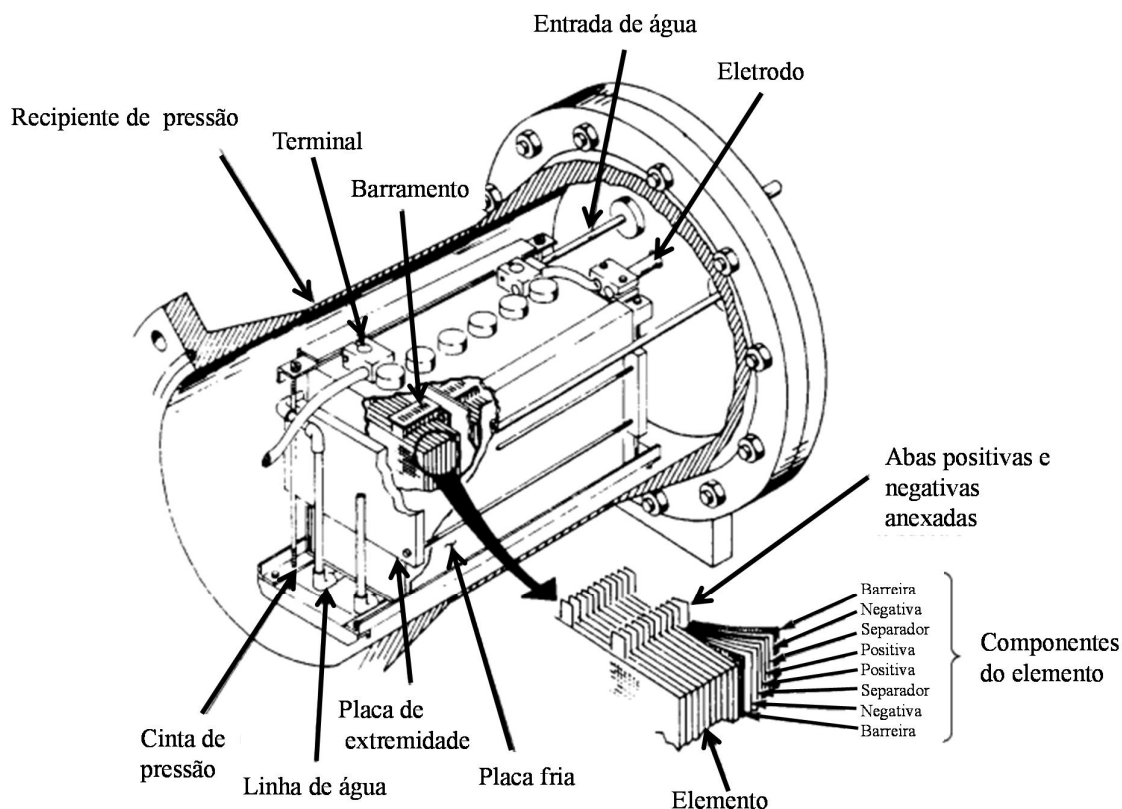


Figura 20 - Modelo demonstrando a bateria de eletrodo de hidrogênio.
Fonte: Linden (1995).

2.2.6 Bateria íon-lítio

São baterias que por sua alta densidade energética e um ciclo de vida longo, apresentam-se como uma importante fonte de energia em dispositivos eletrônicos e veículos elétricos. (LINDEN, 1995).

Suas células utilizam compostos onde o lítio é intercalado entre os materiais positivos e negativos. Conforme a bateria é ciclada, ocorre uma troca dos íons de lítio entre os eletrodos positivos e negativos, como apresentado na figura 21. (LINDEN, 1995).

As baterias de íon-lítio são bastante populares. É possível encontrá-las nas mais variadas aplicações que vão desde computadores portáteis, PDAs, telefones celulares entre outros por proporcionarem as maiores capacidades de armazenamento de energia.

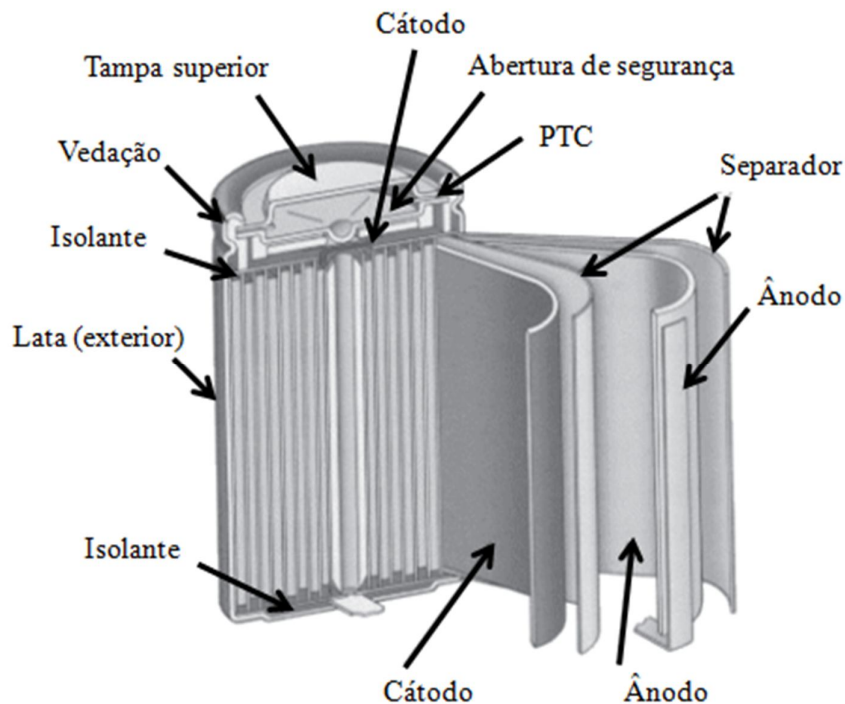


Figura 21 - Modelo demonstrando a bateria de íon-lítio.
Fonte: Linden (1995).

O material usado no eletrodo positivo é um óxido de metal com uma estrutura em camadas ou um material com uma estrutura de túnel. O grafite é usado como material do eletrodo negativo, por possuir um bom desempenho, disponibilidade e custo. (LINDEN, 1995).

No processo de carga, os íons de lítio são introduzidos no grafite e no processo de descarga ocorre o contrário. (LINDEN, 1995).

Estas são muito mais leves e menores do que outros tipos de baterias recarregáveis devido às dimensões do Li o menor átomo metálico e a sua alta densidade energética. Os eletrodos de uma bateria de íon-lítio são feitos de lítio e carbono leve. O lítio é um elemento altamente reativo, o que significa que é possível armazenar bastante energia. (LINDEN, 1995).

Uma bateria de íon-lítio pode armazenar 150 watts-hora de eletricidade em 1 kg de bateria. Já um pacote de bateria de NiMH (hidreto de metal-níquel) consegue armazenar cerca de 60 a 100 watts-hora por kg de bateria. Como dado comparativo, uma bateria de chumbo-ácido tem a capacidade de armazenar apenas 25 watts-hora por kg. (LINDEN, 1995).

Porém as baterias de íon-lítio mantêm sua carga perdendo apenas cerca de 5% dela ao longo de 30 dias enquanto que uma bateria de NiMH perde cerca de 20% no mesmo período. (LINDEN, 1995).

As baterias de íon lítio não apresentam o efeito memória, o que significa que não é preciso descarregá-las totalmente antes da recarga, como acontece com outros tipos de baterias, suportando centenas de ciclos de carga/descarga. (LINDEN, 1995).

Porém apresentam como desvantagens o fato de iniciarem a sua decomposição no exato momento em que são manufaturadas durando em média entre dois e três anos. São extremamente sensíveis a temperaturas altas o que acelera o seu processo de decomposição e não podem ser completamente descarregadas sobre o ônus de serem inutilizadas após isso. (LINDEN, 1995). Estas baterias dependem de um sistema de gerenciamento eletrônico para controlar a carga e descarga o que encarece o produto, e há ainda o risco de inflamarem-se sobre determinadas condições.

2.2.7 Bateria chumbo-ácido

Como último modelo a ser apresentada neste capítulo, o acumulador chumbo-ácido, objeto deste trabalho, apresentam-se como um dos modelos mais utilizados no cotidiano.

Nestas baterias, o dióxido de chumbo é usado como material ativo no eletrodo positivo e no eletrodo negativo usa-se chumbo metálico esponjoso. O eletrólito em geral, consiste de uma solução aquosa de ácido sulfúrico de densidade em torno de 1280 g/cm^3 . (LINDEN, 1995).

Em 1859, Raymond Gaston Planté, elaborou um sistema onde eletrodos de lâminas de chumbo eram separados por tecidos imersos em ácido sulfúrico. Este sistema foi ligado a uma fonte de corrente externa e após um período de tempo, este sistema produzia até 2V de tensão. A quantidade de energia armazenada dependia da quantidade de dióxido de chumbo formado. (ROCHA, 2004). O modelo de bateria de Planté é apresentado na figura 22.

Para atingir uma capacidade em condições de sua utilização prática, a bateria chumbo-ácido requer um número de ciclos de carga e descarga. Este processo é chamado de formação.

Durante a formação o material ativo dos eletrodos é transformado em um material poroso, e na descarga produz sulfato de chumbo e água. (SANHUEZA, 2007).

Até o desenvolvimento do dínamo em meados de 1866 e 1876, não havia sistemas eficientes para a recarga das baterias, e por isso, não haviam aplicações práticas para as baterias chumbo ácido que por esta razão a esta altura não passavam de curiosas peças de laboratório. (ROCHA, 2004).



Figura 22- Bateria chumbo-ácido de Raymond Gaston Planté.

Fonte: http://www.smith.edu/hsc/museum/ancient_inventions/battery2.html

O dínamo, é um aparelho que gera corrente contínua convertendo energia mecânica em energia elétrica, era utilizado em centrais elétricas. Com a sua invenção, a energia elétrica foi se tornando mais popular e sua grande demanda fez com que a importância das baterias fosse reconhecida. (SANHUEZA, 2007).

As baterias eram recarregadas durante a noite, quando seu consumo era reduzido, e descarregas durante o dia, quando a demanda era alta. Neste período, os estudos eram voltados somente na aceleração do processo de formação.

Porém em 1881, Faure realizando estudos para melhorar o produto, cobriu as lâminas de chumbo com óxido do mesmo metal. Com isso a capacidade de armazenamento aumentou, porém o eletrodo tinha baixa durabilidade.

Foi então que Tudor, em 1883, misturou uma pasta criada à base do óxido de chumbo sobre uma grade de chumbo preparada seguindo o método de Planté. Este método consistia na carga e descarga das placas positivas para formar PbO_2 e $PbSO_4$, que proporcionam uma melhor aderência da massa ativa na grade. Tudor utilizou também o Pb esponjoso e o $PbSO_4$ na grade negativa, como resultado, houve um significativo ganho na durabilidade e capacidade de armazenamento energético dos acumuladores chumbo-ácido. (SANHUEZA, 2007).

Processos e procedimentos têm sido pesquisados dando origem a baterias melhores, especialmente a partir do início do século 20, em decorrência do vertiginoso crescimento da indústria automotiva. (ROCHA, 2004).

Nos dias de hoje, observa-se o acontecimento de uma segunda revolução dos acumuladores chumbo-ácido, pois a demanda de energia aumenta refletindo num igual aumento da procura por dispositivos de acumulação de energia. (CHAGAS, 2007).

Atualmente após muitos anos de estudo e pesquisa, novas tecnologias como baterias seladas, livre de manutenção e com recombinação de oxigênio foram criadas.

Esse desenvolvimento permitiu a redução do tamanho e melhora na eficiência das baterias, além disso, as baterias seladas não precisam ser usadas em ambientes isolados, pois não liberam gases tóxicos e corrosivos, podendo assim trabalhar ao lado de equipamentos de informática por exemplo.

Sua manutenção também diminuiu, pois alguns sistemas, como o “selado”, não requer que o nível de eletrólito seja completado e nem que sua densidade deste seja controlada. (CHAGAS, 2007).

Nos próximos capítulos estão apresentados os princípios básicos, composições e características de um acumulador chumbo-ácido.

3 ELETROQUÍMICA

Para se compreender o princípio de funcionamento de uma bateria seja ela qual modelo for, faz-se necessário uma compreensão dos processos e fenômenos ditos eletroquímicos. Como seu próprio nome diz esta parte da ciência estuda os processos químicos que ocorrem na presença de correntes elétricas e vice versa.

Neste capítulo será feita uma fundamentação teórica dos processos eletroquímicos, com uma abordagem às reações eletroquímicas envolvidas no processo de geração elétrica de uma bateria chumbo-ácido, apresentando assim, os seus principais parâmetros eletroquímicos e termodinâmicos resultantes.

3.1 INTRODUÇÃO A ELETROQUÍMICA

A eletroquímica estuda a relação entre as reações químicas e a eletricidade. A base de seu processo é a transferência de elétrons de uma substância para outra, durante estes processos de transferência ocorrem o que se conhece como reações de oxirredução. (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993), (REGER; GOODE; MERCER, 1993).

Convenciona-se dizer que uma sofreu “oxidação” quando esta doou ou perdeu elétrons para outra. Da mesma maneira, quando esta espécie recebe elétrons de outra, esta sofre o que se chama de “redução”. A espécie que sofre oxidação é chamada de agente redutor e a espécie que sofre redução é chamada de agente oxidante.

Estas duas reações são parciais, pois nenhuma pode ocorrer sozinha, sendo assim, as duas reações precisam ocorrer simultaneamente. (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993).

No estado de equilíbrio, os elétrons da superfície de um eletrodo possuem energias distribuídas no nível Fermi. Quando é aplicada uma diferença de potencial, tem-se como resultado uma perturbação nos níveis de energia que provocarão saltos de elétrons de um estado para o outro, este fenômeno é representado na figura 23.

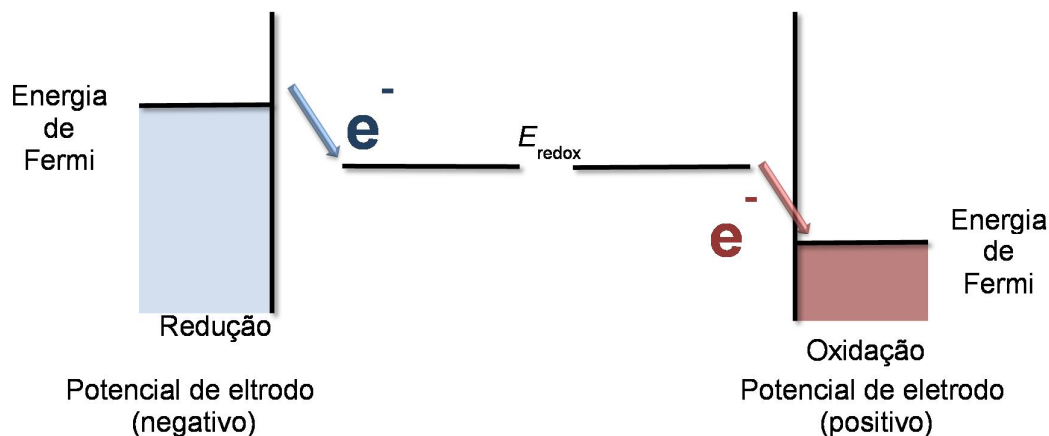


Figura 23 - Processo de transferência de elétrons.

Fonte: Pinto (2010) adaptado (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993).

Este salto dos elétrons promove por sua vez o que se chamam de reações de oxirredução ou simplesmente redox. (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993).

O processo de geração de corrente elétrica de uma bateria resulta diretamente deste salto de elétrons, de um nível mais alto para um mais baixo, onde a energia liberada das reações é convertida em eletricidade. Porém existem processos em que a eletricidade é usada para promover reações químicas, neste caso os elétrons são consumidos. (PINTO, 2010).

Estas reações podem ocorrer espontaneamente ou não, na figura 24, é apresentado o ciclo de oxirredução de um hipotético metal que exemplifica estas reações.

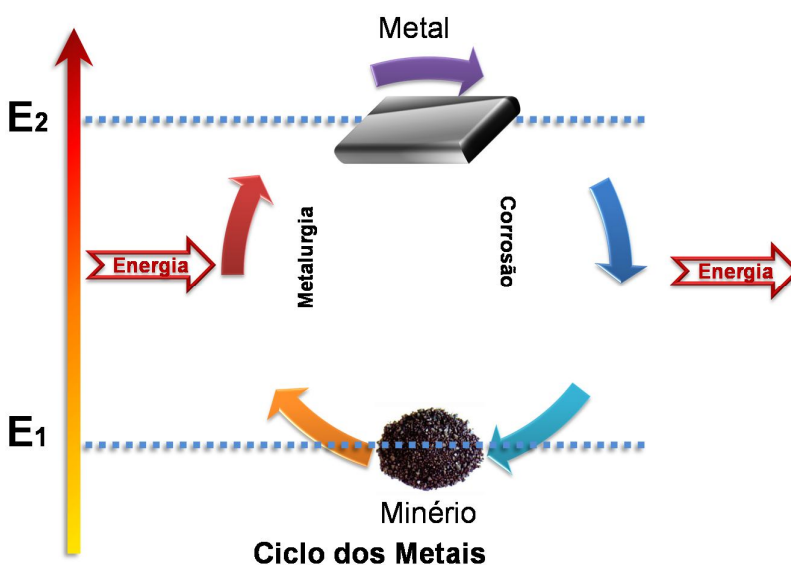


Figura 24 – Ciclo de oxidação e redução dos metais.

Fonte: Elaborado pelo autor

Nesta figura observa-se que para um minério qualquer que na sua forma oxidada estável e no estado energético E1, recebe energia externa, por exemplo, calor, elevando os níveis energéticos para E2, recebendo elétrons e se reduzindo para a forma metálica, inexistente na natureza. Ocorre que os metais, possuem uma tendência termodinâmica em converterem-se espontaneamente aos seus óxidos e neste processo o metal que se encontra agora no nível energético E2, tende a se oxidar, perdendo elétrons e convertendo-se ao seu estado inicial oxidado, retornando ao nível E1.

Ao fazer isso, este metal devolve a natureza os elétrons que recebeu, fazendo surgir assim uma corrente elétrica. Ocorre que as baterias elétricas utilizam-se deste princípio para a geração de energia elétrica, embora nos modelos recentes sejam usados para isto metais ou compostos de metais de diferentes níveis.

Numa bateria ou em estudos laboratoriais, todos estes processos ocorrem no interior das células eletrolíticas, estas células que se constituem de um conjunto de célula / eletrodo / eletrólito, são o complexo do sistema que sofrerá a oxirredução.

Existem dois tipos de células eletrolíticas, a galvânica e a eletroquímica. (PINTO, 2010) ambas são representadas no diagrama da figura 25.

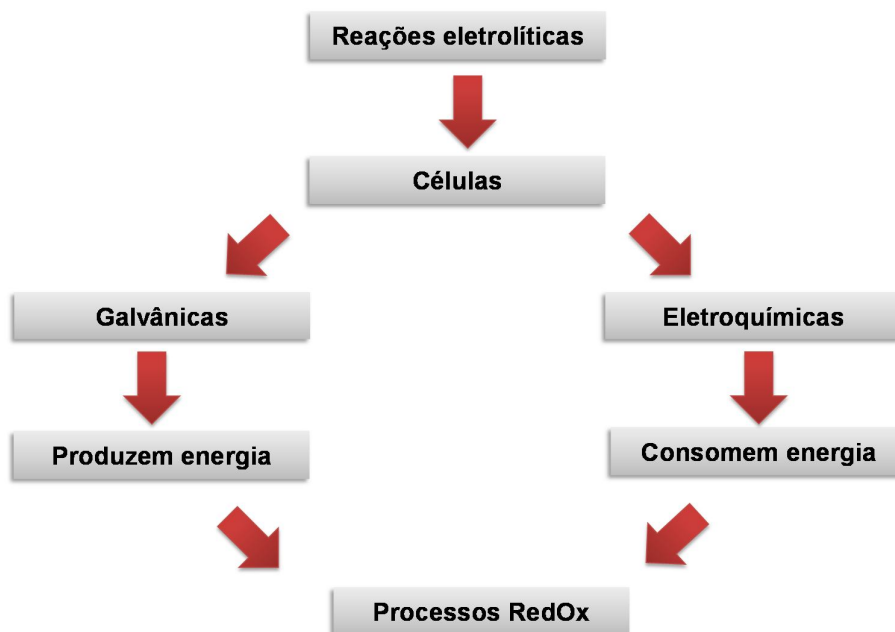


Figura 25 - Células eletrolíticas.
Fonte: Elaborado pelo autor.

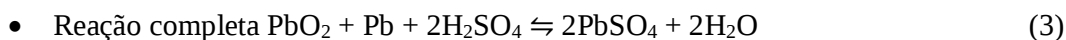
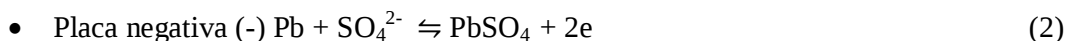
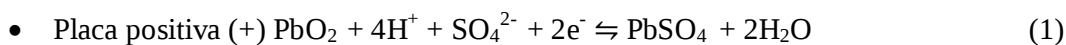
Nas células galvânicas a energia química produzida pelas reações redox é convertida em energia elétrica. Os sítios de condutividade elétrica onde a oxidação ou a redução ocorrem

são chamados de eletrodos, a oxidação ocorre no ânodo e a redução ocorre no cátodo. (BROWN; HOLME, 2010).

Nas células eletroquímicas a energia elétrica é usada para provocar uma reação química, por um processo chamado eletrólise. Na eletrólise a corrente elétrica que passa através de um eletrólito promove uma reação redox não espontânea. Nesta célula a oxidação também ocorre no ânodo e a redução no cátodo. (REGER; GOODE; MERCER, 1993).

No acumulador chumbo-ácido, a reação de redução produz sulfato de chumbo a partir de dióxido de chumbo conforme apresenta a equação 1, por sua vez a reação de oxidação que envolve a conversão do chumbo em sulfato de chumbo ocorre conforme a equação 2.

A reação global da célula é a reação de duplo sulfato apresentada na equação 3. Os agentes oxidantes e redutores são ambos sólidos, assim não existe a necessidade de uma ponte salina para separar os agentes. Sem uma ponte salina a resistência interna da célula é muito baixa, produzindo assim altas correntes que são necessárias para fonte de energia. (REGER; GOODE; MERCER, 1993).



A figura 26 apresenta o modelo esquemático da descarga de uma bateria, onde se observa os três componentes básicos que participam da reação eletroquímica:

- Placa positiva: contem dióxido de chumbo (PbO_2),
- Placa negativa: contem chumbo puro esponjoso (Pb),
- Ácido sulfúrico: fornece íons de hidrogênio e sulfato (H_2SO_4).

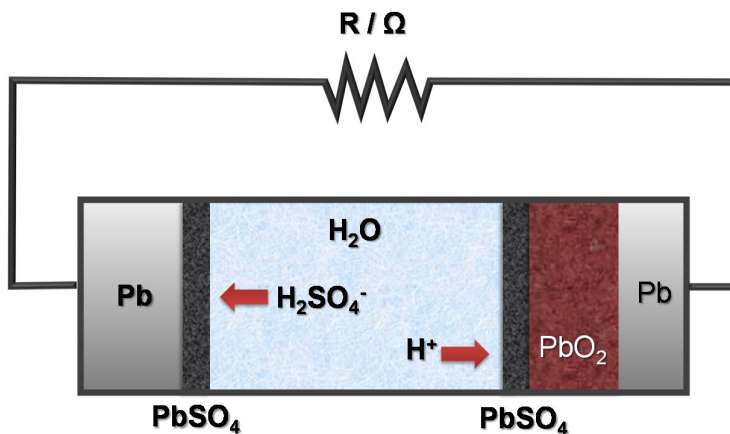


Figura 26 - Modelo esquemático do processo de descarga de uma bateria ácido.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Após serem submergidas, as placas positiva e negativa, na solução de ácido sulfúrico, obtém-se como resultado, a geração de uma tensão de ~2,1 V. Ao conectar-se um circuito elétrico, surge uma corrente elétrica e após a descarga estes elementos podem retornar as condições iniciais mediante uma recarga fazendo circular uma corrente elétrica no sentido contrário ao da descarga. (CASTELLAN, 1986).

No processo de descarga o chumbo do material ativo das placas positivas (PbO_2) se combina com os íons sulfato (SO_4^{-2}) do ácido sulfúrico, formando nas placas positivas o sulfato de chumbo (PbSO_4) a equação 4 representa este processo.

Ao mesmo tempo, ocorre uma reação similar nas placas negativas onde o chumbo “esponjoso” (Pb) se combina com os íons SO_4^{-2} do ácido formando também sulfato de chumbo. (CASTELLAN, 1986).

Deste modo ambas as reações consomem o sulfato (SO_4^{-2}) do ácido, fazendo com que haja cada vez menos ácido sulfúrico na solução, portanto, quanto mais descarregada estiver uma bateria menor será sua densidade. (CASTELLAN, 1986).

A reação descarga de uma bateria pode ser exemplificada pela equação 4:



À medida que a energia elétrica se esgota, a tensão da célula diminui, pois o ácido sulfúrico é consumido para produzir o sulfato de chumbo e no processo de carga, ocorre à reação inversa (REGER; GOODE; MERCER, 1993).

3.2 PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DE PROCESSOS REDOX DE UMA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO

3.2.1 Potenciais das reações

A eletricidade numa célula eletroquímica é gerada devido à diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos que por sua vez é gerada como um resultado das diferenças entre potenciais individuais de dois eletrodos em relação ao eletrólito ao qual estão imersos. O potencial elétrico varia também com a temperatura, concentração e pressão. (CASTELLAN, 1986).

Em eletroquímica, o potencial padrão de eletrodo, E^0 corresponde a medida do potencial individual de um eletrodo em equilíbrio, no qual as espécies eletroativas estão a uma concentração de 1 mol L^{-1} a temperatura de 25°C ou 298 K . (CASTELLAN, 1986).

Ainda de acordo com Castellan (1986), numa célula eletroquímica, a reação global da célula é igual a soma das reações parciais de redução e de oxidação (meia-reação ou semi-reação) que ocorrem no catodo e no anodo da célula e que podem ser dados pela equação 5:

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{(\text{catodo})} + E^{\circ}_{(\text{anodo})} \quad (5)$$

onde

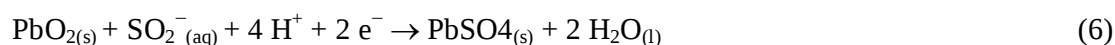
E°_{cell} = o potencial padrão da célula.

$E^{\circ}_{(\text{catodo})}$ = o potencial padrão do catodo

$E^{\circ}_{(\text{anodo})}$ = o potencial padrão do anodo

Sendo assim, as semi-reações dos eletrodos de uma bateria de chumbo-ácido podem ser escritas da seguinte forma:

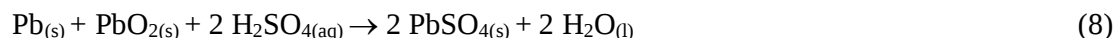
$$E^{\circ}_{(\text{catodo})} = 1,68 \text{ V}$$



$$E^{\circ}_{(\text{anodo})} = 0,36 \text{ V}$$



Para a reação global o potencial será a soma dos potenciais das semi-reações dado por:



$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{(\text{catodo})} + E^{\circ}_{(\text{anodo})} \quad (9)$$

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = 2,04 \text{ V}$$

3.2.2 Energia de Gibbs padrão

A energia Gibbs é uma função termodinâmica que permite prever se um processo é espontâneo, está associado a medida da totalidade de energia disponível para execução de trabalho “útil” em um sistema termodinâmico que resulte no movimento de uma máquina térmica, mensurável pela determinação das variações das energias cinéticas associadas a ele. (CASTELLAN, 1986).

Relaciona-se a variação de energia de Gibbs de uma reação ($\Delta G_{(\text{reação})}$) e a diferença de potencial existente numa pilha ou bateria, através da seguinte equação:

$$\Delta G_{(\text{reação})} = - nF E^{\circ}_{\text{cell}} \quad (10)$$

Onde

F = constante de Faraday = $9,6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

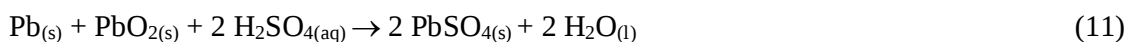
n = número de moles de elétrons transferidos mostrado na reação balanceada

E°_{cell} = potencial da célula

Para o potencial da célula o trabalho máximo que um elétron pode realizar é igual a sua carga vezes a diferença de potencial elétrico através do qual ele passa. Quando ΔG° se aproxima de zero em uma célula eletroquímica, esta atingiu o equilíbrio (BRETT; OLIVEIRA BRETT, 1993). Ou seja, a bateria descarregou sua carga e o sistema encontra-se em equilíbrio. Numa bateria descarregada $V = 0$, implica que há uma reação química em equilíbrio em seu interior e portanto, a energia de Gibbs padrão (ΔG°) pode ser calculada pela equação:

$$\Delta G^\circ = -nF E^\circ_{\text{cell}} \quad (10)$$

Para a reação de descarga de uma bateria de chumbo ácido tem-se:



O potencial padrão ou energia de Gibbs padrão da bateria é definido por:

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ_{\text{cell}} \quad (10)$$

onde:

n é o número de elétrons envolvidos = 2 e⁻

F é a constante de Faraday = $9,648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

E° é o potencial padrão da bateria = 2,04 V

Portanto:

$$\Delta G^\circ = (-2) \times (9,648 \times 10^4) \times (2,04) = -3,93 \times 10^5 \text{ CV}$$

$$\Delta G^\circ = -3,93 \times 10^2 \text{ kJ}$$

Como $\Delta G^\circ < 0$ a reação é exotérmica ,ou seja, espontânea no sentido dos produtos.

3.2.3 Cálculo da constante de equilíbrio

Uma das aplicações mais úteis da energia de Gibbs padrão é no cálculo das constantes de equilíbrio a partir dos dados eletroquímicos que podem ser aplicados a quaisquer tipos de reação, incluindo reações de neutralização, precipitação, bem como reações Redox, objeto deste tópico. (CASTELLAN, 1986).

A energia livre de Gibbs padrão, ΔG° está relacionada com a constante de equilíbrio da reação por:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K \quad (12)$$

Sendo que ΔG_r° está relacionada a força eletromotriz padrão de uma célula galvânica por:

$$\Delta G_r^\circ = -n F E^\circ_{\text{cell}}, \text{ então:} \quad (10)$$

$$nFE_{\text{cell}}^0 = RT \ln K \quad (13)$$

Rearranjando esta equação tem-se:

$$\ln K = \frac{nFE_{\text{cell}}^0}{RT} \quad (14)$$

Uma vez que a magnitude de K aumenta exponencialmente com E_{cell}^0 , uma reação com um E^0 com um valor muito grande e positivo tem $K \gg 1$. Pode-se então calcular E_{cell}^0 a partir dos potenciais padrão, dado pela energia livre de Gibbs padrão o que permite calcular as constantes de equilíbrio para qualquer reação que expressa em duas semi-reações. (CASTELLAN, 1986).

Segundo Castellan (1986), ressalta-se que a reação não precisa ser espontânea nem tem de ser reações redox. Mas como esta se aplica aos casos de reações redox, pode-se calcular as constantes de equilíbrio para as reações ocorrentes numa bateria de chumbo ácido, mais especificamente no seu processo de descarga, na qual:

$$-\Delta G_r^0 = RT \ln K \quad (13)$$

onde :

$$\Delta G^0 = -3,93 \times 10^2 \text{ kJ (energia de Gibbs padrão)}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ (constante dos gases perfeitos)}$$

$$T = 298,15 \text{ K (temperatura padrão em Kelvin)}$$

K é a constante de equilíbrio da reação.

Calculando tem-se:

$$RT \ln K = -\Delta G_r^0 \quad (15)$$

$$8,314 \times 298,15 \times \ln K = -(-393000)$$

$$\ln K = 158$$

$$K = 7,15 \times 10^{68}$$

Como $K > 1$ a reação é espontânea no sentido dos produtos.

3.2.4 Quantidade de calor reversível

A energia de Gibbs, ΔG^0 , é uma grandeza termodinâmica que pode também ser definida como a diferença entre variação de entalpia (variação de energia em pressão constante), e a temperatura, multiplicada pela variação da entropia (estado que informa a variação de energia em função do estado de liberdade das partículas) em uma reação (CASTELLAN, 1986). De acordo com a equação abaixo:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (16)$$

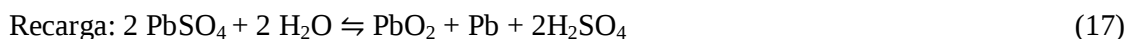
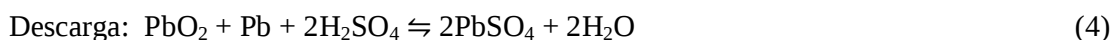
onde:

ΔH° = é variação de entalpia.

T = temperatura.

ΔS° = variação de entropia.

Conforme Castellan (1986), a energia livre é simplesmente um método de medição do trabalho máximo realizado durante um processo. Para que um processo ocorra espontaneamente ΔG° deve ser negativa como (reação exotérmica) valor negativo de entalpia. Se a $\Delta G^\circ = 0$ o sistema está em equilíbrio. Para a reação de carga e descarga de uma bateria chumbo-ácido tem-se as seguintes equações:



Portanto:

$$\Delta G^\circ = - 376,97 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = - 227,58 \text{ KJ}$$

$$\text{Como } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (16)$$

$$- 376,97 = - 227,58 - T\Delta S^\circ \rightarrow T\Delta S^\circ = + 149,39 \text{ kJ}$$

$$\text{Ou seja a quantidade de calor, } Q_{\text{rev}} = + 149,39 \text{ kJ}$$

Para a bateria trabalhar reversivelmente a reação será endotérmica $\Delta G^\circ > 0$. Isso significa que não é apenas a variação de energia, o ΔH° é o responsável pela produção de energia elétrica. (CASTELLAN, 1986).

Também a quantidade de calor $Q_{\text{rev}} = T\Delta S^\circ$, que flui das vizinhanças para conservar o sistema isotérmico, pode ser convertido em energia elétrica. (CASTELLAN, 1986).

A razão $\Delta G^\circ / \Delta H^\circ = 1,36$ compara a energia elétrica que pode ser produzida para diminuir a entalpia dos materiais. Os 36% extras representam a energia que flui das vizinhanças. (CASTELLAN, 1986).

4 CONSTRUÇÃO DE UMA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO

A principal aplicação de uma bateria chumbo-ácido é na indústria automotiva. Hoje em dia estas baterias não são usadas apenas para alimentação dos motores ou iluminação de veículos, mas também, no fornecimento de energia para sistemas auxiliares, por exemplo: aparelhos de som, ar condicionado, computador de bordo, entre outros.

Desta forma as indústrias de baterias desenvolveram modelos e configurações diferentes de baterias de modo a atender a demanda dos sistemas elétricos presentes nos veículos. Existem vários modelos de acumuladores chumbo-ácido, com formatos e configurações que variam mediante a aplicação bem como de fabricante para fabricante.

Independentemente do modelo ou fabricante, as baterias deste tipo, possuem em comum, basicamente os mesmos componentes. Neste capítulo são apresentados os componentes e um modelo específico de construção de uma bateria comercial chumbo- ácido.

4.1 COMPONENTES DE UMA BATERIA CHUMBO- ÁCIDO

Em geral as baterias chumbo-ácido são compostas por pelo menos dez principais componentes, sendo eles:

1. - Grade de chumbo.
2. - Placa positiva
3. - Placa negativa
4. - Separador
5. - Elementos
6. - Conectores
7. - Polos
8. - Caixa (monobloco, tampa e sobre-tampa)
9. - Eletrólito
10. - Outros componentes

Na figura 27, é apresentado um modelo esquemático de uma bateria chumbo-ácido com os seus principais componentes.

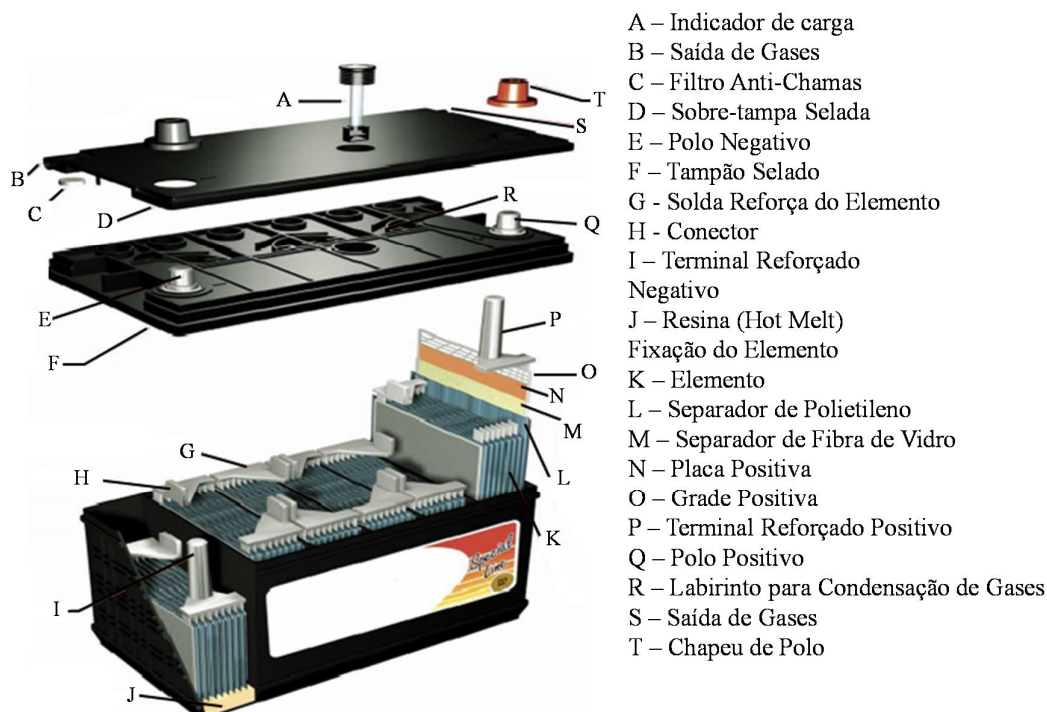


Figura 27 – Principais componentes da bateria chumbo-ácido.

Fonte: Sanhueza (2007) adaptado pelo autor.

4.2 GRADE DE CHUMBO

Os propósitos da grade são o de segurar o material ativo e conduzir eletricidade entre o material ativo e os terminais celulares. Esse suporte do material pode ser feito por materiais não metálicos, porém necessitam ser eletricamente condutivos. Outras ligas de metais tem sido estudadas para substituir o chumbo, entre elas, as de alumínio, cobre e prata que são melhores condutores que o chumbo. Porém, estes condutores não são resistentes ao eletrólito de ácido sulfúrico e são mais caros que o chumbo. O titânio é um material que não é corroído pelo eletrólito, porém seu elevado custo o torna inviável. (LINDEN, 1995).

A utilização do chumbo puro como material para a grade inibe a evolução de gases na bateria, porém diminui o tempo de vida devido a diminuição da resistência mecânica.

Então, para aumentar a vida útil do sistema, utilizam-se ligas de chumbo misturadas com outros componentes. Inicialmente usava-se uma liga com 11,2% de antimônio (Sb), pois nessa concentração a liga apresentava boas propriedades eutéticas, porém, essa composição de Sb favorecia a decomposição de água. (SANHUEZA, 2007).

O oxigênio e o hidrogênio produzidos arrastavam gotículas da solução de ácido sulfúrico e as baterias ficavam secas. Como resultado, a concentração de Sb foi diminuída e

substituída por outros elementos como: arsênio, que aumenta a velocidade de envelhecimento após sua produção; estanho, que melhora a fluidez da liga; cobre, que melhora a condutividade; selênio, que regula o tamanho dos grãos tornando a liga mais resistente a corrosão. Este conjunto de materiais aumenta o tempo de vida da liga. (SANHUEZA, 2007).

A tecnologia mais utilizada na grade foi a Pb-Sb com 3,5% de Sb. Atualmente, a concentração foi diminuída para 1,8% e também passou a ser utilizada uma liga de chumbo-cálcio. A liga de chumbo-cálcio apresenta um alto sobrepotencial para a decomposição da água, inibindo o arraste de gotículas de ácido e aumentando a eficiência na carga das baterias. (SANHUEZA, 2007).

A grade de chumbo representa 25% do peso da bateria, deste modo, buscaram-se maneiras de reduzir a espessura da grade para diminuir o custo da bateria. A tecnologia mais moderna hoje em vigor é a da produção mecânica contínua, que permite a obtenção de grades de menor espessura tais como as apresentadas na figura 28. (SANHUEZA, 2007).

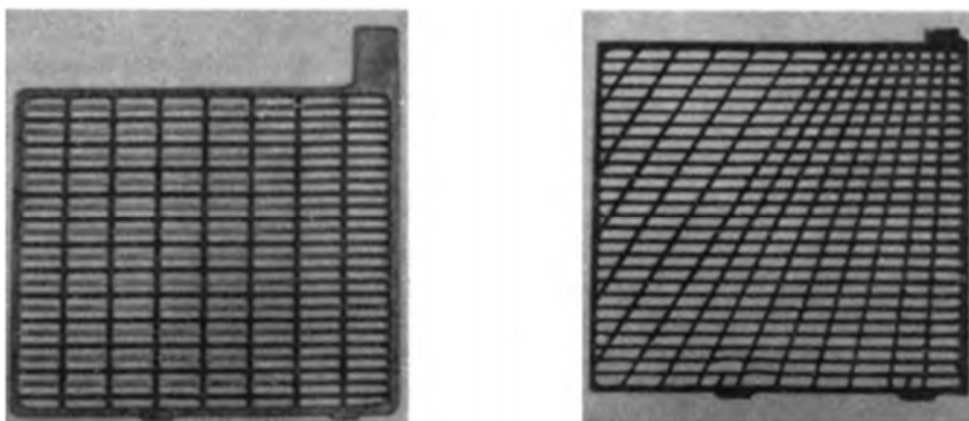


Figura 28 - Modelos de grade de chumbo.
Fonte: Linden (1995).

As principais grades utilizadas são:

- Grade fundida,
- Grade laminada expandida e
- Grade laminada estampada.

Estes componentes serão melhores detalhados a seguir.

4.2.1 Grade fundida

Na montagem da grade fundida, o processo é efetuado por moldagem, onde o chumbo no estado líquido é colocado em prensas e assim, obtém-se o formato desejado, tal como o apresentado na figura 29. Nessa grade é principalmente usado a liga de PbSb. (SANSON, 2011).

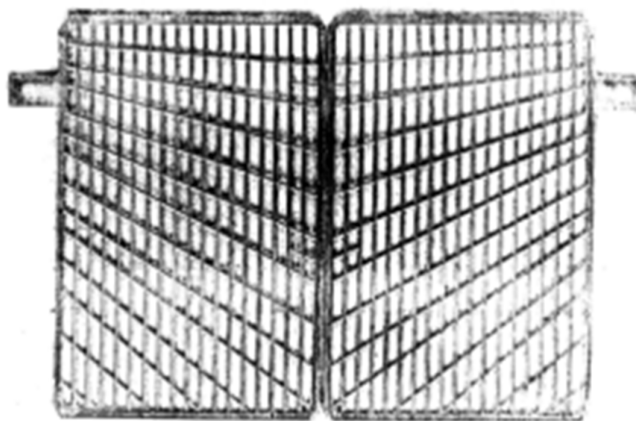


Figura 29 - Modelo de grade fundida.
Fonte: Sanson (2011).

4.2.2 Grade laminada expandida

Neste processo, fundem-se lingotes de chumbo em um cadinho a uma temperatura de aproximadamente 450°C. O chumbo fundido é transferido para uma laminadora que vai resfria-lo e produzir estruturas na forma de uma barra contínua que passa por uma série de cilindros, nestes cilindros o lingote é então transformado em uma lamina de chumbo uniforme, esta fita laminada, por sua vez, passa por uma máquina responsável pela expansão e estampagem do produto, o resultado final é semelhante ao apresentado na figura 30. (SANSON, 2011).

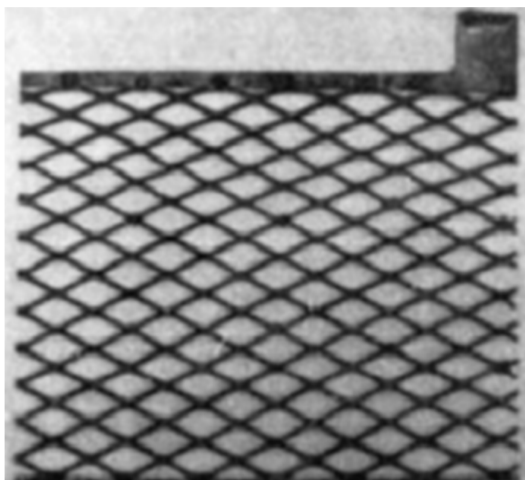


Figura 30 - Modelo de grade laminada expandida.
Fonte: Sanson (2011).

4.2.3 Grade laminada estampada

O processo de estampagem fabrica peças a partir de laminas planas, onde uma prensa faz a lamina no formato do molde. Este tipo de produção de grade reduz o tempo de fabricação e as grades possuem bordas que as tornam mais resistentes, o resultado deste processo é semelhante ao apresentado na figura 31. (SANSON, 2011).

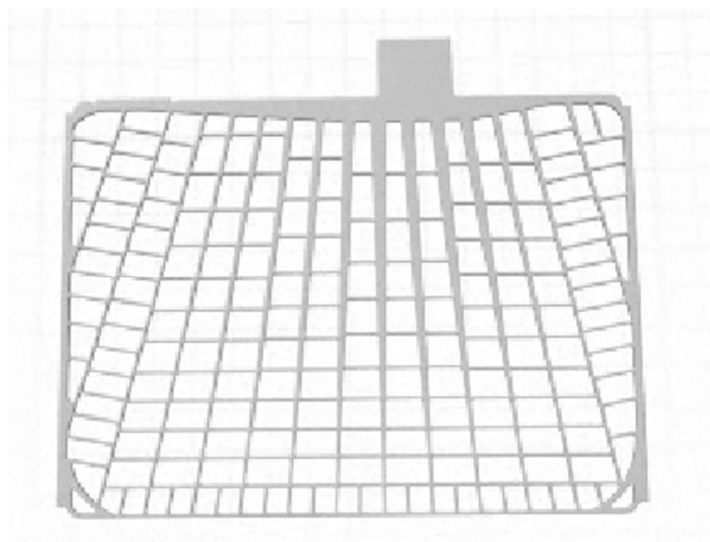


Figura 31 - Modelo de grade laminada estampada.
Fonte: Sanson (2011).

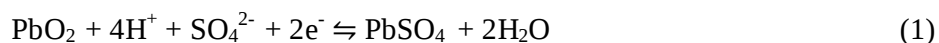
4.3 PLACAS

4.3.1 Placa positiva

As placas positivas são grades de chumbo empastadas com uma massa ativa composta de água, óxido de chumbo, solução de ácido sulfúrico e fibras resistentes à solução. As fibras asseguram a aderência da massa na grade e também auxiliam na oxidação do óxido para o dióxido de chumbo devido a sua absorção de água. A massa ativa otimiza a reação de carga e descarga no eletrodo positivo. (SANHUEZA, 2007).

Normalmente a placa positiva é a placa que limita a vida útil na bateria, pois é a que mais sofre com a corrosão ácida nas baterias. Devido a isso, muitos compostos são estudados para serem aplicados na massa positiva substituindo os habituais compostos atualmente empregados.

A reação de descarga da placa positiva é dada pela redução do dióxido de chumbo a sulfato de chumbo em solução de ácido sulfúrico:



A figura 32 apresenta uma fotografia da placa positiva:

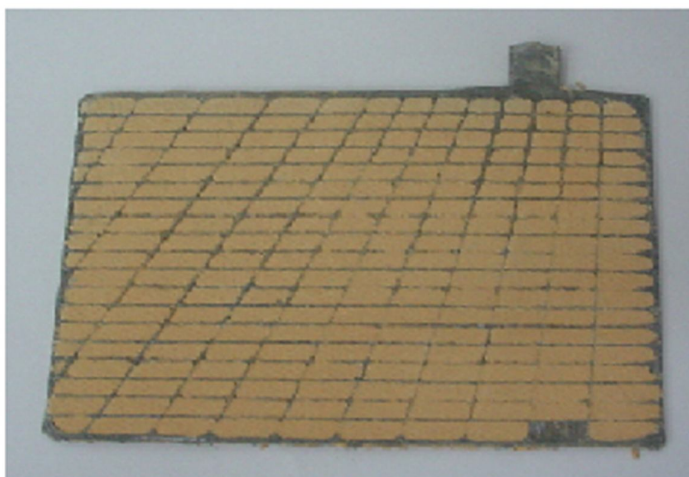


Figura32 - Foto da placa positiva.
Fonte: Sanson (2011).

4.3.2 Placa negativa

As placas negativas são grades de chumbo empastadas com uma massa ativa composta de água, solução de ácido sulfúrico, óxido de chumbo, fibras acrílicas e uma mistura de

ligninosulfonato de chumbo que produz um aumento da área superficial da massa ativa. Nesta placa encontra-se também o sulfato de bário (quando presente nos poros da massa ativa dá lugar a numerosos centros de nucleação para o sulfato de chumbo formado na descarga) e negro de fumo que aumenta a condutividade elétrica da massa ativa no final da descarga. Este composto serve para assegurar a massa na grade e garantir a redução de óxido a chumbo esponjoso de boa porosidade, a placa negativa é demonstrada na figura 33. (SANHUEZA, 2007).

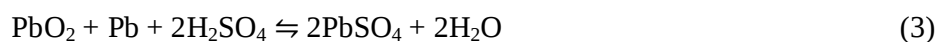


Figura 33 - Foto da placa negativa.
Fonte: Sanson (2011).

A descarga na placa negativa sofre reação de oxidação do chumbo esponjoso em sulfato de chumbo:



A placa negativa limita a capacidade de descarga da bateria, principalmente em baixas temperaturas. Quando a bateria é descarregada os dois materiais ativos PbO_2 e Pb reagem com a solução de ácido convertendo-os em PbSO_4 . Esta reação é chamada de duplo sulfato. (SANHUEZA, 2007).



Quando a bateria é recarregada, ocorre o processo inverso exposto na equação 3 que juntamente com a reação de eletrólise da água, acaba por intensificar no final da carga, gerando oxigênio gasoso na superfície da placa positiva e hidrogênio gasoso na superfície da placa negativa, tal como demonstram as equações (16) e (17). (SANHUEZA, 2007).



4.4 SEPARADORES

As placas precisam ficar o mais próximo possível umas das outras, de modo a reduzir a resistência interna. Porém devido à diferença de polaridade das placas, não pode haver contato entre elas.

Para isso são usados separadores, tal como demonstra a figura 34. Os separadores evitam que ocorram curtos circuitos e também, mantém certa quantidade reserva de eletrólito no espaço entre as placas, facilitando assim a condutância eletrolítica. Como a placa positiva necessita de aproximadamente 1,6 vezes mais ácido que a placa negativa, o lado com as ranhuras dos separadores são colocados próximos às placas positivas, garantindo assim uma maior quantidade de ácido. (CHAGAS, 2007).

Inicialmente eram usados separadores construídos de chapa de madeira. Estes foram substituídos por polímeros, principalmente PVC, porém houve uma queda nos rendimentos elétricos. Após anos de pesquisa, concluiu-se que a madeira liberava em meio ácido ligninossulfonato, composto que favorecia o desempenho elétrico. Este composto foi agregado à massa ativa das placas negativas e devido a otimização da sua quantidade, obteve-se um rendimento elétrico maior do que quando usava o separador de madeira. (SANHUEZA, 2007).

Os separadores mais usados atualmente são os de polietileno micro porosos, que possuem uma alta resistência mecânica, baixa resistência elétrica, estabilidade química e baixo custo. (CHAGAS, 2007).

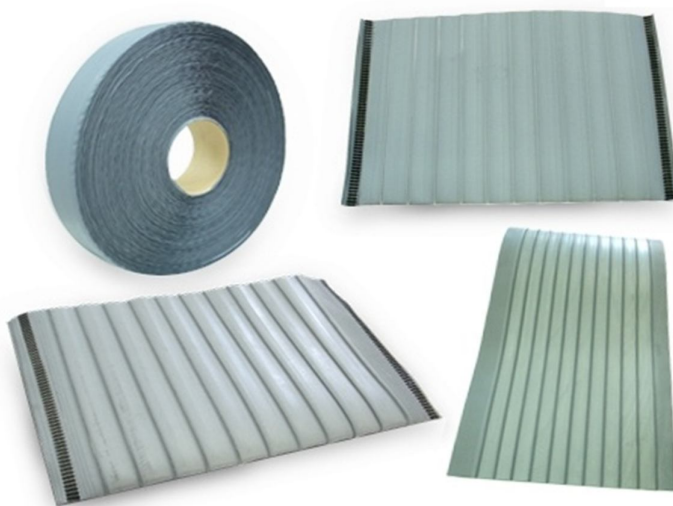


Figura 34 - Modelo de separadores usados em baterias.
Fonte: Sanson (2011).

4.5 ELEMENTOS

A união das placas positivas, placas negativas e intercalando-se entre elas, os separadores, é denominado elemento.

O elemento é esquematizado na figura 35. Quando o elemento é colocado em contato com o eletrólito em um vaso, este recebe o nome de célula e cada célula possui uma voltagem nominal de $\sim 2V$.

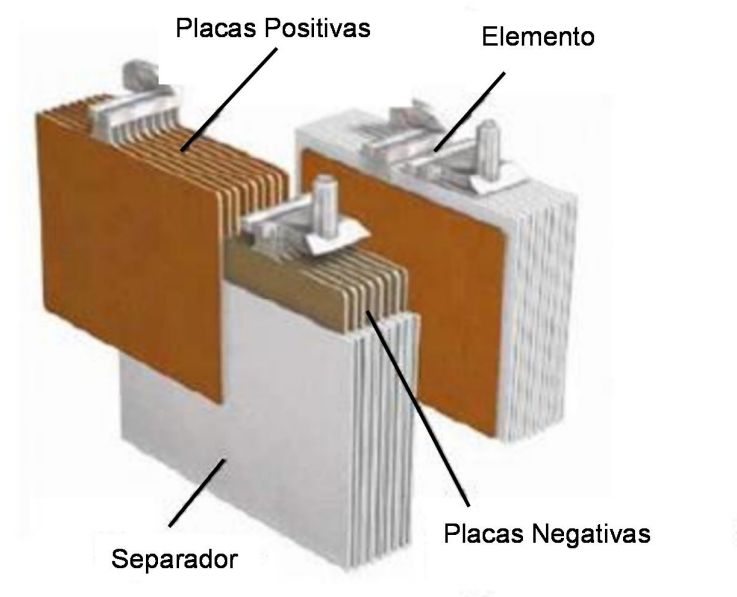


Figura 35 - Esquema de um elemento de bateria.
Fonte: Galindo (2011).

A capacidade de cada célula é proporcional a quantidade de massa ativa das placas, nominalmente, 9g da massa positiva equivalem a 1 Ah e 8g da massa negativa equivalem a 1 Ah. (SANHUEZA, 2007). A bateria convencional de chumbo-ácido apresenta seis células de 2 V resultando em uma tensão de 12 V. Cada bateria apresenta um número específico de placas positivas e placas negativas, que variam dependendo de sua aplicação e do modelo da bateria.

4.6 CONECTORES

A função dos conectores é a de ligar os elementos da bateria em série, dependendo da tensão necessária. São produzidos em diferentes ligas de chumbo e podem ser melhores visualizados na figura 27. (SANHUEZA, 2007). As composições são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: Composições usadas nos conectores.

Componente	Liga Pb – Sb (%)	Liga Pb - Sn
Antimônio	3,0 – 3,3	<0,002
Selênio	0,01 – 0,02	-
Alumínio	<0,001	<0,001
Estanho	0,15 – 0,30	0,25 – 1,20
Arsênio	<0,05 – 0,12	<0,001
Cobre	<0,002	<0,002
Outros	<0,001	<0,001

Fonte: Sanhueza (2007) adaptado pelo autor.

4.7 POLOS

Os polos são os componentes que fazem a conexão da bateria com o equipamento de consumo. São pelos polos que a energia produzida pela bateria fluirá para o meio externo, como mostra a figura 36. Geralmente são produzidos com a mesma liga que compõe os conectores.

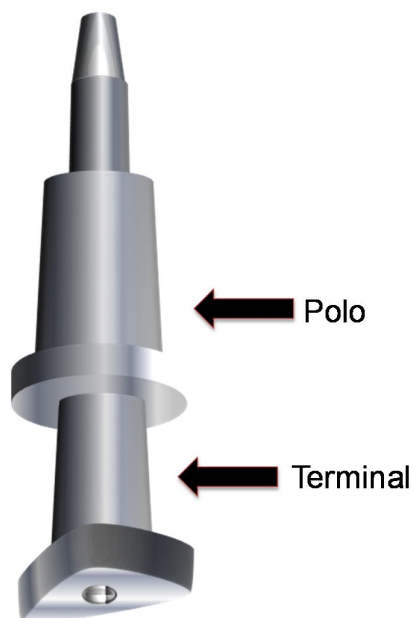


Figura 36 - Exemplo de um polo utilizado nas baterias.
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.8 CAIXA (MONOBLOCO, TAMPA E SOBRE-TAMPA)

No início eram usados para confecção das caixas, a madeira, borracha e ebonite. Para reduzir o peso das baterias, estes materiais foram substituídos por polímeros sintéticos. Atualmente os mais utilizados são homopolímero, copolímero randômico e copolímero alternado, sendo este último o mais usado por sua resistência ao impacto. (SANHUEZA, 2007).

No monobloco é onde se armazena os elementos e o eletrólito. Nas baterias tradicionais, este apresenta seis vasos, e seu tamanho depende da quantidade de placas e eletrólito usada para obter a capacidade nominal da bateria, como demonstra a figura 37.



Figura 37 - Modelo de monoblocos utilizados nas baterias.
Fonte: Sanson (2011).

A tampa é selada em cima do monobloco, esta isola os elementos e o eletrólito da bateria do meio externo e também impede a entrada de contaminantes.

As baterias podem ter acesso ou não ao eletrólito. Assim as tampas são divididas em convencionais de rolha com orifícios para saída dos gases gerados nas baterias que possuem acesso ao eletrólito, como mostra a figura 38 e nas baterias livres de manutenção, as tampas possuem dutos que levam o gás até o local onde será liberado, exemplificado na figura 39 precisam também de pastilhas anti-chamas e de outro componente que é selado na tampa, chamado de sobre-tampa.(SANSON, 2011).

A sobre-tampa possui o desenho semelhante da tampa, mostrado na figura 40, pois auxilia no direcionamento dos gases gerados e a pastilha anti-chamas fica presente nela, impedindo eventuais faíscas que podem gerar uma explosão. (SANSON, 2011).



Figura 38 - Modelos de Tampas convencionais com acesso ao eletrólito.
Fonte: Sanson (2011).



Figura 39 - Modelos de tampas livre de manutenção.
Fonte: Sanson (2011).



Figura 40 - Modelos de sobre tampa usadas em baterias livre de manutenção.
Fonte: Sanson (2011).

4.9 ELETRÓLITO

O eletrólito é composto por uma solução de ácido sulfúrico diluído em água deionizada com densidade específica no estado de plena carga entre 1260 g L^{-1} e 1300 g L^{-1} com referência a temperatura de 25°C . Para uma temperatura maior que 25°C a densidade diminui e vice-versa. (CHAGAS, 2007).

A tabela 2 apresenta os valores de da densidade em função da temperatura para o ácido sulfúrico diluído em água deionizada.

Durante a descarga a densidade do eletrólito diminui devido a reação química entre o eletrólito e as placas, formando o sulfato de chumbo. No processo de carga, ocorre o inverso. (CHAGAS, 2007).

Tabela 2: Variação da temperatura em função da densidade do eletrólito.

Temperatura / °C	Densidade / g L⁻¹
50	1190
45	1194
40	1198
35	1202
30	1206
25	1210
20	1214
15	1216
10	1222
5	1226
0	1230

Fonte: Chagas, 2007

Concentrações elevadas de eletrólito podem acelerar o processo de auto-descarga, por isso a densidade deve ser limitada a 1300 g L⁻¹.

4.10 OUTROS COMPONENTES

Os outros principais componentes utilizados na bateria são: Chapéu de polo, que serve para proteger o polo e evitar sua oxidação; olho mágico, que consiste de um densímetro constituído de uma haste de material polimérico e possui em seu interior três bolas de densidades e cores diferentes, onde cor representa a densidade do eletrólito, estes componentes são mostrados na figura 27. (SANHUEZA, 2007).

Alem destes, existem também os componentes de acabamento, que não influenciam no desempenho das baterias, mas servem para questões visuais e de mercado, como etiquetas, e as alças que auxiliam no transporte.

5 CLASSIFICAÇÃO E APLICAÇÕES DAS BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

As aplicações que os acumuladores serão submetidos definem a quantidade e tipo de placas, densidade de eletrólito e modelo da caixa que onde são acondicionadas. Basicamente os acumuladores chumbo-ácido recebem quatro diferentes classificações, a saber:

- Arranque,
- Tracionarias,
- Estacionárias e
- Bateria regulada por válvula.

Estas classificações são apresentadas como segue.

5.1 BATERIAS DE ARRANQUE

As baterias de arranque são também chamadas de SLI (do inglês: *Starting Lighting and Ignition*) ou automotivas. São as responsáveis pelo fornecimento de energia para a combustão interna do motor e para fornecer energia ao sistema elétrico do veículo quando este não está em funcionamento. (ALVES, 2006).

A partir do momento que o motor está em funcionamento, o alternador do veículo recarrega a bateria, mantendo-a assim em plena carga. Devido a grande variedade de veículos que existem, e diversos tipos de acessórios que estes possuem, é necessário que existam vários modelos de baterias. Assim sendo há diversos tamanhos de baterias projetadas para cada tipo de veículo e de acordo com a potência de seu motor e de outros acessórios que estes possuam. Sua temperatura de trabalho varia entre -30°C e 70°C.

As baterias utilizadas em caminhões e ônibus são semelhantes às baterias automotivas, porém são maiores, com mais placas e eletrólito de modo a suportar as condições mais intensas de trabalho.

As baterias de arranque são classificadas em duas diferentes subdivisões, conhecidas como baterias ventiladas ou baterias seladas tal como apresenta o diagrama da figura 41.

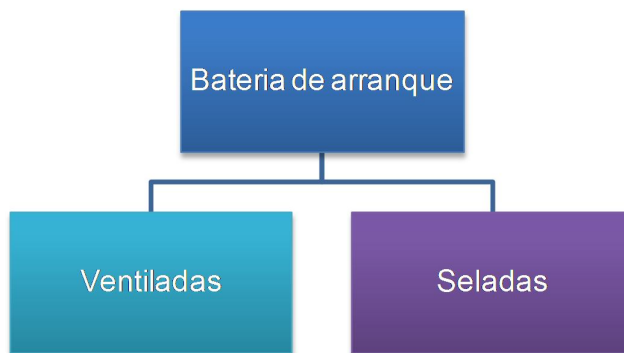


Figura 41 – tipos de baterias de arranque.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nestas baterias são usadas placas planas empastadas, onde a grade de chumbo pode ser completa por chumbo-antimônio ou chumbo-cálcio. (BAPTISTA, 2011).

5.1.1 Baterias ventiladas

As grades utilizadas neste tipo de bateria são de chumbo-antimônio (Pb-Sb). Esta liga possui a característica de decomposição de hidrogênio, ocasionando uma maior perda de água, assim é necessária a reposição de água para que não ocorra um superaquecimento e posteriormente desfalecimento da bateria. A liga de antimônio é usada, pois facilita a fundição e melhora as características mecânicas da bateria. (BAPTISTA, 2011).

5.1.2 Baterias seladas

Estas baterias não possuem acesso ao eletrólito, e são produzidas com grades fundidas e/ou laminadas expandidas ou estampadas de chumbo-cálcio. A diferença desta liga para a de Pb-Sb é o desprendimento do hidrogênio, pois possui a propriedade de apresentar um maior sobrepotencial, assim, a redução de gases é reduzida e consequentemente a perda de água. (BAPTISTA, 2011).

5.2 BATERIAS TRACIONÁRIAS

A bateria tracionaria ou de tração trabalha sob condições mais severas, onde necessita-se de mais potência, energia e um ciclo de vida longo.

Funcionam em ciclos de descarga muito profundas e recargas em curto espaço de tempo. Em relação à descarga, é muito maior do que as baterias de arranque, pois precisam

obter mais energia. Nesta bateria, a descarga completa pode ocasionar uma variação de até 50% na grade, agravando o problema de desprendimento do material ativo. (ALVES, 2006).

A vida destas baterias é melhorada usando placas de maior espessura e massa ativa de alta densidade. A bateria de tração utiliza placas planas empastadas e a grade geralmente é feita com a liga de Pb-Sb e a densidade do eletrólito varia entre 1240 gL^{-1} e 1270 gL^{-1} . (BAPTISTA, 2011).

Algumas baterias de tração são produzidas utilizando placas positivas tubulares em conjunto com placas negativas planas. Esta construção diminui a corrosão de grade e aumenta a vida útil da bateria, porém possui um elevado custo. (BAPTISTA, 2011).

As principais aplicações desta bateria são: carrinhos para transporte de pessoas (hotéis, campos de futebol, etc.), cargas, prateleiras e plataformas elétricas, lavadoras, varredoras industriais, sistemas de energia solar e eólica e em conjuntos série-paralelo para partidas e outros serviços em locomotivas. (BAPTISTA, 2011).

5.3 BATERIAS ESTACIONÁRIAS

As baterias estacionárias são usadas como fonte de energia reserva, na maior parte do tempo elas trabalham carregadas e quando a energia é cortada elas substituem a energia e mantêm o componente na qual estão conectadas funcionando. Essa aplicação é observada em *no breaks*, iluminações de emergência, alarmes, centrais telefônicas, hospitais, subestações de energia e telecomunicações, redes GSM e wireless, entre outras. (BAPTISTA, 2011).

Possuem placas mais espessas e pesadas com alta densidade de massa para prolongar a vida útil. São utilizadas placas planas empastadas e a liga é de Pb-Ca. Como é uma bateria que passa maior parte do tempo carregada, ela é projetada com mais quantidade de eletrólito do que as outras, e a densidade fica entre 1200 gL^{-1} e 1220 gL^{-1} para evitar a corrosão. Sua vida útil é maior do que as baterias de arranque e tracionarias. (BAPTISTA, 2011).

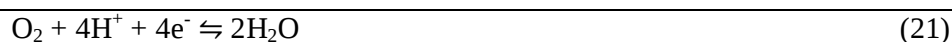
5.4 BATERIAS VRLA

A bateria considerada de última geração é a bateria VRLA (abreviação do inglês: Valve-regulated lead-acid battery), ou bateria regulada por válvula. Este modelo possui as mesmas características da bateria de arranque, onde as reações são baseadas na teoria do duplo sulfato, porém o eletrólito não é líquido, é imobilizado na forma de gel ou absorvido por um separador de microfibra de vidro. (SANHUEZA, 2007).

Esta bateria foi desenvolvida para diminuir a manutenção, onde não há necessidade de completar com água devido ao ciclo de recombinação entre o hidrogênio e o oxigênio, gerados na reação redox, que são recombinados ao invés de serem perdidos para o meio ambiente. Caso o nível dos gases no interior da bateria atinja um patamar perigoso, uma válvula existente irá se abrir e os gases vão ser eliminados. (GALINDO, 2011).

Nas baterias VRLA ocorrem paralelamente algumas reações indesejadas, como a eletrólise da água (reações 16 e 17), que provoca uma evolução de oxigênio e hidrogênio na superfície das placas positivas e negativas respectivamente.

Entretanto, como o eletrólito é imobilizado, ocorre um processo de recombinação interna, chamado de ciclo do oxigênio, onde o oxigênio gerado pela placa positiva migra até a placa negativa e reage com o chumbo, gerando água como produto (SANHUEZA, 2007), estas reações são representadas nas equações a seguir:



O ciclo do oxigênio consome o oxigênio gerado internamente e diminui a evolução do hidrogênio. Assim as baterias de válvula regulada geram hidrogênio, mas em proporções muito menores do que as baterias convencionais, diminuindo a perda de água e por isso não necessitam da reposição de água. (SANHUEZA, 2007).

As VRLA são classificadas em dois diferentes tipos a saber:

- Gel
- AGM

5.4.1 Baterias em gel

Na bateria em gel, o eletrólito é misturado em partículas de dióxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3), resultando assim em uma consistência gelatinosa. O separador é o de polietileno, como nas baterias convencionais. Porém quando ocorre a perda de água o gel encolhe e causa fissuras no separador. (GALINDO, 2011).

Devido a estas fissuras o oxigênio gerado pelas placas positivas migra para as placas negativas e dando início ao ciclo do oxigênio. (GALINDO, 2011).

Estas fissuras não são grandes o suficiente para que haja curto circuito entre as placas e este processo permite que a bateria trabalhe em condições de temperatura elevadas e sobre elevados regimes de vibrações. Porém a bateria necessita ser carregada lentamente, para que o excesso de vapores não danifique a célula (GALINDO, 2011).

5.4.2 Baterias AGM (fibras de vidro absorvente)

Neste modelo de baterias o eletrólito é absorvido pelo separador, que consiste em uma rede de microfibras composta por 85% de vidro boro silicato e 15% de fibras formadas por polímeros.

Além de absorver todo o ácido necessário para que ocorra a reação, o separador permite a passagem do oxigênio entre as placas, pois 95% dos poros são preenchidos por ácido e 5% formam canais de gás onde vai fluir o oxigênio. (GALINDO, 2011).

A bateria AGM apresenta vantagens como imunidade ao congelamento, uma alta eficiência no ciclo de recombinação do oxigênio e do hidrogênio que chega muito próximo de 100% e possui uma baixa taxa de descarga por possuir baixa resistência elétrica, assim possui um rendimento superior às outras baterias. (GALINDO, 2011).

6 CARACTERÍSTICAS DAS BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

6.1 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS

Como existe um número muito grande de automóveis e cada um pode possuir diversos tipos de motores e componentes, existem vários modelos de baterias, para atender a toda essa demanda de veículos.

Como visto anteriormente, cada modelo de bateria possui um número de placas e tamanho específicos, cada um com valores nominais diferentes. Os valores nominais de cada bateria definem em qual aplicação estas se destinam, sendo estudadas por testes laboratoriais. Os principais valores nominais são:

- Capacidade nominal,
- Reserva de capacidade e
- Cold cranking ampère.

6.1.1 Capacidade nominal (C_{20})

A capacidade nominal de uma bateria é uma unidade de medida da capacidade de armazenamento energético. Indica a quantidade de energia que esta bateria possui quando plenamente carregada, ou seja, o quanto esta pode oferecer em uma descarga a uma determinada corrente até uma tensão final também chamada de tensão de corte que é previamente estabelecida.

Esta unidade é expressa em Ampère.Hora (Ah).

O teste mais comum indicado para avaliar a capacidade de uma bateria é feito com um valor constante para a corrente de descarga e a capacidade é calcula pela equação 22:

$$C = I.t \quad (22)$$

Onde:

C = Capacidade nominal (Ah).

I = Corrente de descarga usada (A)

t = Tempo (h)

Este teste é realizado com um tempo mínimo de 20 horas. Portanto a corrente que será usada para a descarga depende da capacidade da bateria testada.

Por exemplo: para testar a capacidade real de uma bateria que possui a capacidade nominal de 60 Ah usa-se uma corrente de descarga de 3 A. Para chegar a este valor usa-se a equação 22 da seguinte maneira:

$$I = C/t \quad (22)$$

Assim o teste é realizado com a corrente de 3 A até que a tensão da bateria atinja um valor previamente especificada (este valor depende da normal na qual o ensaio está sendo seguido, mas para quase todas as normas, a tensão de corte do teste de capacidade nominal é de 10,5 V). Quando a tensão atinge este valor, o teste é encerrado, o tempo é marcado e pela equação x é verificada a capacidade real da bateria.

6.1.2 Cold cranking ampére (CCA)

É um teste realizado com a bateria a uma temperatura abaixo de zero, este teste é efetuado com o objetivo de verificar se a bateria é capaz de iniciar um motor em lugares de frio intenso.

O teste mais comum é o da norma SAE, onde a corrente de descarga é prescrita pelo fabricante e a bateria estando em uma temperatura de -18°C é descarregada até uma tensão de 7,2 V a um tempo mínimo de descarga de 30 segundos.

6.1.3 Reserva de capacidade (RC)

A reserva de capacidade é a reserva de energia que a bateria pode fornecer, caso haja falha no sistema elétrico, esta deve continuar operando sem comprometer o funcionamento dos dispositivos alimentados por esta.

O teste é realizado descarregando a bateria à uma corrente de 25 A até uma tensão final de 10,5 V. Quando atingida esta tensão de corte, o tempo é anotado, em geral este teste leva um período de tempo superior aos demais, podendo ser contabilizado em alguns minutos.

6.2 OUTRAS ESPECIFICAÇÕES

6.2.1 Descarga de baterias – Taxa c (C-rate)

Uma bateria se destina ao armazenamento e liberação controlada de energia entregando-a sem perdas ou oscilações de intensidades (corrente / Ampère). A energia acumulada na bateria é especificada através da sua capacidade declarada. (CHAGAS, 2007).

Esta capacidade, pode ser entendida como o resultado do produto da corrente de descarga vezes o tempo de descarga. Esta grandeza depende da corrente utilizada, tensão final de descarga e temperatura. (CHAGAS, 2007).

As baterias de chumbo-ácido operam melhor a temperaturas moderadas próximas à temperatura ambiente e $\sim 30^\circ\text{C}$, estas baterias apresentam a sua melhor performance, porém, operações prolongadas ainda que sobre estas temperaturas acabam por diminuir a vida útil das baterias devido aos fenômenos de corrosão. (CHAGAS, 2007).

Nas baterias comerciais, os parâmetros declarados no seu rótulo indicam a capacidade nominal em regime de 1 hora, declarada na forma 1 Ah (Ampère /hora), o que indica que esta bateria é capaz de descarregar a uma taxa de corrente de 1 A durante 1 hora. (CHAGAS, 2007).

As baterias chumbo-ácido são geralmente especificadas com regimes de descargas 5, 10 e 20 horas, o que equivale a capacidade declarada (taxas de descarga) de 0,2, 0,1 e 0,05 respectivamente. Baterias automotivas, com capacidade declarada de regimes de 20 horas, possuem identificação no rótulo de 55,00 Ah, isto significa dizer que esta bateria suporta sem atingir a tensão final de descarga, uma descarga de $0,05 \times 55 \text{ A}$, ou seja, 2,75 A, durante 20 horas. (CHAGAS, 2007).

6.2.2 Perda de capacidade

O consumo dos componentes internos da bateria leva ao seu desgaste natural ao longo dos ciclos de uso, o que não está necessariamente ligado ao parâmetro “tempo de uso”, mas sim, ao número de vezes que esta bateria foi recarregada. (CHAGAS, 2007).

Entretanto o tempo também é um fator de desgaste da bateria que perde a sua capacidade devido ao desgaste dos componentes internos. Seja qual for o processo responsável pela perda de capacidade de acúmulo e descarga de carga da bateria, pode-se considerar que a sua vida útil chegou ao fim, quando a capacidade medida for menor que 20%

capacidade nominal declarada em seu rótulo, o que indica que a bateria chegou ao fim da sua vida útil. (CHAGAS, 2007).

6.2.3 Profundidade de descarga

A chamada profundidade de descarga é um parâmetro importante que determina a vida útil de uma bateria chumbo-ácido. Intuitivamente, poder-se-ia imaginar que uma bateria, poderia ser descarregada completamente, ou seja, até que a tensão entre o terminal positivo e negativo atingisse 0,0 V, porém, se tal fato ocorresse, a vida útil da bateria seria demasiado curta, uma vez que sobre estas condições extremas haveria a formação de estruturas cristais de sulfato de chumbo cujo processo de formação são irreversíveis. (CHAGAS, 2007).

Deste modo, para proteger as baterias e garantir uma vida útil prolongada, é estabelecido um potencial final de descarga de modo a evitar a retirada completa da carga presente nas placas. (CHAGAS, 2007).

A profundidade de descarga é um parâmetro medido entre o percentual de carga retirado da bateria numa determinada descarga, considerando que 0% de profundidade de descarga corresponde a uma bateria 100% carregada, já o inverso, 100% de profundidade de descarga corresponde a retirada de toda a carga da bateria até potencial final limite de descarga estabelecido, geralmente 1,75 V/ elemento. (CHAGAS, 2007).

Em geral, o número típico de ciclos de carga/descarga a 25°C, no que diz respeito à profundidade de descarga, é:

1. 150 a 200 ciclos com 100% de profundidade de descarga (descarga completa);
2. 400 a 500 ciclos com 50% de profundidade de descarga (descarga parcial);
3. 1000 ciclos ou mais com 30% de profundidade de descarga (descarga superficial).

A maioria das baterias recarregáveis suporta descargas parciais, sendo que as de chumbo-ácido são muito afetadas pelas sucessivas descargas profundas. (CHAGAS, 2007).

6.2.4 Auto-descarga

Ainda que sem ser utilizada as baterias costumam perder a sua carga armazenada naturalmente. As baterias chumbo-ácido possuem uma taxa de auto-descarga entre 2 e 5% ao mês sobre condições de temperaturas próximas a temperatura ambiente. O fator temperatura influencia muito no processo de auto descarga sendo que uma variação de 10°C pode alterar duplicando a taxa de auto-descarga da bateria. (CHAGAS, 2007).

Outro fator que altera fortemente este parâmetro é a presença de substâncias contaminantes no eletrólito, como íons metálicos como o Fe, Mg, entre outros. Por isso a pureza dos materiais utilizados na produção das baterias é de vital importância para diminuir a auto-descarga. (CHAGAS, 2007).

A auto-descarga de um acumulador é determinada pela comparação de duas medidas de capacidade realizadas num intervalo de tempo entre elas, este intervalo compreende o tempo no qual se quer avaliar a auto-descarga. Para tanto carrega-se a bateria e posteriormente descarrega-se sobre condições controladas, posteriormente a bateria é então recarregada e colocada na prateleira pelo tempo definido e após este tempo, a capacidade é medida novamente. A diferença entre as leituras de capacidade revela o nível de auto-descarga, os mesmos ensaios podem ser feitos sobre condições controladas a temperaturas diferentes. (CHAGAS, 2007).

6.2.5 Aumento da resistência interna

A resistência interna, ou impedância de uma bateria, é um fator determinante no seu desempenho e consequentemente, na sua vida útil. O aumento da resistência interna diminui a quantidade de energia que pode ser utilizada para um trabalho útil. (CHAGAS, 2007).

Enquanto uma bateria com baixa resistência interna pode manter uma alta corrente quando exigida, uma bateria com alta resistência interna, ao ser exigida com altas correntes de descarga, atinge sua tensão final de descarga rapidamente. (CHAGAS, 2007).

Embora a bateria possa ainda ter carga acumulada nas placas, a queda de tensão provoca o acionamento do equipamento de controle da tensão, que interrompe a descarga e a energia que permanece na bateria não é entregue. (CHAGAS, 2007).

A resistência interna de uma bateria pode ser medida com medidores de impedância ou através de técnicas simples utilizando a lei de Ohm. (CHAGAS, 2007).

7 MONTAGEM DE UMA BATERIA EM LABORATÓRIO

Uma bateria convencional possui pelo menos seis elementos ligados entre si. Porém como parte deste trabalho, foi montado em laboratório reproduzindo um elemento de uma bateria. A partir deste, foram efetuados os estudos em escala laboratorial com o intuito de comparar o modelo experimental com os produzidos comercialmente. Esta etapa do trabalho teve entre os seus objetivos, aperfeiçoar e testar os conhecimentos, bem como, avaliar os parâmetros físico-químicos de um sistema chumbo-ácido montados localmente.

A bateria experimental foi montada no laboratório didático da universidade com componentes de uma bateria e sucata de componentes eletrônicos. Após a sua produção foi introduzido ao sistema uma solução aquosa de ácido sulfúrico. Todo o processo de geração elétrica por diferença de potencial resultante das reações redox foi avaliado.

Posteriormente o sistema foi conectado a uma fonte de tensão de modo a promover o processo de carregamento da bateria experimental, o sistema foi então avaliado ao longo de 18 horas de carga e os resultados obtidos são apresentados neste capítulo.

7.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desta experiência foram utilizados, 5 placas positivas, onde a massa ativa composta de água, óxido de chumbo, solução de ácido sulfúrico e fibras resistentes a solução; 5 placas negativas, com massa ativa composta de água, solução de ácido sulfúrico, óxido de chumbo, fibras acrílicas e uma mistura de ligninosulfonato de chumbo, sulfato de bário e negro de fumo. Ambas as placas foram fornecidas por um fabricante comercial (Industrias Tudor SP de Baterias LTDA).

O sistema foi montado no interior de uma caixa de vidro de 5 000 ml de volume interno e para separar as placas positivas e negativas. Foram utilizados 20 lâminas de vidro de 5 mm de espessura por 90 mm de altura e 60mm de largura, outras placas de vidro de diferentes dimensões foram introduzidas no recipiente de modo a diminuir o volume interno deste e propiciar uma economia de eletrólito necessário para o funcionamento da bateria.

Como eletrólito, foi utilizada uma solução de H_2SO_4 (MERK- Germany) com densidade de 1182 g/L; previamente calibrada por um densímetro de modo a conseguir-se a melhor precisão.

Fita teflon® foi utilizada para amarrar as placas impedindo-as de quaisquer mobilidades.

As placas positivas e negativas do elemento foram conectadas após serem soldadas a fios de cobre separando-se os terminais positivos e negativos.

Para aferir as medidas elétricas foi utilizado um multímetro Mimipa modelo, ET 1200, de uso laboratorial com escala entre $1\ \mu\text{A}$ até 3 A.

Para o carregamento da bateria foi utilizada uma fonte de tensão 1A, com escala variando de 01 à 12 V, onde foi aplicada uma tensão constante de 3,5 V.

O sistema foi montado no interior de uma cuba de água de modo a reduzir o aquecimento proveniente da reação exotérmica do sistema e também prover segurança na operação devido ao manuseio de soluções ácidas.

Após montado, o sistema foi colocado no interior de uma capela para impedir a propagação dos gases produzidos das reações, só ai então é que o sistema foi preenchido por ácido.

7.1.1 Procedimento experimental

Primeiramente as placas positivas e negativas foram colocadas intercaladas separadas por placas separadoras de vidro, como apresentado nas figuras 42 e 43, formando-se assim um elemento.

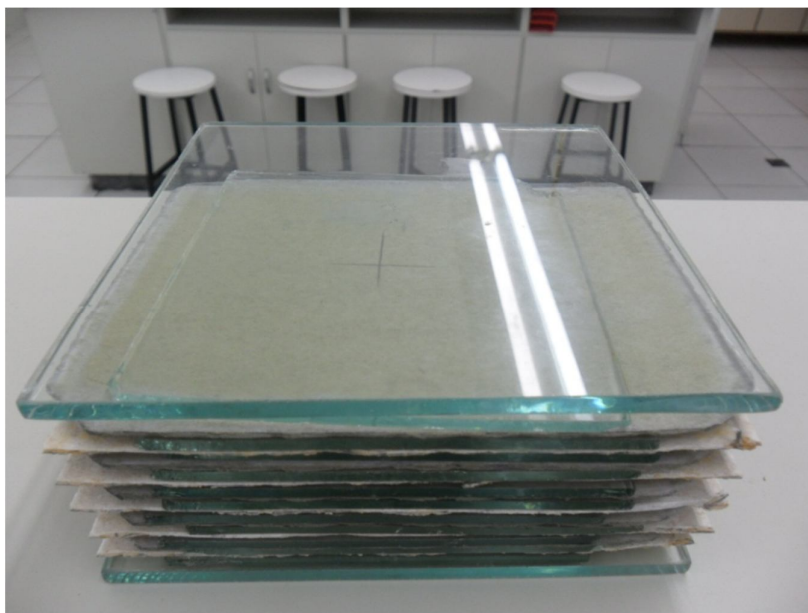


Figura 42- Foto da montagem do elemento.
Fonte: Fotografada pelo autor.

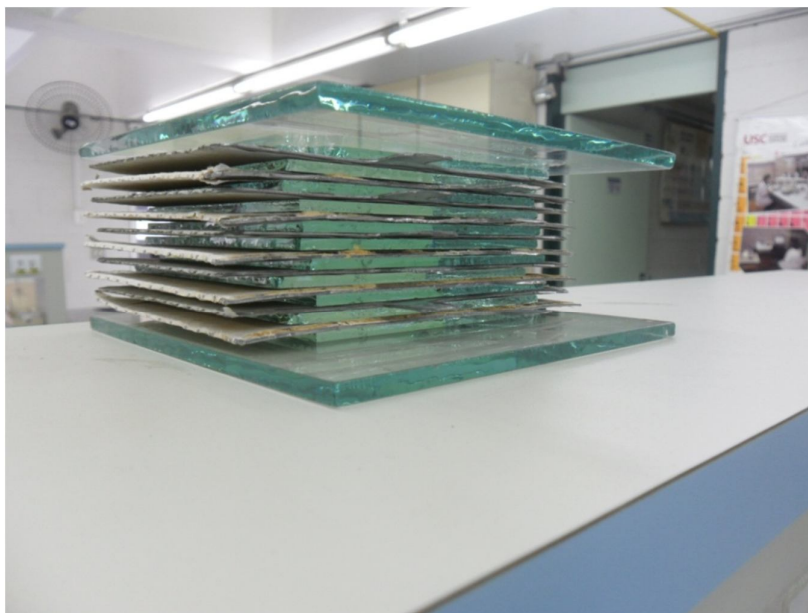


Figura 43 - Foto da montagem do elemento.
Fonte: Fotografada pelo autor.

Depois de concluída a montagem, o elemento foi amarrado com fita teflon® de modo a fixar as placas. As placas foram então conectadas e soldadas aos fios de cobre utilizando-se para isto um ferro de solda, conectando as placas negativas as negativas e as positivas as positivas separadamente, criando-se assim, os conectores como apresentado nas figuras 44 e 45.

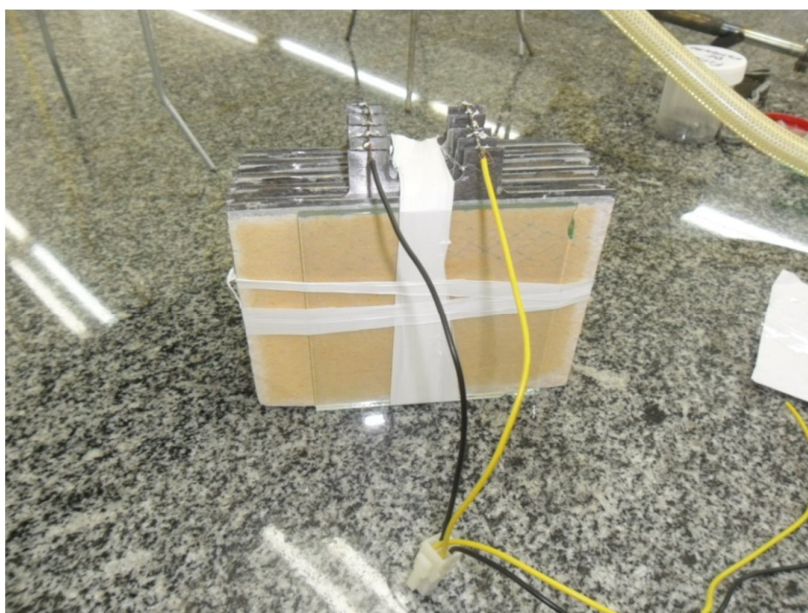


Figura 44 - Foto da representação do elemento com os conectores.
Fonte: Fotografada pelo autor.

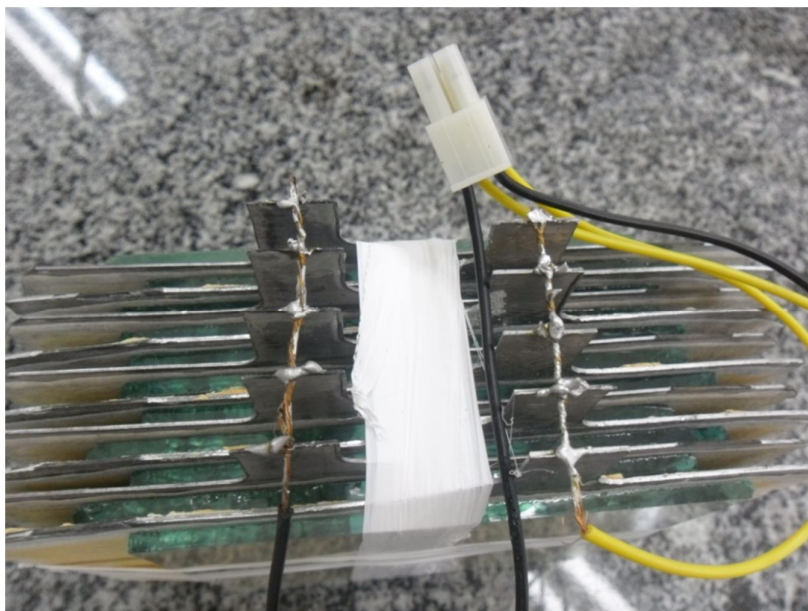


Figura 45 - Foto da representação dos conectores.
Fonte: Fotografada pelo autor.

Com o processo de soldagem terminado, tem-se o elemento da bateria. Antes de inserir o eletrólito na célula, deve-se realizar a conexão dos cabos que serão usados para ligar a bateria à fonte. Feito isto o elemento é colocado no interior do recipiente apresentado na figura 46 e a seguir é inserida a solução eletrolítica de H_2SO_4 com densidade de 1182 g/L.

Neste momento são necessários alguns cuidados pois, como se nota na figura 47 logo após a inserção do eletrólito já se iniciam as reações de produção de no caso, formação de hidrogênio.

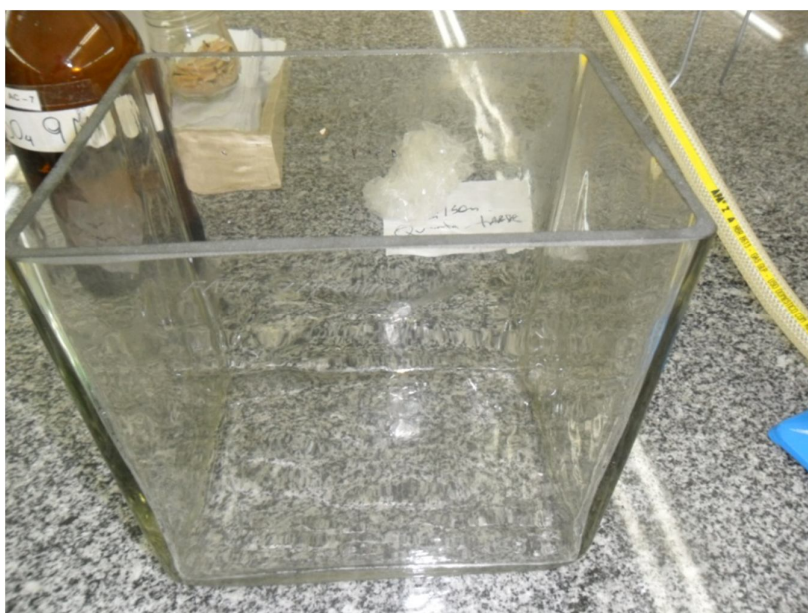


Figura 46 – Foto do recipiente usado para misturar o elemento com o eletrólito.
Fonte: Fotografada pelo autor.

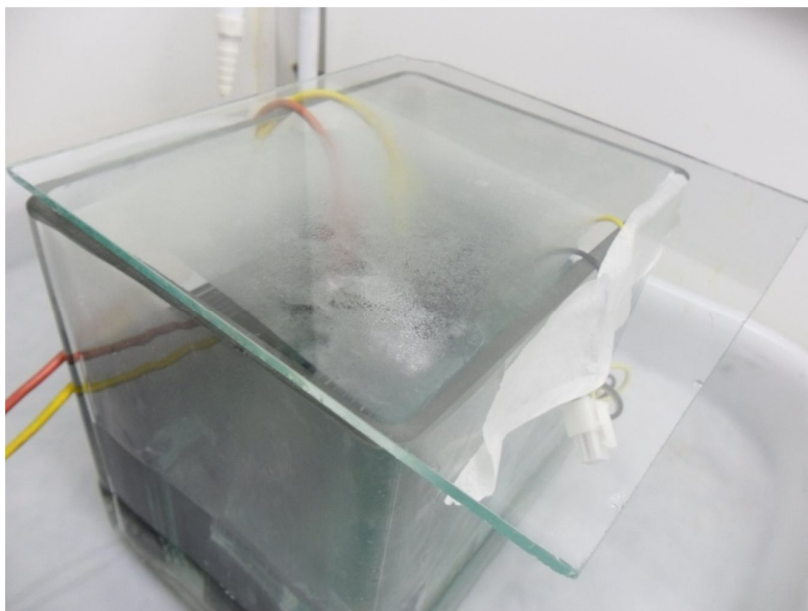


Figura 47 - Visualização da formação de hidrogênio e outros gases expelidos.
Fonte: Fotografada pelo autor.

Conectando-se o multímetro aos terminais da bateria é possível aferir a corrente elétrica e tensão produzidas pelo elemento. Posteriormente o sistema foi conectado a uma fonte de tensão para carregar a célula, o sistema conectado a fonte é apresentado na figura 48.



Figura 48 - Fonte estabilizadora ligada na célula.
Fonte: Fotografada pelo autor.

7.1.2 Observações

A solução de H_2SO_4 das baterias comuns possui uma densidade de 1280 g/L. Porém no processo de formação da bateria, utiliza-se uma solução de densidade de 1180 g/L, para que não ocorra corrosão nas placas. Após o processo de formação terminar, a solução da bateria é corrigida até que atinja a densidade ideal. Neste procedimento foi usada apenas a solução inicial de 1180 g/L, pois o experimento visava a criação em laboratório de uma célula e não do processo de formação completo.

Quando o elemento é imerso no eletrólito, a solução tende a aquecer por conta do caráter exotérmico das reações. Em um processo de formação industrial isto tende a ser perigoso devido aos riscos de explosão e pelo fato de ser prejudicial ao desenvolvimento da bateria. Por isso são utilizadas cubas com água fria ou a temperatura ambiente, de modo a amenizar esse aquecimento.

No experimento a tendência da bateria em esquentar era muito menor, porém, por medidas de segurança a célula completa foi montada no interior de um banho com água. Na montagem do elemento certas precauções são necessárias para que as placas estejam devidamente separadas, o mínimo contato entre as placas negativas e positivas desencadeia o processo de curto circuito inutilizando o sistema.

Como o recipiente utilizado era muito grande, utilizaram-se os separadores de vidro para reduzir volume de eletrólito necessário para completar a carga líquida da bateria.

7.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a inserção do eletrólito foi possível observar a reação espontânea que resultou na geração da corrente elétrica da bateria, através da medição efetuada por um multímetro, constatou-se uma corrente elétrica de 1,45 A, esta corrente manteve-se estável durante os 50 primeiros minutos, durante este período, a bateria apresentou uma de aproximadamente 1,45 Ah.

Neste período os reagentes presentes no elemento foram consumidos e posteriormente a corrente diminuiu ligeiramente. Ao passar do tempo, a carga da bateria decaiu, chegando a um valor mínimo de 0,4 A, após 360 minutos de imersão, os valores obtidos de corrente são apresentados na figura 49.

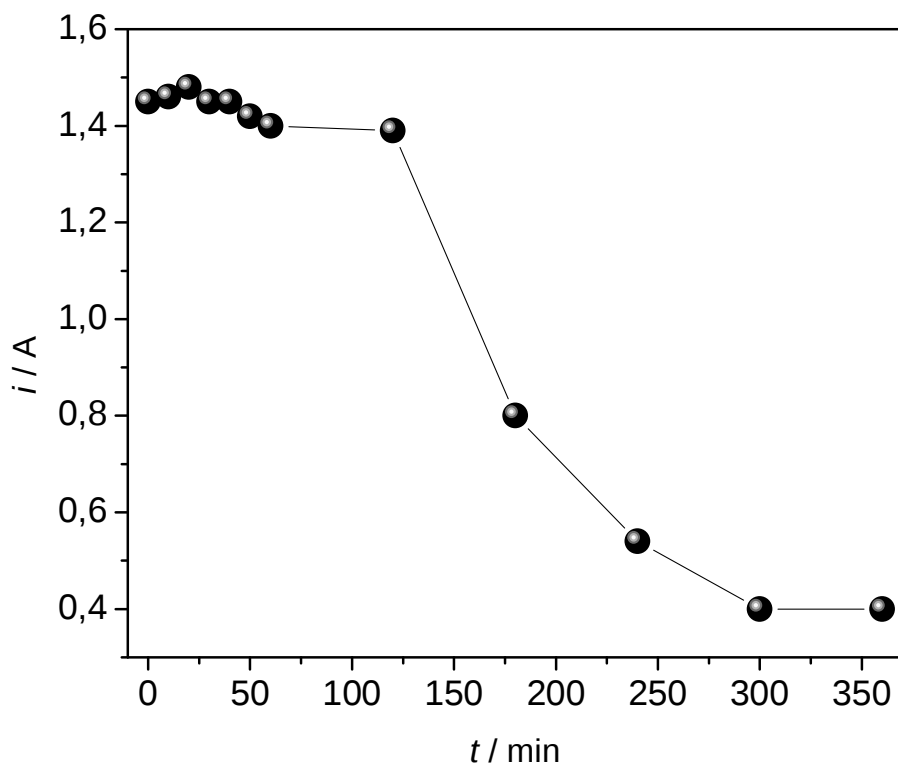


Figura 49- Resultado experimental da corrente resultante pelo tempo de carga da bateria.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 50 são apresentados os resultados da tensão medida da bateria através do multímetro e como se nota o valor inicial obtido foi baixo de aproximadamente 0,2 V que após os referidos 360 minutos chegou a um máximo de 0,3V.

O resultado obtido é por volta de 9 vezes inferior ~2,04 V ao esperado de uma bateria composta por um elemento e submetida ao processo de carga, entretanto, ressalta-se que as condições aferidas, referem-se puramente ao processo espontâneo de geração de corrente elétrica no elemento, resultante das reações redox.

Inúmeros fatores podem influenciar no baixo rendimento observado no experimento, entre eles, o controle da temperatura, que influencia, na degradação das placas, tanto positivas quanto negativas. A pureza do eletrólito e os resíduos produzidos durante os processos também influenciam no rendimento.

A resistência elétrica das conexões e do eletrólito são outros fatores que favorecem uma redução da eficiência da reação. Todos estes fatores somados podem ter contribuído para uma eficiência reduzida do elemento estudado.

Porém inegavelmente o fator de maior contribuição para a redução da corrente aferida ao sistema, foi à perda natural da carga do sistema devido ao consumo dos reagentes

especialmente devido à perda de água e do aumento da concentração molar do ácido sulfúrico que ataca as placas da bateria corroendo-as e reduzindo as suas capacidades.

A Formação de resíduos sobre as placas também foi observada, estes resíduos provenientes das reações entre o eletrólito e as placas promove um bloqueio da superfície e assim inibe a passagem da corrente elétrica. Estas as razões para os valores baixos de corrente e tensão obtidas.

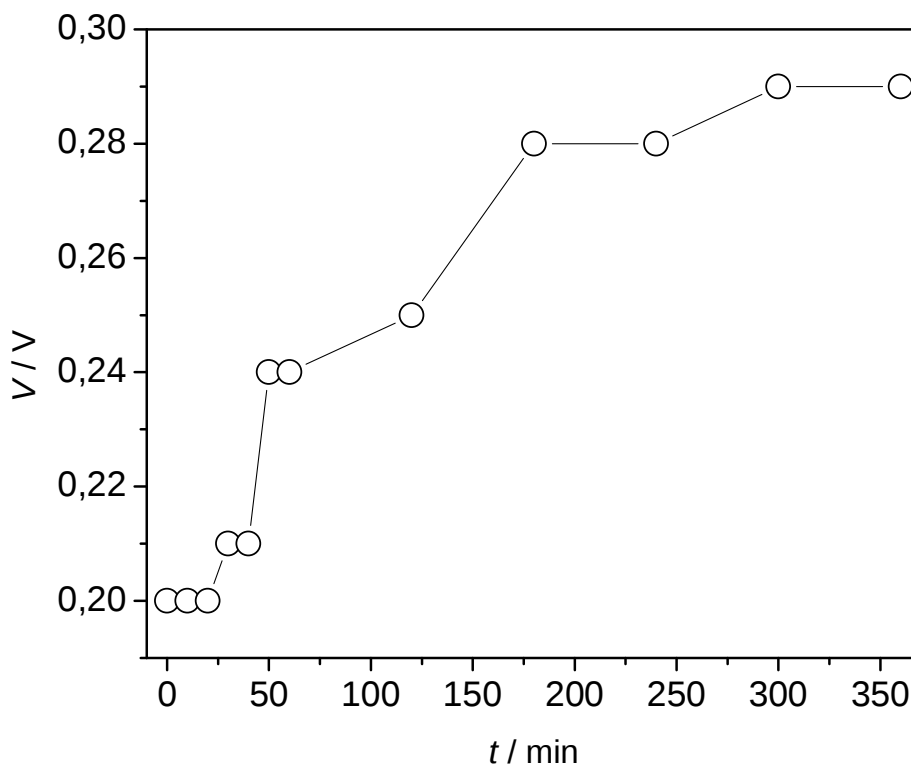


Figura 50- Resultado experimental da tensão resultante pelo tempo de carga da bateria.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A tentativa de carregar a bateria utilizando uma fonte externa de tensão não foi bem sucedida devido à baixa corrente propiciada pela fonte; além disso, a deterioração das placas da bateria comprometeu a sua reutilização até mesmo durante a tentativa de recarga da mesma.

Desta forma não foi possível carregá-la para poder efetuar a sua descarga e com isto avaliar os seus parâmetros de Capacidade nominal, e de Reserva de capacidade para assim compará-la a um acumulador comercial.

Porém o experimento em si mostrou-se útil por em primeiro momento apresentar ao permitir ao autor a possibilidade de montar uma bateria chumbo-ácido e acompanhar o seu desempenho frente às condições expostas, esta experiência rendeu também um maior

aprofundamento nos conteúdos referentes, uma vez que foi necessária uma pesquisa mais aprofundada bem como o desenvolvimento de habilidades de modo a sanar os problemas técnicos para que a montagem fosse possível.

8 CONCLUSÕES

No estudo efetuado, chegou-se a conclusão de que apesar de existirem diversos tipos de baterias, o uso dos acumuladores chumbo-ácido, seja em automóveis ou em outras aplicações é o mais extensivo devido às demandas tecnológicas, as suas características funcionais e aos custos envolvidos.

As inovações referentes ao não acesso ao eletrólito inibiram a perda natural de água devido à eletrólise causada nos momentos de sobrecarga, sendo necessária a adição de água para o funcionamento correto da bateria. Com a criação das baterias seladas, sem o acesso ao eletrólito, o problema da perda de água foi parcialmente sanado.

Os acumuladores chumbo-ácido comuns possuem um baixo custo de fabricação, porém também apresentam algumas limitações em relação a rigorosas aplicações.

Com o desenvolvimento das baterias VRLA, os problemas referentes à água e certas limitações foram totalmente sanados. Entretanto, os custos deste sistema são maiores devido às tecnologias empregadas.

A montagem do dispositivo em laboratório serviu para estudo experimental ainda que limitado, mas proporcionou aprendizado tanto da montagem dos componentes como da verificação das propriedades físico-químicas que interferem no processo de carga e descarga de um acumulador chumbo ácido. Neste contexto, foram obtidos resultados satisfatórios, com constatação da corrente elétrica resultante dos processos redox do sistema, servindo para aprimorar e correlacionar os conceitos teóricos.

Finalmente, a pesquisa bibliográfica permitiu um maior aprofundamento e sedimentação dos conhecimentos acerca do tema. O estudo dos diversos modelos e sistemas, bem como dos seus princípios físico-químicos, proporcionou uma visão mais abrangente e interdisciplinar do tema. Os conhecimentos em eletrônica, física, química e mesmo engenharia, foram aprimorados durante o processo de elaboração e produção de um modelo experimental de bateria, que dentro de suas limitações permitiu atingir os objetivos almejados.

REFERÊNCIAS

ALVES, C.A. **Bateria Chumbo-Ácido**. 2006. 38 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Universidade do Sagrado Coração, Bauru, 2006.

BAPTISTA, R.H.R. **A Evolução da Bateria Chumbo-Ácido e sua Aplicação nos Modernos Veículos Possuidores da Tecnologia Start/Stop**. 2011. 49 f. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

BATTERY, Baghdad, 250 BCE. **Smith**, 2000. Disponível em: http://http://www.smith.edu/hsc/museum/ancient_inventions/battery2.html/. Acesso em: 20 nov. 2012.

BRETT, C.M.A. OLIVEIRA BRETT, A.M., **Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications**, Oxford: Oxford University Press, 1993.

BROWN, L.; HOLME, T. **Química Geral Aplicada à Engenharia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

CASTELLAN, G. W. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A , 1986. 530p

CHAGAS, M.W.P. **Novas Tecnologias para Avaliação de Baterias**. 2007. 97 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – IEP/LATEC, Curitiba, 2007.

GALINDO, F.L. **Bateria Chumbo-Ácido Regulada por Válvula (VRLA) – Uma Revisão Bibliográfica**. 2011. 33 f. Monografia (Licenciatura em Química) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

HURD, J.D. et al. **Recycling of Consumer Dry Cell Batteries**. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1993.

LINDEN, D.; REDDY, T. **Handbook of Batteries**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1995. Cap. 7 – 15, 22, 23, 25 – 27, 30, 31, 33 – 36.

MARTINS, R.A. Alessandro Volta e a invenção da pilha: dificuldades no estabelecimento da identidade entre o galvanismo e a eletricidade. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 21, n. 4, p. 823-835, 1999.

OS EGÍPCIOS e a Tecnologia Perdida. **Piramidal**, 2012. Disponível em: <http://piramidal.net/2012/01/15/as-primeiras-dinastias-egipcias-sabiam-como-construir-lampadas-eletricas-baterias-e-ate-robos/>. Acesso em: 07 set. 2012.

PINTO, E.M. **Novos Materiais Nanoestruturados para Aplicações Eletroquímicas**. 2010. 223 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2010.

REGER, D.; GOODE, S.; MERCER, E. **Chemistry: Principles and Practice**. Tradução Antônio Pires de Matos et al. Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkian, 1997.

ROCHA, J.R. **Mecanismos das Reações de Descarga das Placas Positivas nas Baterias de Chumbo-Ácido**. 2004. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

SANHUEZA, C. E. A. **Desenvolvimentos na Indústria de Acumulação de Energia em Baterias Chumbo-Ácido: Processos Alternativos de Recuperação de Chumbo**. 2007. 12140 f. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007.

SANSON, J.O.B. **ACUMULADORES DE ENERGIA CHUMBO-ÁCIDO DE ALTO DESEMPENHO: desenvolvimento e tecnologia para minimização de custos e melhoria das capacidades elétricas**. 2011. 48 f. Monografia (Licenciatura em Química) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.