

Artigo

Aspectos essenciais das Baterias Chumbo-Ácido e Princípios Físico-Químicos e Termodinâmicos do seu Funcionamento

Sobrenome, Iniciais

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (3), no prelo. Data de publicação na Web: 7 de junho de 2017<http://rvq.sbq.org.br>**Essential Aspects of Lead-Acid Batteries and Physical-Chemical and Thermodynamic Principles of its Operation**

Abstract: They emerged more than 150 years ago; however, lead-acid batteries still remain as one of major energy production resources, especially applied to vehicles. In this paper, it is presented an analysis of lead-acid batteries as energy production facilities in vehicles or another application. A brief historical introduction is presented and addresses the main functional characteristics, as well as, the classifications and applications. Additionally the physicochemical principles involved and thermodynamic parameters are shown. With a multidisciplinary approach, it presents some technical fundamentals in electronics, physics, chemical and engineering, all of them, necessary for the knowledge of this subject.

Keywords: Batteries; Lead-acid; Electrochemistry; Energy.

Resumo

Elas surgiram há mais de 150 anos; entretanto, as baterias Chumbo-Ácido ainda persistem como importantes meios de produção de energia, especialmente aplicadas em veículos. Nesta trabalho é apresentado uma análise das baterias Chumbo-Ácido como meios de produção de energia seja em automóveis ou em outras aplicações. É feita uma breve introdução histórica e são abordadas as principais características funcionais bem como classificações e aplicações. Adicionalmente, são apresentados os seus princípios físico-químicos e os parâmetros termodinâmicos envolvidos. Com uma abordagem multidisciplinar, são apresentados alguns fundamentos técnicos em eletrônica, física, químicos e de engenharia, todos necessários para o conhecimento do tema.

Palavras-chave: Baterias; Chumbo-Ácido; Eletroquímica; Energia.

* Universidade do Sagrado Coração, Pró-Reitoria de Pesquisa Pós-Graduação, Rua Irmã Arminda 10-50, CEP 17011-160, Bauru-SP, Brasil.

✉ edilson.m.pinto@gmail.com

DOI:

Aspectos essenciais das Baterias Chumbo-Ácido e Princípios Físico-Químicos e Termodinâmicos do seu Funcionamento

**Rafael Luiz Carneiro,^a João Henrique A. Molina,^a Beatriz Antoniassi,^a
Aroldo Geraldo Magdalena,^b Edilson M. Pinto^a**

^a Universidade do Sagrado Coração, Pró-Reitoria de Pesquisa Pós-Graduação, Rua Irmã Arminda 10-50, CEP 17011-160, Bauru-SP, Brasil.

^b Universidade Estadual Paulista, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Av. Eng. Luiz Edmundo Carrijo Coube, 14-01, CEP 17033-360, Bauru-SP, Brasil.

* edilson.m.pinto@gmail.com

Recebido em 20 de julho de 2016. Aceito para publicação em 30 de maio de 2017

1. Introdução

2. Eletroquímica

2.1. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos de processos redox de uma bateria Chumbo-Ácido

2.2. Potenciais das reações

3. Construção de uma Bateria Chumbo-Ácido

3.1. Grade

3.2. Placa negativa

3.3. Separador

3.4. Placa positiva

3.5. Célula ou Elemento

3.6. Conectores

3.7. Polos

3.8. Terminal

3.9. Caixa

3.10. Tampa

3.11. Eletrólito

3.12. Válvula

3.13. Supressor de chamas e gases

3.14. Sobretampa

4. Classificação e Aplicações das Baterias Chumbo-Ácido

4.1. Baterias de arranque

4.2. Baterias tracionárias

4.3. Baterias estacionárias

4.4. Baterias VRLA

5. Características das Baterias Chumbo-Ácido

5.1. Especificações técnicas

5.2. Outras Especificações

6. Reciclagem de Baterias Chumbo-Ácido

7. Considerações finais

1. Introdução

Quando se pensa em eletricidade, a primeira coisa que se imagina são as grandes usinas hidrelétricas¹, eólicas², termoeletricas³, geotérmicas⁴, nucleares⁵ e suas redes de distribuição de energia⁶. Porém, não são apenas estes os exemplos de geradores e redes de distribuição e alimentação de energia que movem a nossa sociedade.⁷⁻¹¹

Tão importantes quanto as usinas geradoras, outros sistemas compactos como as pilhas e baterias elétricas fornecem energia à sociedade moderna, alimentando eletrodomésticos e veículos. As pilhas e as baterias são exemplos de dispositivos que convertem a energia química em energia elétrica.¹²⁻¹⁴

Coube ao médico e pesquisador italiano Luigi Galvani, em 1786, a descoberta da

teoria da chamada, eletricidade animal, quando observou que ao tocar com um bisturi, próximo de uma máquina elétrica, as pernas de uma rã sofriam contrações e que quando utilizava dois metais diferentes conectando extremidades dos músculos do animal essas contrações ainda ocorriam.¹⁵

Somente em 1800, o também cientista italiano Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta, descartou a teoria da eletricidade animal passando a aceitar que os metais por si só seriam os promotores da 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 constituído por uma série de pares de discos de dois metais diferentes (geralmente zinco e prata ou zinco e cobre) intercalados com discos de papel molhado com água salgada, como a apresentada na Figura 1.¹⁶

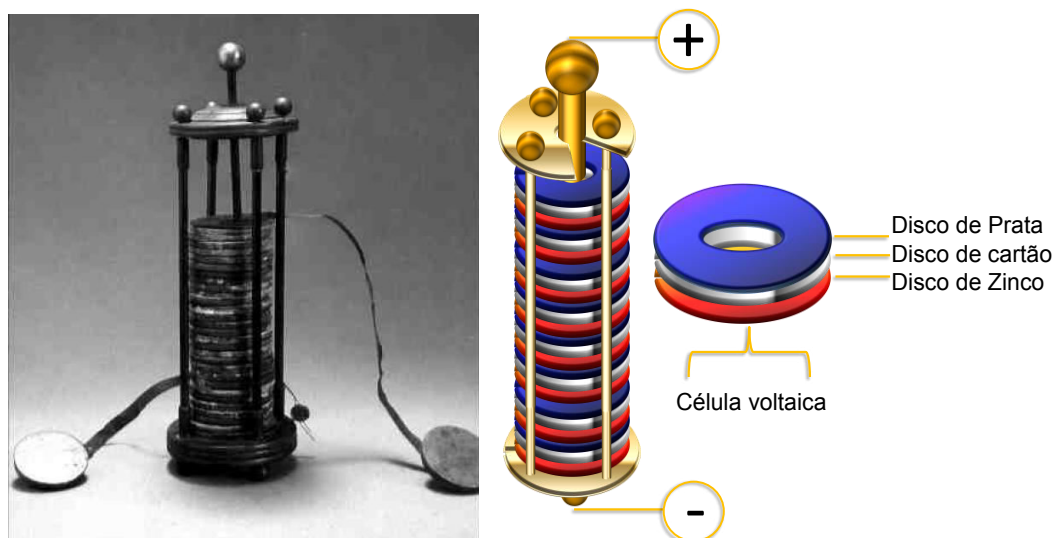


Figura 1. Pilha construída por Volta (A) Componentes da pilha de Volta (B)

Atualmente, entende-se 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, a pilha é o dispositivo formado somente por dois eletrodos (catodo e o ânodo) e um eletrólito, enquanto que o termo bateria se aplica aos dispositivos formados por um conjunto de pilhas conectadas em série ou em paralelo.

^{14,17}

As pilhas e as baterias primárias podem ser definidas como células 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. Depois de exaurida sua capacidade de conversão de energia, o sistema torna-se inutilizável e inapropriado para reaproveitamento, dado que os reagentes do seu interior são consumidos em pelo menos um ou até mesmo nos dois eletrodos. 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, além de custo baixo.^{12, 18}

Já 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 quantidades

muito próximas às 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. Estas baterias têm 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.^{12,18}

Durante o processo de carga de uma célula secundária, o material ativo do seu eletrodo positivo é oxidado, transferindo assim elétrons que vão fluir e gerar a corrente desejada, reduzindo o 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, e também, pode servir como um agente ativo da reação eletroquímica como no caso dos acumuladores chumbo-ácido, que é o tipo mais utilizado de pilhas secundárias, com ânodo feito de peróxido de chumbo, catodo de amálgama de chumbo esponjoso e eletrólito de solução aquosa de ácido sulfúrico.¹⁹

A Figura 2 apresenta as principais baterias existentes, sendo que as baterias ou pilhas primárias podem ser compostas por óxidos metálicos, metais puros ou combinações de metais e substâncias de fases diferentes. Já os dispositivos secundários podem ser encontrados nas mais variadas combinações de íons metálicos, poli-metais, polímeros, cerâmicas e até mesmo ácido-metais.

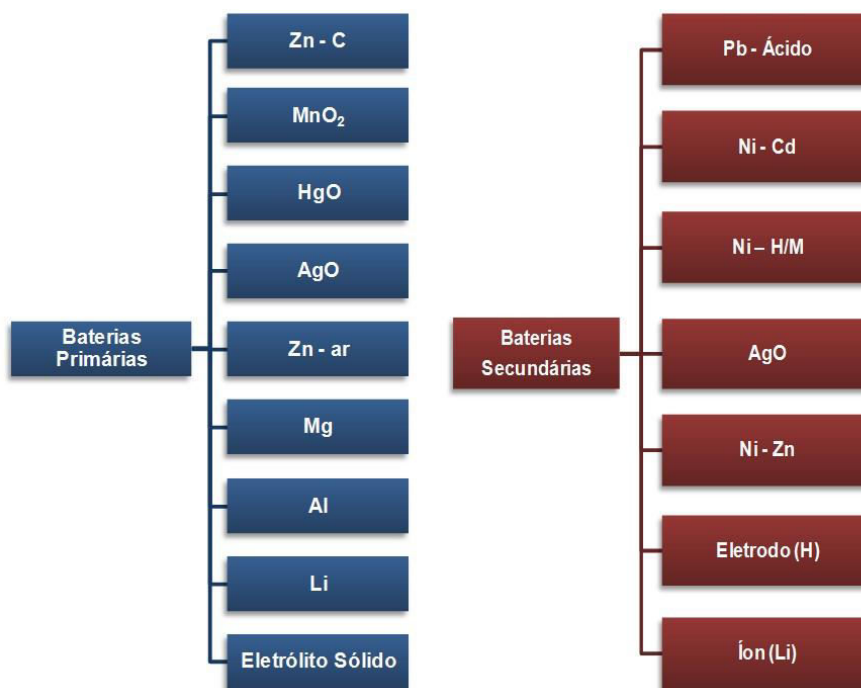


Figura 2. Principais baterias primárias (A) e secundárias (B)

2. 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. Em nível atômico, todas as interações químicas são elétricas, estendendo-se para toda a química, entretanto, podemos definir a eletroquímica como sendo um ramo da Química que estuda o fenômeno da transferência de elétrons para a transformação de energia química em energia elétrica e vice-versa. Em outras palavras, compreende-se como eletroquímica o estudo de sistemas capazes de entregar trabalho elétrico útil a partir de reações de oxirredução, sendo que esses processos ocorrem nas chamadas células galvânicas ou pilhas. De outra forma, o processo de oxirredução ocorre ao se receber trabalho útil elétrico, no processo conhecido como eletrólise.

Convenciona-se dizer que uma espécie sofreu oxidação quando esta doou ou perdeu

elétrons para outra. Paralela e complementarmente, 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.²¹

No estado de equilíbrio, os elétrons da superfície de um eletrodo possuem energias distribuídas no nível de 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.

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.²³

Metais possuem uma tendência termodinâmica em converterem-se

espontaneamente aos seus óxidos. Ao fazer isso, este metal devolve a natureza, os elétrons que recebeu, surgindo assim uma diferença de potencial e uma corrente elétrica. Algumas baterias utilizam-se deste princípio para a geração de energia elétrica, fazendo uso não apenas de materiais monometálicos, mas sim, de compostos de metais de diferentes níveis. Numa bateria,

todos estes processos ocorrem no interior das células eletroquímicas, que se constituem de um conjunto de célula/eletrodo/eletrolito que sofrerá a oxirredução.

Existem dois tipos de células eletroquímicas, a galvânica e a eletrolítica²³, ambas são representadas no diagrama da Figura 3.

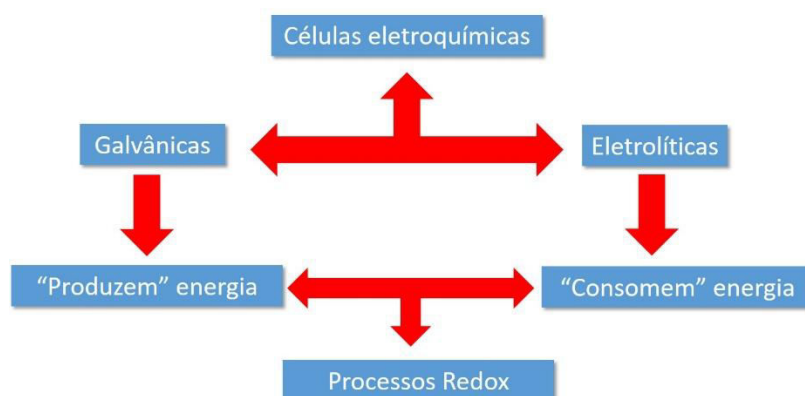


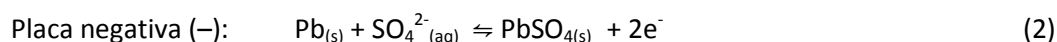
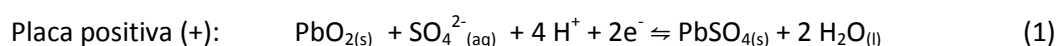
Figura 3. Esquema dos tipos de células eletroquímicas

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.¹⁸

Nas células eletrolíticas 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

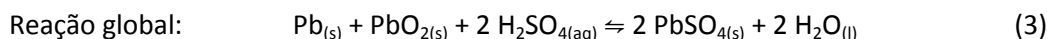
reação redox não espontânea. Nesta célula a oxidação também ocorre no ânodo e a redução no cátodo, porém há inversão nos polos.²²

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, de descarga 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 necessárias para serem usadas como fonte de energia.²²



Após serem submergidas as placas positiva e negativa, na solução de ácido sulfúrico, obtém-se como resultado, a geração de uma tensão de aproximadamente 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.²⁴

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). 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 o esquema da bateria é apresentado na Figura 4. 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.²⁴

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 a reação inversa.²²

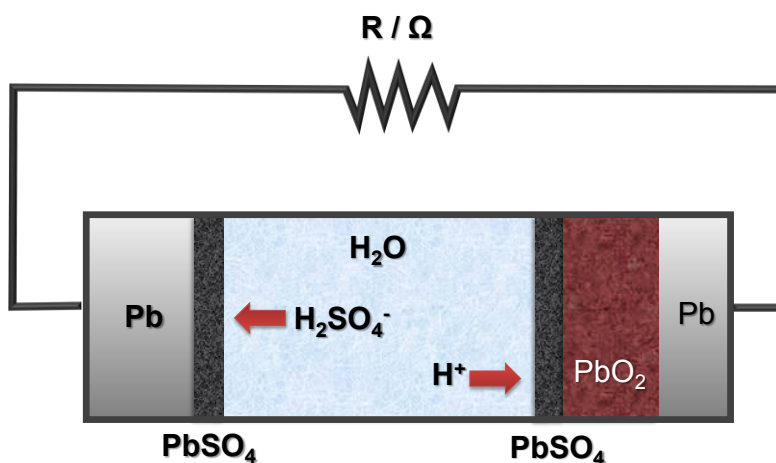


Figura 4. Modelo esquemático do processo de descarga de uma bateria ácido

2.1. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos de processos redox de uma bateria Chumbo-Ácido

Em eletroquímica, o trabalho elétrico, Equação (4), é definido como uma quantidade de carga, dQ , através de um potencial elétrico, então temos:²⁵

$$d_{w,el} = dQ \cdot \varphi \quad (4)$$

Pode-se associar o trabalho elétrico com a primeira lei da termodinâmica, como mostra a equação (5).²⁵

$$dU = d_{w,pV} + dq + d_{w,el} \quad (5)$$

Como a força eletromotriz são os elétrons, e , considerando a carga do elétron como sendo de $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$, então a carga de um mol de elétrons, ou seja, a carga do elétron multiplicada pela constante de Avogadro é

igual a 96486 C/mol. A carga de um mol de elétrons é chamada de constante de Faraday (F).²⁵

Os íons, quando carregados positivamente, apresentam $+zF$ cargas positivas por mol de íons positivos e, os íons carregados negativamente apresentam carga de $-zF$ por mol de íons negativos. Nestes casos, $\pm z$ significa a carga do íon. Como a variação de cargas dQ está associada com a variação do número de mols dos íons, então pode-se escrever a carga como:²⁵

$$dQ = z \cdot F \cdot dn \quad (6)$$

Portanto, pode-se substituir a Equação (6) na equação do trabalho elétrico (4), gerando a equação (7):²⁵

$$d_{w,el} = z \cdot F \cdot dn \cdot \varphi \quad (7)$$

Como temos diversos tipos de íons, podemos reescrever a equação (7) somando todos os tipos de íons, como mostrado na Equação (8):²⁵

$$d_{w,el} = \sum_i \varphi_i \cdot z_i \cdot F \cdot dn_i \quad (8)$$

Podemos, ainda, incluir o trabalho elétrico na equação fundamental da termodinâmica química, sendo assim a equação (10) mostra a inclusão do trabalho elétrico na equação (9).²⁵

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (9)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i + \sum_i \varphi_i \cdot z_i \cdot F \cdot dn_i \quad (10)$$

Nas condições de pressão e temperatura constante, a Equação (10) se reduz a:²⁵

$$dG = \sum_i \mu_i \cdot dn_i + \sum_i \varphi_i \cdot z_i \cdot F \cdot dn_i \quad (11)$$

Rearranjando a Equação (11) e considerando que ambos os membros do potencial químico e do potencial elétrico contém o termo dn_i , sendo assim pode-se colocar este termo em evidência, como apresenta a Equação (12):²⁵

$$dG = \sum_i (\mu_i + \varphi_i \cdot z_i \cdot F) dn_i \quad (12)$$

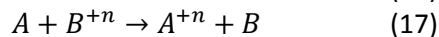
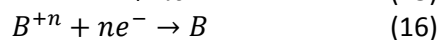
Podemos definir o potencial eletroquímico, $\mu_{i,el}$, como sendo o $(\mu_i + \varphi_i \cdot z_i \cdot F)$, então temos:²⁵

$$dG = \sum_i \mu_{i,el} \cdot dn_i \quad (13)$$

Considerando uma situação de equilíbrio, onde dG é igual a zero, o que conduz a equação básica da eletroquímica, tem-se:²⁵

$$\sum_i \mu_{i,el} \cdot dn_i = 0 \quad (14)$$

Neste ponto, como já foi definida a equação (14) da eletroquímica, podemos considerar agora duas espécies genéricas A e B, onde a espécie A está sendo oxidada como mostra a semi-reação de oxidação, Equação (15), e a espécie B está sendo reduzida como a semi-reação de redução, Equação (16). A soma destas duas semi-reações conduz a equação global que é mostrada na Equação (17).²⁵



Considerando que os valores de n_i para os reagentes são negativos e dos produtos são

positivos, então temos:²⁵

$$\mu_{A,,el}^{+n} + \mu_{B,,el} - \mu_{A,,el} - \mu_{B,,el}^{+n} = 0 \quad (18)$$

e substituindo o potencial eletroquímico para cada espécie temos a Equação (18) conduzindo a equação (19):²⁵

$$\mu_{A,,el}^{+n} + \mu_B + nF\varphi_{red} - \mu_{B,,el}^{+n} - \mu_A - nF\varphi_{oxi} = 0 \quad (19)$$

Rearranjando a equação (19) no sentido de isolar os termos $nF\varphi$ tem-se as equações (20), (21), (22) e (23):²⁵

$$nF\varphi_{oxi} - nF\varphi_{red} = \mu_{A,,el}^{+n} + \mu_B - \mu_{B,,el}^{+n} - \mu_A \quad (20)$$

$$nF(\varphi_{oxi} - \varphi_{red}) = \mu_{A,,el}^{+n} + \mu_B - \mu_{B,,el}^{+n} - \mu_A \quad (21)$$

Por convenção, a força eletromotriz, E , é igual a $\varphi_{red} - \varphi_{oxi}$ então temos:²⁵

$$-nF(\varphi_{red} - \varphi_{oxi}) = \mu_{A,,el}^{+n} + \mu_B - \mu_{B,,el}^{+n} - \mu_A \quad (22)$$

$$-nFE = \mu_{A,,el}^{+n} + \mu_B - \mu_{B,,el}^{+n} - \mu_A \quad (23)$$

No lado direito da Equação (23) pode-se observar o potencial químico dos produtos menos o potencial químico dos reagentes, que é igual à variação na energia livre de Gibbs da reação, então podemos escrever a Equação (23) na forma da Equação (24):²⁵

$$\Delta_{reação}G = -nFE \quad (24)$$

E sob condições padrão de pressão e concentração, a Equação (24) se torna:²⁵

$$\Delta_{reação}G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (25)$$

A Equação (25) relaciona a variação do potencial elétrico com a variação de energia, numa reação química.²⁵

2.2. 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. Em eletroquímica, o potencial padrão de eletrodo, E° corresponde à medida do potencial individual de um eletrodo em equilíbrio, no qual as espécies eletroativas estão a uma concentração de 1 mol/L a temperatura de 25°C ou 298 K.²⁴

Numa célula eletroquímica, a reação global da célula é igual à soma das reações parciais de redução e oxidação (meia-reação ou semi-reação) que ocorrem no catodo e no ânodo da célula e que podem ser dados pela Equação 26:²⁴

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{(catodo)} - E^{\circ}_{(ânodo)} \quad (26)$$

Onde:

E°_{cell} é o potencial padrão da célula,
 $E^{\circ}_{(catodo)}$ é o potencial padrão do catodo e
 $E^{\circ}_{(ânodo)}$ é o potencial padrão do ânodo.

Sendo assim, em uma bateria chumbo-ácido $E^{\circ}_{(catodo)} = 1,68$ V e $E^{\circ}_{(ânodo)} = 0,36$ V e o valor da diferença de potencial é igual a 2,04 V.

2.2.1. Energia de Gibbs padrão

A energia de Gibbs é uma função termodinâmica que permite prever se um processo é espontâneo ou não. Ela está associada à 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.²⁴

Para o potencial da célula o trabalho máximo que um elétron pode realizar é igual a sua carga multiplicada pela diferença de potencial elétrico através do qual ele passa. Quando ΔG^0 se aproxima de zero em uma célula eletroquímica, esta atingiu o equilíbrio²¹, 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, portanto, a energia de Gibbs padrão (ΔG^0) pode ser calculada. Sabendo que o número de elétrons envolvidos é igual a 2, a constante de Faraday ($F = 96480 \text{ C/mol}$) e o valor do potencial padrão da bateria igual a 2,04 V, temos o valor da variação da energia livre de Gibbs para a reação igual a $-3,93 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$. Como $\Delta G^0 < 0$ a reação é espontânea no sentido dos produtos.

2.2.2. 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.²⁴

A energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0) está relacionada com a constante de equilíbrio da reação por:

$$\Delta G^0 = -R.T.\ln K \quad (27)$$

Sendo que ΔG^0 está relacionada a força eletromotriz padrão de uma célula galvânica temos:

$$\ln K = \frac{nFE_{cell}^0}{RT} \quad (28)$$

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 $K \gg 1$, o que permite calcular as

constantes de equilíbrio para qualquer reação que expressa em duas semi-reações.²⁴

Ressalta-se ainda que a reação não precisa ser espontânea nem tem de ser reações redox. Mas como esta se aplica aos casos de reações redox, podem-se calcular as constantes de equilíbrio para as reações ocorrentes numa bateria de chumbo-ácido, mais especificamente no seu processo de descarga e considerando os valores de $\Delta G^0 = -3,93 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$, a constante dos gases (R) igual a $8,314 \text{ J K}^{-1}$ na temperatura de 298,15 K e aplicando estes valores a equação (27) obtém-se um valor da constante de equilíbrio da ordem de $7,15 \times 10^{68}$. O que confirma a discussão acima sobre o deslocamento da reação na direção de formação dos produtos.²⁴

2.2.3. 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 (ΔH) (variação de energia em pressão constante), e a temperatura, multiplicada pela variação da entropia (ΔS) (estado que informa a variação de energia em função do estado de liberdade das partículas) em uma reação, de acordo com a Equação 29:²⁴

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (29)$$

Para a bateria trabalhar reversivelmente a reação será endotérmica quando $\Delta G^0 > 0$. Isso significa que não é apenas a variação de energia, o ΔH^0 é o responsável pela produção de energia elétrica. Também a quantidade de calor $Q_{rev} = T\Delta S^0$, que flui das vizinhanças para conservar o sistema isotérmico, pode ser convertido em energia elétrica. A razão $\Delta G^0/\Delta H^0 = 1,36$ compara a energia elétrica que pode ser produzida para diminuir a entalpia dos materiais. Os 36% extras representam a energia que flui das vizinhanças.²⁴

3. Construção de uma Bateria Chumbo-Ácido

A principal aplicação de uma bateria chumbo-ácido é observada 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. Independentemente do modelo ou fabricante, as baterias deste tipo, possuem em comum, basicamente os mesmos componentes.

A Figura 5 representa os componentes básicos de uma bateria chumbo-ácido tipo VLRA (do inglês: *Valve Regulated Lead Acid*), ou seja bateria chumbo-ácido regulada por válvula.²⁸⁻³⁰

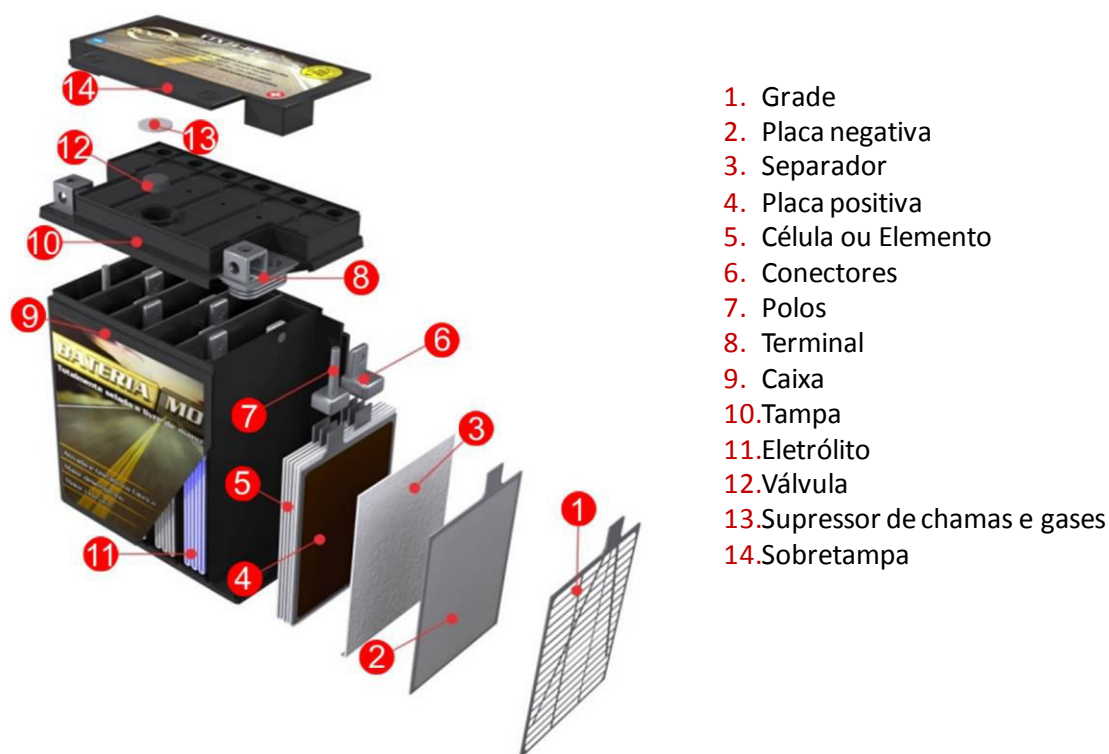


Figura 5. Componentes básicos de uma bateria chumbo-ácido tipo VRLA³⁰

3.1. Grade

As funções da grade incluem 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 têm 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.¹⁹

A utilização do chumbo puro como material para a grade inibe a evolução de gases na bateria, porém diminui o tempo de vida útil devido à 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.^{12, 26} 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.¹²

A tecnologia mais utilizada na grade até então era 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 que reduz drasticamente o consumo de água, permitindo assim a construção de baterias seladas, que não requerem água. Estes sistemas utilizam-se de ácidos menos concentrados e devido a sua estrutura, inibem a indesejável evaporação de gotículas de ácido aumentando a eficiência na carga das baterias e tornando desnecessária a recarga constante de água tal como nas baterias mais antigas. 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, sendo que a tecnologia mais

moderna é a da produção mecânica contínua.^{12, 26}

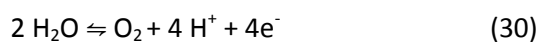
3.2. Placa negativa

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 lignosulfonato de chumbo que produz um aumento da área superficial da massa ativa.

Nesta placa encontram-se também o sulfato de bário 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 e boa porosidade.²⁶

A placa negativa limita a capacidade de descarga da bateria, principalmente em baixas temperaturas. Quando a bateria é descarregada os dois materiais ativos PbO₂ e Pb reagem com a solução de ácido convertendo-os em PbSO₄.

Esta reação é chamada de duplo sulfato. Quando a bateria é recarregada, ocorre o processo inverso e 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 (30) e (31).²⁶



3.3. Separador

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, e estes materiais evitam

a ocorrência de 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 é colocado próximo às placas

positivas, garantindo assim uma maior quantidade de ácido.²⁶

Inicialmente eram usados separadores construídos de chapa de madeira que foram então substituídos por polímeros, principalmente PVC, porém, houve uma queda nos rendimentos elétricos e após anos de pesquisa, verificou-se que a madeira liberava, em meio ácido, ligninossulfonato que favorecia o desempenho elétrico. A partir de então, este composto foi agregado à massa ativa das placas negativas e devido à otimização da sua quantidade, obteve-se um rendimento elétrico maior do que quando usava o separador de madeira. Atualmente são utilizados separadores de polietileno microporosos, que possuem uma alta resistência mecânica, baixa resistência elétrica, estabilidade química e baixo custo.²⁶

3.4. Placa positiva

As placas positivas são grades de chumbo recobertas sob pressão por uma pasta composta de água, óxido de chumbo, solução de ácido sulfúrico e fibras resistentes ao contato com a 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 favorece a reação de carga e descarga no eletrodo positivo.²⁶

3.5. Célula ou Elemento

É denominado elemento ou pilha, a união das placas positivas, placas negativas e intercalando-se entre elas os separadores. 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 aproximadamente 2V.

A capacidade de cada célula é proporcional a quantidade de massa ativa das placas, nominalmente, 9 g da massa positiva e 8 g da massa negativa equivalem a 1 Ah (Ampère-hora).

A bateria convencional de chumbo-ácido apresenta seis células de 2 V, ligadas em série, 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.²⁶

3.6. Conectores

A função dos conectores é a de ligar os elementos da bateria em série, dependendo da tensão necessária e são produzidos em diferentes ligas de chumbo, sendo as mais comuns Pb-Sb e Pb-Sn, cujas composições são apresentadas na Tabela 1.²⁷

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

3.7. Polos

Condutor metálico em liga de chumbo-estanho destinado a interligar todas as placas das células em série com a mesma polaridade ao terminal externo, assim para que possa haver passagem da corrente elétrica.

3.8. Terminal

Peça metálica em liga de chumbo-antimônio, também chamado de polo externo. Oferece maior resistência mecânica e ligação elétrica externa da bateria.

3.9. Caixa

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. Contém vasos independentes com função de acondicionar as células e é inerte ao eletrólito.^{26, 27}

3.10. Tampa

A tampa 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. Nas baterias livres de manutenção, as tampas possuem dutos que levam o gás até o local onde será liberado. É uma peça injetada em plástico polipropileno com função de cobrir a caixa com sua fixação, com aberturas para a passagem dos polos e introdução do eletrólito.

3.11. 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. Essa densidade deve ser mantida, pois concentrações elevadas de eletrólito podem acelerar o processo de autodescarga. Durante a descarga a densidade do eletrólito diminui devido à reação química entre o eletrólito e as placas, formando o sulfato de chumbo. No processo de carga, ocorre o inverso.²⁷

3.12. Válvula

Dispositivo de borracha, regulador da pressão interna que permite o escape de gases gerados nas reações químicas quando a pressão interna atinge um valor predeterminado, assim, impedindo a entrada de ar externo.

3.13. Supressor de chamas e gases

Dispositivo de segurança para liberação dos gases e inibição quanto ao acesso de faíscas e chamas para o interior da bateria, por causa do risco de explosão devido à grande liberação de hidrogênio que é altamente inflamável.

3.14. Sobretampa

A caixa precisa também de pastilhas antichamas e de outro componente que é selado na tampa, chamado de sobretampa. A sobretampa possui o desenho semelhante da tampa, pois auxilia no direcionamento dos gases gerados e a pastilha antichamas fica

presente nela, impedindo eventuais faíscas que podem gerar uma explosão.¹²

As baterias chumbo-ácido contém ainda outros componentes tais como: 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.^{27,29}

Além 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.

4. Classificação e Aplicações das Baterias Chumbo-Ácido

As aplicações às quais os acumuladores serão submetidos definem a quantidade e tipo de placas, densidade de eletrólito e modelo da caixa onde são acondicionados. Basicamente as baterias Chumbo-Ácido recebem quatro diferentes classificações, descritas a seguir.

4.1. 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.³¹

A partir do momento que o motor está em funcionamento, o alternador do veículo recarrega a bateria, mantendo-a assim em plena carga. 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. Nestas baterias são usadas placas planas empastadas, onde a grade de chumbo pode ser completa por chumbo-antimônio ou chumbo-cálcio.¹⁹

4.1.1. 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.^{19, 32}

4.1.2. 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 conseqüentemente a perda de água.¹⁹

4.2. Baterias tracionárias

A bateria tracionária 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.³¹

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 g.L⁻¹ e 1270 g.L⁻¹. 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. As principais aplicações desta bateria são: carrinhos para transporte de pessoas (hotéis, campos de futebol, entre outros), 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.¹⁴ Outra possibilidade de aplicação é em sistemas de janelas eletrocromáticas, que é uma tendência na racionalização do uso de energia.³³

4.3. 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.

Estas baterias 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 eletrólito do que as outras, e a densidade fica entre 1200 g.L⁻¹ e 1220 g.L⁻¹ para evitar a corrosão. Sua vida útil é maior do que as baterias de arranque e tracionárias.¹⁹

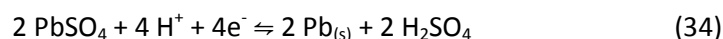
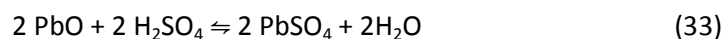
4.4. Baterias VRLA

A bateria considerada de última geração é a bateria VRLA, 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 microfibras de vidro.³⁴

Esta bateria foi desenvolvida para diminuir a manutenção, não sendo necessário 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 serão eliminados.

Nas baterias VRLA ocorrem paralelamente algumas reações indesejáveis, como a eletrólise da água (Equações 30 e 31), 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. 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. As VRLA são classificadas em dois diferentes tipos a saber: Gel e AGM.

4.4.1. 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 de polietileno, como nas baterias convencionais. Porém quando ocorre a perda de água o gel encolhe e causa fissuras no separador.

Devido a estas fissuras o oxigênio gerado pelas placas positivas migra para as placas negativas dando início ao ciclo do oxigênio. 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 altas temperaturas e elevados regimes de vibrações. Porém a bateria necessita ser carregada lentamente, para que o excesso de vapores não danifique a célula.³⁴

4.4.2. Baterias AGM

A bateria AGM (*Absorbed Glass Mat*) apresenta vantagens como resistência ao congelamento, alta eficiência no ciclo de recombinação do oxigênio e do hidrogênio

que chega muito próximo de 100% e baixo nível de autodescarga devido à baixa resistência elétrica, assim possui um rendimento superior às outras baterias.

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.³⁴

5. Características das Baterias Chumbo-Ácido

5.1. Especificações técnicas

Como existe um número muito grande de automóveis e cada um pode possuir diversos tipos de motores e componentes, há 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, *Cold Cranking Ampère* e Reserva de capacidade.

5.1.1. 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 Ampere-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 36:

$$C = I \cdot t \quad (36)$$

Onde:

C = Capacidade nominal (Ah)

I = Corrente de descarga usada (A)

t = Tempo (h)

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 36:

$$I = C/t \quad (37)$$

Assim o teste é realizado com a corrente de 3 A até que a tensão da bateria atinja o valor de 10,5 V. Anota-se então o tempo gasto e pela equação 37 é verificada a capacidade real da bateria.

5.1.2. Cold Cranking Ampère (CCA)

É um teste de corrente de arranque a frio realizado com a bateria a uma temperatura abaixo de zero e tem o objetivo de verificar se a bateria é capaz de iniciar um motor em lugares de frio intenso.

O teste é regulamentado pela *Society of Automotive Engineers* (SAE) norma SAE J537, e determina a corrente elétrica fornecida pela bateria durante 30 segundos, mantendo a tensão final maior ou igual a 7,2 V, à temperatura de -18°C (Celsius) ou 0 F (Fahrenheit).

5.1.3. Reserva de capacidade (RC)

É a reserva de energia que a bateria deve fornecer para continuar operando os dispositivos alimentados por ela, caso haja falha no sistema elétrico. 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.

5.2. Outras Especificações

5.2.1. 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/Ampere). A energia acumulada na bateria é especificada através da sua capacidade declarada. 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.

As baterias chumbo-ácido operam melhor a temperaturas de aproximadamente 30°C, porém operações prolongadas ainda que sobre estas temperaturas acabam por diminuir a vida útil das baterias devido aos fenômenos de corrosão. Nas baterias comerciais, os parâmetros declarados no seu rótulo indicam a capacidade nominal em regime de 1 hora, declarada na forma 1 Ah (Ampere-hora) que indica que a bateria é capaz de descarregar a uma taxa de corrente de 1 A durante 1 hora.

Baterias automotivas, com capacidade declarada de regimes de 20 horas, possuem identificação no rótulo de 55 Ah, isto significa dizer que esta bateria suporta, sem atingir a tensão final, uma descarga de 0,05 x 55 A, ou seja, 2,75 A, durante 20 horas.

5.2.2. 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.

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 da bateria, pode-se considerar que a sua vida útil chegou ao fim quando a capacidade medida for menor que 20% da capacidade nominal declarada em seu rótulo.

5.2.3. Profundidade de descarga

A chamada profundidade de descarga é um parâmetro importante que determina a vida útil de uma bateria chumbo-ácido. Intuitivamente, poderia-se imaginar que uma

bateria poderia ser descarregada completamente, ou seja, até que a tensão entre o terminal positivo e negativo atingisse zero volts, 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 cristalinas de sulfato de chumbo cujo processo de formação são irreversíveis. 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.³²

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. A maioria das baterias recarregáveis suporta descargas parciais, sendo que as de Chumbo-Ácido são muito afetadas pelas sucessivas descargas profundas.³²

5.2.4. Auto-descarga

Mesmo sem utilização as baterias costumam perder a sua carga armazenada naturalmente. As baterias Chumbo-Ácido possuem uma taxa de autodescarga entre 2 a 5% ao mês sobre condições de temperaturas próximas a temperatura ambiente.

O fator temperatura influencia muito no processo de autodescarga sendo que uma variação de 10°C pode alterar até duplicando a taxa de autodescarga da bateria. Outro fator que altera fortemente este parâmetro é a presença de substâncias contaminantes no eletrólito, como íons metálicos tais como Fe, Mg, entre outros. Por isso, a pureza dos materiais utilizados na produção das baterias é de vital importância para diminuir esse processo.

A autodescarga 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 o processo. Para tanto, carrega-se a bateria e posteriormente descarrega-se sobre condições controladas. Em seguida, 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 autodescarga. Esses mesmos ensaios podem ser feitos sobre condições controladas em temperaturas diferentes.³²

5.2.5. Aumento da resistência interna

A resistência interna, ou impedância de uma bateria, é um fator determinante no seu desempenho e conseqüentemente, na sua vida útil. O aumento da resistência interna diminui a quantidade de energia que pode ser utilizada para um trabalho útil. Enquanto uma bateria com baixa resistência interna pode manter uma alta corrente quando exigida, uma bateria com alta resistência interna, ao serem exigidas altas correntes de descarga, atinge sua tensão final rapidamente.

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. A resistência interna de uma bateria pode ser medida com medidores de impedância ou através de técnicas simples utilizando a lei de Ohm.³²

6. Reciclagem de Baterias Chumbo-Ácido

Segundo dados de 2011, a maior parcela de chumbo atualmente consumido no planeta é destinada à fabricação de

acumuladores elétricos que ao final de suas vidas úteis deveriam ser destinadas adequadamente à recuperação e reciclagem, transformando-se em novos bens de consumo³⁵. Segundo a *United Nations Children's Fund* (Fundo das Nações Unidas para a Infância) (UNICEF) estima-se que cerca de 6% dos recém nascidos nos Estados Unidos apresentam distúrbios neurológicos e comportamentais resultantes de contaminações por agentes tóxicos como metais pesados (chumbo, mercúrio), pesticidas e poluentes orgânicos.³⁶ No caso do Brasil, a reciclagem e recuperação de resíduos das baterias chumbo-ácido (metais e ácido) colaboram para que estes não tenham como destino certo, os aterros e incineradores de resíduos sólidos urbanos, ou em casos ainda mais graves, a contaminação de comunidades.

A princípio, todos os constituintes de uma bateria chumbo-ácido apresentam potencial para reciclagem e, portanto, a sua disposição inapropriada ou não reciclagem representa uma importante perda de recursos econômicos, ambientais e energéticos, além da inevitável exposição aos riscos de impactos ambientais.

Sobre este tema, o governo brasileiro foi pioneiro, na América Latina, ao estabelecer a regulamentação para a gestão de baterias esgotadas, através da Resolução Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente) Nº 257/1999,³⁷ revogada pela Resolução Nº 401/2008,³⁸ complementada pela Resolução Nº 424/2010,³⁹ que estabelece os limites máximos de chumbo para baterias comercializadas e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado. Essa resolução considera a necessidade de minimizar os impactos negativos causados ao meio ambiente pelo descarte inadequado de baterias chumbo-ácido, sendo obrigatória, após seu uso, a devolução dessas baterias aos revendedores ou à rede de assistência técnica autorizada para repasse aos fabricantes ou importadores.

Desta forma, o setor de baterias chumbo-ácido deve-se atender a Resolução Nº 401/2008,³⁸ buscando uma destinação ambientalmente adequada através de procedimentos técnicos para coleta, recebimento, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final e ainda a maior legislação ambiental vigente, a Lei Nº 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)⁴⁰ e seu respectivo Decreto Regulamentador Nº 7.404/2010.⁴¹

Estima-se que 99,3% do chumbo comercializado no Brasil são destinados a produção de baterias automotivas, no entanto, não há no país jazidas de chumbo suficientes para a demanda necessária, aumentando assim, as exportações desse metal. Esse fato, segundo a *Battery Council International* leva também o Brasil a reciclar, ou melhor, recuperar 98% das baterias fabricadas, tornando o país um dos maiores recicladores desse produto, sendo que atualmente as baterias Chumbo-Ácido contêm de 60-80% de chumbo reciclado. Outra vantagem da reciclagem é que a extração do metal contido na sucata requer menos energia do que o processamento a partir do minério.⁴²

Uma típica sucata de bateria chumbo-ácido contém, aproximadamente, 32% de chumbo (Pb), 3% de óxido plumboso (PbO), 17% de óxido plúmbico (PbO₂) e 36% de sulfato de chumbo (PbSO₄), além de plásticos, componentes ácidos e outros metais pesados (cádmio, cromo, zinco, mercúrio). A porção metálica de chumbo das baterias pode ser fundida em temperaturas relativamente moderadas e em seguida refinada. A fração constituída pelo PbSO₄, PbO₂ e chumbo metálico e ainda PbO pode ser recuperada por via hidro, eletro, eletrohidrometalúrgico e fusão alcalina, em substituição aos tradicionais processos pirometalúrgicos, que possuem a desvantagem da emissão de dióxido de enxofre (SO₂) e de partículas de chumbo para o meio ambiente, gerando também até 25% de escória e resíduos da quantidade de chumbo produzida, dificultando o sistema de

tratamento e disposição final desta linha de produção.⁴³

7. Considerações Finais

Pode-se dizer que apesar de existirem diversos tipos de baterias como as que foram apresentadas neste trabalho, o uso extensivo dos acumuladores chumbo-ácido, seja em automóveis ou em outras aplicações é o mais expressivo devido às demandas tecnológicas bem como, as suas características funcionais e aos custos operacionais 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.

É importante ressaltar o papel da legislação no sistema, visto que fiscalizam toda a logística do pós-uso das baterias, desde a coleta, o armazenamento, reutilização, reciclagem, tratamento e a destinação dos resíduos visando minimizar os riscos ao meio ambiente.

Referências Bibliográficas

¹ Faria, R. C.; Kniess, C. T.; Maccari, E. A. Sustentabilidade em grandes usinas hidrelétricas. *Revista Gestão e Projetos* **2012**, *3*, 225. [CrossRef]

² Nascimento, T. C.; Mendonça, A. T. B. B.; Cunha, S. K. Inovação e sustentabilidade na

- produção de energia: o caso do sistema setorial de energia eólica no Brasil. *Cadernos EBAPE.BR* **2012**, *10*, 630. [Link]
- ³ Palma, R. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, 2007. [Link]
- ⁴ Cárcel, F. J. C.; Marínez, D. M. La energia geotérmica de baja entalpía. *Tecnología* **2015**, *43*, 96. [Link]
- ⁵ Carvalho, J. F. O espaço da energia nuclear no Brasil. *Estudos Avançados* **2012**, *26*, 293. [CrossRef]
- ⁶ Ribeiro, M. G. C.; Macedo, M. A. S.; Marques, J. A. V. C. Análise da relevância de indicadores financeiros e não financeiros na avaliação de desempenho organizacional: Um estudo exploratório no setor brasileiro de distribuição de energia elétrica. *Revista de Contabilidade e Organizações* **2012**, *6*, 60. [Link]
- ⁷ Tolmasquim, M. T. Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil. *Estudos Avançados* **2012**, *26*, 247. [CrossRef]
- ⁸ Reis, L. B.; *Geração de energia elétrica*, Manole: São Paulo, 2010.
- ⁹ Chu, S.; Majumdar, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* **2012**, *288*, 294. [CrossRef]
- ¹⁰ Borbely, A.-M.; Kreider, J. F.; *Distributed Generation: The Power Paradigm for the New Millennium*, CRC Press: New York, 2001.
- ¹¹ El-Khattam, W.; Salama, M. M. A. Distributed generation technologies, definitions and benefits. *Electric Power Systems Research* **2001**, *71*, 119. [CrossRef]
- ¹² Linden, D. *Handbook of batteries and fuel cells*. McGraw-Hill Book Co: New York, 1984.
- ¹³ Nisenbaum, M. A.; *Pilhas e Baterias*, PUC: Rio de Janeiro. [Link]
- ¹⁴ Pop, V.; Bergveld, H. J.; Notten, P. H. L.; Regtien, P. P. L. State-of-the-art of battery state-of-charge determination. *Measurement Science and Technology* **2005**, *16*, 12. [CrossRef]
- ¹⁵ Kipnis, N. Luigi Galvani and the debate on animal electricity, 1791-1800. *Annals of Science* **1987**, *44*, 107. [CrossRef]
- ¹⁶ Martins, R. A. Alessandro Volta e a invenção da pilha: dificuldades no estabelecimento da identidade entre o galvanismo e a eletricidade. *Acta Scientiarum* **1999**, *21*, 823. [CrossRef]
- ¹⁷ Zhang, W. J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 13. [CrossRef]
- ¹⁸ Brown, L.; Holme, T.; *Química Geral Aplicada à Engenharia*, Cengage Learning: São Paulo, 2010.
- ¹⁹ Armand, M.; Tarascon, J.-M. Building better batteries. *Nature* **2008**, *451*, 7179, 652. [CrossRef]
- ²⁰ Ticianelli, E. A.; *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*, EDUSP: São Paulo, 2005.
- ²¹ Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press: Canada, 1993.
- ²² Reger, D. L.; Goode, S. R.; Ball, D. W. *Chemistry: principles and practice*. Cengage Learning: USA, 2009.
- ²³ Pinto, E. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Coimbra, 2010. [Link]
- ²⁴ Yang, D.; Liu, J.; Wang, Q.; Yuan, X.; Zhu, X.; Li, L.; Zhang, W.; Hu, Y.; Sun, X.; Kumar, R. V.; Yang, J. A novel ultrafine leady oxide prepared from spent lead pastes for application as cathode of lead acid battery. *Journal of Power Sources* **2014**, *257*, 27. [CrossRef]
- ²⁵ Ball, D. W.; *Físico-Química*, Pioneira Thomson Learning: São Paulo, 2006.
- ²⁶ Behret, H.; Binder, H. H.; *Bode: Lead-Acid Batteries*, John Wiley & Sons: New York, 1977.
- ²⁷ Chacón-Sanhuez, A. E.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista, 2007. [Link]
- ²⁸ Osório, W. R.; Rosa, D. M.; Garcia, A. A influência da microestrutura da liga Pb-0,85% Sb em seu comportamento eletroquímico. *Revista Matéria* **2008**, *13*, 23. [CrossRef]
- ²⁹ Chagas, M. W.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Engenharia do Paraná, 2007. [Link]
- ³⁰ Baterias Route. Vista Tridimensional, 2011. [Link]
- ³¹ Karden, E.; Shinn, P.; Bostock, P.; Cunningham, J.; Schoultz, E.; Kok, D.; Requirements for future automotive

batteries – a snapshot. *Journal of Power Sources* **2005**, *144*, 505. [[CrossRef](#)]

³² Pavlov, D. *Lead-acid batteries: science and technology*. Elsevier Science: New York, 2011.

³³ de Oliveira, R. S.; Semaan, F. S.; Ponzio, E. A. Janelas Eletrocrômicas: Uma Nova Era em Eficiência Energética. *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 336. [[CrossRef](#)]

³⁴ Moseley, P. T.; Garche, J.; Parker, C. D.; Rand, D. A. J.; *Valve-regulated lead-acid batteries*. 1a. Ed. Elsevier Science, 2004. [[Link](#)]

³⁵ Fernandes, J. D.; Dantas, E. R. B.; Barbosa, J. N.; Barbosa, E. A. Estudo de impactos ambientais em solos: o caso da reciclagem de baterias automotivas usadas, tipo Chumbo-Ácido. *Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional* **2011**, *7*, 31. [[Link](#)]

³⁶ United Nations Children's Fund (Fundo das Nações Unidas para a Infância) (UNICEF). Children in the new millennium:

environmental impact on health. Nairobi, 1 ed., UNICEF-UNEP/WHO, 2002. [[Link](#)]

³⁷ CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução N° 257, de 22 de julho de 1999. [[Link](#)]

³⁸ CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução N° 401, de 5 de novembro de 2008. [[Link](#)]

³⁹ CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução N° 424, de 23 de abril de 2010. [[Link](#)]

⁴⁰ Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Lei N° 12.305, de 2 de agosto de 2010. [[Link](#)]

⁴¹ Decreto Regulamentador N° 7.404 de 23 de dezembro de 2010. [[Link](#)]

⁴² Battery Council International (BCI). *Recycling Batteries*. Chicago, Illinois, 2016. [[Link](#)]

⁴³ Chacón-Sanhuez, A. E.; Fontanetti, A. R. Novos processos de reciclagem de chumbo. *Revista Matéria* **2006**, *12*, 146. [[Link](#)]