



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Análise de Sistema Eletroquímico Chumbo- Ácido via Modelagem Entrópica

Autor: Caio Cefas da Nóbrega Souza

Orientador: Prof. Dr. João Teotônio Manzi

CAMPINA GRANDE

04/2017

CAIO CEFAS DA NÓBREGA SOUZA

**ANÁLISE DE SISTEMA ELETROQUÍMICO CHUMBO-ÁCIDO VIA
MODELAGEM ENTRÓPICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Teotônio Manzi

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S729a Souza, Caio Cefas da Nóbrega.

Análise de sistema eletroquímico chumbo-ácido via modelagem entrópica / Caio Cefas da Nóbrega Souza. – Campina Grande, 2018.

59 f. : Il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Prof. Dr. João Teotônio Manzi".

Referências.

1. Chumbo-ácido. 2. Modelagem – Engenharia Química. 3. Entropia.
I. Manzi, João Teotônio. II. Título.

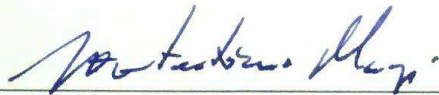
CDU 544.322(043)

CAIO CEFAS DA NÓBREGA SOUZA

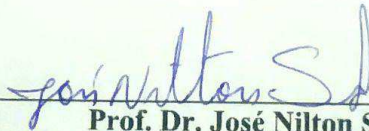
**ANÁLISE DE SISTEMA ELETROQUÍMICO CHUMBO-ÁCIDO VIA
MODELAGEM ENTRÓPICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na área de concentração: Modelagem e Simulação de Processos, como parte de requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

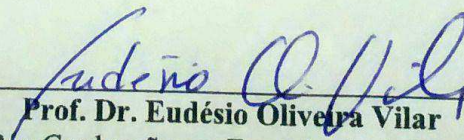
BANCA EXAMINADORA



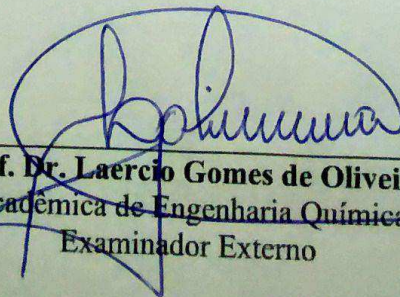
Prof. Dr. João Teotônio Manzi
Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UFCG
Orientador



Prof. Dr. José Nilton Silva
Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UFCG
Examinador Interno



Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – UFCG
Examinador Externo



Prof. Dr. Laercio Gomes de Oliveira
Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UFCG
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico à minha família e a todas as pessoas que estiveram ao meu lado, especialmente aos meus pais, por serem meu exemplo, e à minha esposa pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e pela sabedoria que nos foi dada para realização deste trabalho.

À minha mãe, Maria Jacqueline pelo amor, incentivo e apoio incondicional recebidos em todos os momentos da minha vida. Ao meu pai, Ivaldo Tomé, pelo exemplo de homem batalhador e trabalhador. Aos meus irmãos, Igor Elifas e Ícaro Stéfano pelo companheirismo e amizade. À toda minha família por ser a base sólida da minha vida.

À minha amiga, companheira e esposa Arianne Barros por estar ao meu lado todos os momentos, e por ser meu braço-forte nesta caminhada.

Aos meus sogros Sr. Severino Soares e D. Tercina Cristina por serem minha segunda família e me apoiarem durante toda minha trajetória acadêmica.

Ao Prof^o. Dr. João Teotônio Manzi pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos e estímulo ao meu desenvolvimento intelectual, além da disponibilidade demonstrada em todos os momentos de dificuldade.

Aos amigos de caminhada com quem compartilhei momentos de alegria e de dificuldades ao longo dessa jornada, em especial: Ezequiel Honorato, Fábio George e Bruno Brito.

À Universidade Federal de Campina Grande, em especial à UAEQ e a todos os grandes professores com quem tive oportunidade de conviver durante essa etapa de minha vida, pelo apoio e por todo o conhecimento que me foi passado.

RESUMO

A aplicação de metodologias avançadas para análise e otimização é considerada fator decisivo para o crescimento e consolidação de um dado processo industrial. Este trabalho descreve a análise do sistema reativo eletroquímico chumbo-ácido baseado na modelagem entrópica, visando estabelecer uma base para posterior otimização de tais sistemas. A metodologia foi desenvolvida a partir de balanços de massa, iônico, entálpico e entrópico normalmente aplicados à reatores contínuos. Utilizando-se a metodologia desenvolvida nas reações de descarga da bateria é possível observar de que forma a entropia do sistema se comporta e dessa maneira, direcionar as estratégias de otimização do mesmo. O procedimento de modelagem entrópica demonstra ser apropriado, apresentando resultados essenciais e sendo capaz de descrever também sistemas reativos complexos de oxirredução, a exemplo das reações eletroquímicas que governam o desempenho de baterias chumbo-ácido.

Palavras-chave: Chumbo-ácido, Modelagem, Entropia.

ABSTRACT

The application of enhanced methodologies for analysis and optimization is considered a decisive factor for the growth and consolidation of an industrial process. This work describes an analysis of the electrochemical lead-acid reactive system based on entropic modeling, aiming to establish a basis for a subsequent optimization of such systems. The methodology was developed from mass, ionic, enthalpic and entropic balances normally applied to continuous reactors. Applying such methodology in the reactions of discharge of the lead-acid battery it is possible to observe how the entropy of the system behaves and in this way, to direct the strategies of optimization for the system. The modelling shows to be appropriate to describe this case, presenting essentials details and being also able to describe complexes reactive redox systems for example of the electrochemical reactions that govern the performance of lead-acid batteries.

Keywords: Lead-acid, Modeling, Entropy.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PRIMEIRA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO RECARREGÁVEL COM NOVE CÉLULAS CONECTADAS EM PARALELO E SUA CÉLULA INDIVIDUAL.	21
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA REATIVO NO ELETRODO POSITIVO (DESCARGA).	27
FIGURA 3 - CÉLULA DA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO.	28
FIGURA 4 - INTERFACE ELETRÓLITO-PLACA E SUAS REAÇÕES, ELETRODO NEGATIVO.	32
FIGURA 5 - INTERFACE ELETRÓLITO-PLACA E SUAS REAÇÕES, ELETRODO POSITIVO.	32
FIGURA 6 - VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS COMPONENTES AO LONGO DO PROCESSO DE DESCARGA DA PLACA NEGATIVA.	42
FIGURA 7 - VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS COMPONENTES AO LONGO DO PROCESSO DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA.	43
FIGURA 8 - CURVAS DO POTENCIAL E DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS EM AO LONGO DA DESCARGA NO ELETRODO NEGATIVO.	44
FIGURA 9 - CURVAS DO POTENCIAL E DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS EM AO LONGO DA DESCARGA NO ELETRODO POSITIVO.	44
FIGURA 10 - COMPORTAMENTO DINÂMICO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO DURANTE A DESCARGA NO ELETRODO NEGATIVO.	45
FIGURA 11 - COMPORTAMENTO DINÂMICO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO DURANTE A DESCARGA NO ELETRODO POSITIVO.	45
FIGURA 12 - COMPORTAMENTO DA TAXA DE PRODUÇÃO DE ENTROPIA PARA A DESCARGA DA PLACA NEGATIVA	46
FIGURA 13 - COMPORTAMENTO DA TAXA DE PRODUÇÃO DE ENTROPIA PARA A DESCARGA DA PLACA POSITIVA	47

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DADOS TERMODINÂMICOS DOS COMPONENTES DO SISTEMA REATIVO CHUMBO-ÁCIDO.	30
TABELA 2 - BALANÇOS DE MASSA POR COMPONENTE DAS ESPÉCIES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO SISTEMA REATIVO.....	33
TABELA 3 - PARÂMETROS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA A DESCARGA NOS ELETRODOS NEGATIVO E POSITIVO DA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO.	41

NOMENCLATURA

C_{i_0}	Concentração de entrada das espécies i	[mol.m ⁻³]
C_i	Concentração das espécies i	[mol.m ⁻³]
cp_i	Calor específico das espécies i	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
E	Potencial de Oxidação	[Volt]
F^{in}	Vazão volumétrica de entrada	[m ³ .s ⁻¹]
F	Constante de Faraday	[Coulomb]
H	Entalpia do sistema	[J]
\tilde{H}	Entalpia molar parcial	[J.mol ⁻¹]
\dot{H}	Fluxo entálpico	[J.kg ⁻¹ .s ⁻¹]
h_0	Entalpia específica na entrada	[J.kg ⁻¹]
h	Entalpia específica	[J.kg ⁻¹]
k_0	Fator pré-exponencial	[s ⁻¹]
n_i	Número de moles das espécies	[Mol]
\dot{Q}	Calor transferido	[J.s ⁻¹]
r	Taxa de reação	[mol.m ⁻³ .s ⁻¹]
S	Entropia do sistema	[J.K ⁻¹]
\tilde{S}	Entropia molar parcial	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
\dot{S}	Fluxo entrópico	[J.s ⁻¹ .K ⁻¹]
S_0	Entropia específica na entrada	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
S	Entropia específica	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
T^{in}	Temperatura de entrada	[K]
T	Temperatura da placa	[K]

T_r	Temperatura de referência	[K]
t	Tempo	[s]
V	Volume da placa	[m ³]

➤ Letras Gregas

ρ	Densidade específica	[kg.m ⁻³]
$\dot{\sigma}$	Avanço Entrópico	[J.K ⁻¹ .s ⁻¹]
$\Delta\tilde{G}_r$	Varição da energia livre de Gibbs no sistema reativo	[J.mol ⁻³]
$\Delta\tilde{H}_r$	Calor de reação	[J.mol ⁻¹]
$\Delta\tilde{S}_r$	Varição de entropia no sistema reativo	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]

➤ Subscritos

(-)	Eletrodo Negativo
(+)	Eletrodo Positivo
r	Referência

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	18
2.1 Geral	18
2.2 Específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLOGIA	27
4.1. Potencial do Eletrodo Negativo $Pb/PbSO_4$	28
4.2 Potencial do Eletrodo Positivo $PbO_2/PbSO_4$	31
4.3 O Sistema	31
4.4 Modelagem Matemática	32
4.4.1. <i>Balancos Iônicos e de Massa</i>	33
4.4.2. <i>Balanco de Energia</i>	35
4.4.3. <i>Balancos de Entropia</i>	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1. Análise do comportamento dinâmico das espécies químicas constituintes do sistema chumbo-ácido	42
5.2. Análise do comportamento dinâmico da temperatura do sistema	45
5.3. Análise da taxa de produção de entropia do sistema	46
6. CONCLUSÕES	49
7. REFERÊNCIAS	50
ANEXOS - Cálculo das quantidades envolvidas nas reações de descarga -	52
A.1. Quantidade de carga básica segundo PAVLOV (2011)	53
A.2. Teste Capacidade Nominal à 20 horas (C20)	54
A.3. Massa equivalente dos constituintes de uma célula chumbo-ácido	56
A.3.1. <i>Eletrodo negativo $Pb/PbSO_4$</i>	56
A.3.2. <i>Eletrodo Positivo $PbO_2/PbSO_4$</i>	56
A.4. Cálculos do material ativo na bateria de 50Ah	58
A.4.1. <i>Material ativo Negativo</i>	58
A.4.2. <i>Material Ativo Positivo</i>	58
A.5. Relações Estequiométricas	59
A.5.1. <i>Eletrodo Positivo</i>	59
A.5.2. <i>Eletrodo Negativo</i>	60

1. INTRODUÇÃO

A otimização de processos e equipamentos industriais tem recebido bastante ênfase impulsionadas pela forte exigência de mercado, principalmente em relação ao desenvolvimento de tecnologias inovadoras e processos cada vez mais eficientes, as indústrias passaram a direcionar progressivamente seus investimentos na busca de novas metodologias avançadas a fim de, efetivamente, melhorar o custo-benefício de suas atividades. Aliado a isso, as metas criadas nas mais diversas conferências do meio-ambiente, a exemplo da Rio +20 e da COP21, tem enfatizado a preocupação dos países com a utilização eficiente dos recursos naturais do planeta e também, com o emprego de técnicas e políticas empresariais sustentáveis no longo prazo.

Dentre os equipamentos industriais mais importantes, tanto pela utilidade quanto pela sustentabilidade energética, estão as baterias automotivas chumbo-ácido. A bateria chumbo-ácido compreende uma associação de pilhas (células) ligadas em série. Cada elemento gera uma tensão de aproximadamente 2V, totalizando 12V resultantes da soma das 6 células constituintes da bateria. A bateria é constituída por dois eletrodos sendo o positivo de dióxido de chumbo (PbO_2) e o negativo de chumbo (Pb), ambos encontram-se mergulhados numa solução de ácido sulfúrico com densidade aproximada de 1,28 g/ml. Como principais aplicações da bateria, pode-se destacar as funções de Partida, Iluminação e Ignição de veículos automotores (do inglês *SLI Batteries – Start, Lightning and Ignition Batteries*), além da ativação de sensores de temperatura e pressão no motor, vidros e travas elétricas, alarme, som-ambiente e computador de bordo.

Historicamente, as baterias chumbo-ácido datam do século XIX mais precisamente em 1854, quando o médico alemão Wilhelm Sinsteden, estudando fenômenos elétricos verificou que, quando a corrente elétrica flui através dos eletrodos Pb e PbO_2 imersos em solução de H_2SO_4 diluído, observou que uma grande saída de energia é obtida. Ao longo dos anos muitas pesquisas foram sobre o sistema eletroquímico chumbo-ácido foram realizadas até que, em de 1860, o físico francês Gaston Planté demonstrou perante a Academia Francesa de Ciências a primeira bateria de chumbo-ácido recarregável com nove células ligadas em paralelo. Desde sua concepção até os dias atuais, muitas inovações e avanços tecnológicos foram desenvolvidos para que as baterias automotivas chumbo-ácido alcançassem a importância que possuem hoje. Porém, grande

parte destas melhorias negligenciaram a otimização do sistema químico da bateria que, por sua vez, é a base para seu bom funcionamento

Aliado a estas importantes funções desempenhadas, as baterias são vistas como sistemas fundamentais na diminuição de emissão dos gases estufa no planeta, importância claramente demonstrada na sua utilização na Tecnologia Start-Stop presente nos veículos. Com esta inovação, as baterias terão uma exigência de desempenho muito maior, uma vez que serão dados ciclos sucessivos de carga e descarga na bateria durante as paradas e partidas do motor (Sheng, 2014).

No entanto, vale salientar as estratégias de otimização comumente adotadas para o melhoramento dos processos estão baseadas em metodologias clássicas, as quais utilizam modelos matemáticos desenvolvidos a partir de princípios básicos e da 1ª lei da termodinâmica, através de balanços de massa e entalpia (Edgar, 2001) (Fogler, 1999). Não obstante, apesar de toda sua relevância no cenário global, os procedimentos empregados no desenvolvimento de novas tecnologias para o aumento da eficiência de baterias automotivas também seguem baseando-se em metodologias clássicas, o que frequentemente resultam em parâmetros operacionais que trabalham sob condições sub-ótimas.

Estudos recentes, no entanto, mostram que o emprego da 2ª lei da termodinâmica na estratégia de otimização tem se constituído em um dos mais eficazes procedimentos para determinação dos pontos operacionais ótimos de um dado processo. Em sistemas reativos, a geração de entropia, ou a perda exergética (trabalho reversível disponível) é significativa (Nummedal L., 2003); (Nielsen, 1995), inclusive alguns autores acreditam ser impossível de se evitar (Sorin, 1999). Além disso, a eficácia obtida na redução das perdas a partir do emprego da 2ª lei da termodinâmica vem sendo comprovada em diversas pesquisas.

A vantagem da inclusão da 2ª Lei da termodinâmica na estrutura da metodologia de análise e otimização é significativa, visto que uma melhor eficiência termodinâmica do sistema pode ser atingida (Andresen, 2011). Com a utilização conjunta da 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica, as transformações energéticas assumem valores mais uniformes, de modo que os pontos operacionais encontrados poderão estar dentro de uma faixa ótima, necessitando-se apenas de uma análise econômica a fim de escolher o ponto mais viável para o processo. Por meio da análise entrópica do sistema via aplicação da 2ª lei, torna-

se factível que a entropia, uma propriedade de estado, assuma uma importância capital para análises de sistemas reativos.

De modo mais enfático, a análise e otimização de sistemas reativos em reatores CSTR (do inglês, Continuous Stirred Tank Reactor) baseada na minimização direta da entropia tem apresentado resultados muito satisfatórios (Manzi and Carrazzoni, 2008); (Manzi *et al*, 2009). O método mostra-se eficiente para a determinação das condições ótimas operacionais de tais processos. Desenvolvida originalmente a partir dos balanços de massa, entalpia e entropia, e ainda levando em consideração as relações cinéticas e termodinâmicas das reações químicas envolvidas, pode-se chegar a uma relação para a taxa de geração de entropia do sistema, onde os resultados ótimos são alcançados quando a citada taxa é minimizada.

Dessa forma, sendo as baterias equipamentos que armazenam e transformam a energia química em energia elétrica por meio de reações reversíveis de oxirredução e, sendo a entropia a função termodinâmica relacionada intrinsecamente com o equilíbrio e a reversibilidade dos sistemas (Bispo, 2013), é essencial a análise entrópica das mesmas, visando o aumento de sua eficiência e do tempo de vida útil.

Sabe-se que a frota de veículos no mundo cresce a cada ano, fazendo com que a demanda energética mundial seja uma crescente permanente. Em contrapartida, o petróleo, combustível majoritariamente utilizado pela matriz energética global não constitui uma fonte renovável de energia e sua exploração tornar-se-á cada vez mais cara ao longo dos anos. Aliado a isso, os combustíveis fósseis são os grandes responsáveis pelo aquecimento global, de forma que, faz-se necessária a procura por novas fontes renováveis de energia, bem como a otimização dos processos de obtenção já existentes. Neste cenário, as baterias automotivas merecem papel de destaque, pois trata-se do principal aliado das grandes montadoras em relação as novas legislações ambientais, além de ser uma fonte de energia sustentável.

Na indústria automotiva tradicionalmente adota-se a bateria chumbo-ácido. Principal componente do sistema elétrico do veículo, a bateria tem como finalidade predominante, suprir a demanda energética do motor de partida e viabilizar o desempenho de alguns dispositivos quando o mesmo não está em funcionamento. Em segundo plano, a bateria também funciona como um filtro, minimizando problemas dos picos de demanda energética por parte do veículo fornecendo energia para o mesmo quando o alternador não é capaz de supri-la completamente. O somatório de todas essas necessidades torna evidentes os esforços para produzir baterias com características cada vez mais eficientes,

tais como alta corrente de partida, perda de energia espontânea menores, capacidade de aceitação de carga cada vez maior.

Recentemente, a Tecnologia Inteligente Start-Stop vem se destacando como a mais viável e promissora oportunidade no enfrentamento à poluição gerada pela utilização de combustíveis fósseis. Dentre suas vantagens podemos ressaltar o baixo custo para implantação, a grande economia de combustível proporcionada e portanto, a consequente redução da emissão de gases estufa. A partir dessa tecnologia, a Unidade de Controle do Motor (UCM), que controla uma série de atuadores no motor à combustão, pode controlar automaticamente os ciclos sucessivos de desligamento e partida do veículo, reduzindo-se o consumo de combustível (Sheng, 2014). Funcionando desta forma, a bateria deve atingir um tempo de vida útil bem maior do que sua capacidade atual.

Assim como em todas as reações químicas, as reações eletroquímicas são bastante influenciadas pela temperatura, cujo comportamento é matematicamente descrito através da Lei de Arrhenius. A operação de uma bateria é afetada tanto por baixas quanto por altas temperaturas, as quais são projetadas para funcionar a temperatura ambiente. No entanto, a depender do local onde se está operando, a bateria pode ser submetida a temperaturas bem diferentes do valor padrão de 25°C, o que provoca alterações consideráveis na potência, na capacidade e no tempo de vida útil.

O sistema químico reacional que compõe a bateria é a base para seu bom funcionamento e possui influência direta no seu desempenho. Por sua vez, a temperatura do sistema é fator preponderante para a qualidade das reações químicas no interior da bateria, uma vez que para alguns valores, ocorre a precipitação de íons dissolvidos na solução do eletrólito e a degradação de constituintes orgânicos das placas, prejudicando-se assim o transporte de cargas elétricas no interior dos acumuladores. Portanto, o presente trabalho visa estabelecer um modelo matemático capaz de determinar o comportamento de descarga das meia-células positiva e negativa da bateria chumbo-ácido a fim de estender sua vida-útil.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

O presente trabalho visa apresentar e analisar o comportamento da geração de entropia para as reações de descarga de sistemas eletroquímicos chumbo-ácido a partir da modelagem matemática e simulação da taxa de produção de entropia afim de direcionar estratégias de otimização que resultem na extensão de sua vida útil.

2.2 Específicos

- Elaboração de um modelo matemático para as taxas de produção de entropia para a descarga em cada eletrodo, positivo e negativo, baseando-se nos balanços iônico, entálpico e entrópico.
- Simular os modelos matemáticos do sistema reativo em ambiente Matlab®;
- Analisar o comportamento da taxa de geração de entropia para a descarga em cada eletrodo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Apesar de existirem evidências arqueológicas que remetam a utilização de baterias para galvanoplastia na Mesopotâmia em meados de 200 anos a.C. (conhecida como Bateria de Bagdad), a eletroquímica como é conhecida hoje, teve sua gênese com os estudos de Alessandro Volta em 1800. Sua inspiração possivelmente teve origem dos famosos experimentos das pernas de sapo de Galvani, que na época concluiu que o fenômeno possuía origem biológica. Um grande avanço foi alcançado com as contribuições de John Daniell e Michael Faraday. Não obstante suas origens humildes, a eletroquímica tornou-se hoje um ramo multidisciplinar de estudo construído sobre a precisão da física e de profundos estudos da ciência dos materiais englobando química, física, biologia e engenharia química. Além disso, a aplicação dos conceitos eletroquímicos auxilia na superação das limitações cinéticas das reações químicas a baixas temperaturas, o que torna a eletroquímica uma área de estudo singular (Shukla, 2008).

Segundo Pavlov (2011), a eletricidade revolucionou a maneira do ser humano enxergar o mundo, tornando-o mais prático, mais moderno e sofisticado. Ela expandiu os horizontes para o desenvolvimento rápido da indústria de transportes, comunicações, entre outras esferas de atividade. Com o advento da eletricidade como forma de energia, as fontes de energia eletroquímica desempenharam um papel de destaque, sendo utilizadas para produzir energia elétrica ou simplesmente como acumuladores de energia elétrica. Dessa forma, no início do século XIX, muitos estudiosos dedicaram suas vidas à invenção e aperfeiçoamento de várias fontes de energia química.

Pioneiro nos estudos da transformação da energia química em elétrica, em 1801, o físico francês N. Gautherot conectou dois eletrodos de uma célula voltaica a dois fios de platina imersos em solução salina e fez fluir corrente elétrica através deles. Assim, a água da solução foi decomposta em hidrogênio e oxigênio, e quando o circuito foi interrompido com os fios de platina ligados uns aos outros, a corrente elétrica fluiu no sentido oposto por um curto período de tempo.

Na Alemanha, o pesquisador Johann Ritter ligou uma célula voltaica com discos sobrepostos de cobre e papelão embebido numa solução de NaCl. A tensão produzida foi de 1,3 V e após o circuito ser desligado, ainda se verificou uma tensão de 0,3 V entre os discos. Ritter realizou experiências semelhantes com placas de chumbo, estanho e zinco

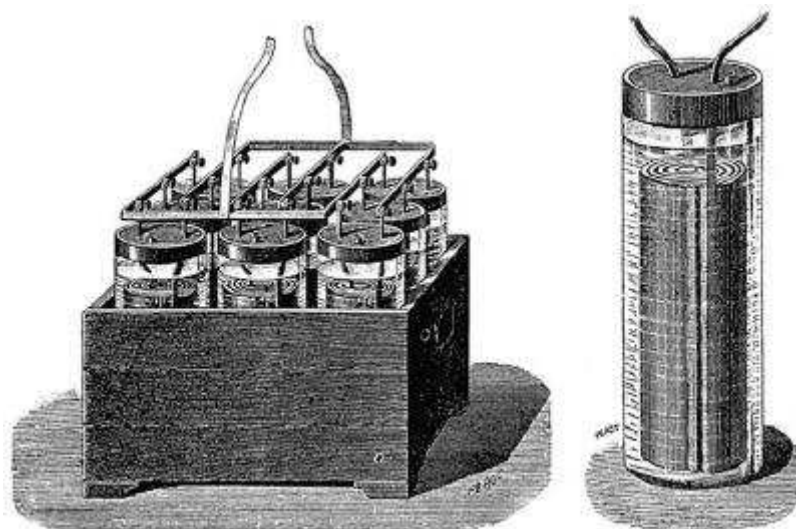
onde diferentes voltagens foram medidas para os diferentes materiais. A este fenômeno Ritter chamou de polarização de tensão.

Tratando-se de eletrodos de chumbo especificamente, quando imersos numa solução de H_2SO_4 sujeitos à passagem de corrente, o dióxido de chumbo PbO_2 é formado sobre um dos eletrodos. Estes experimentos foram realizados por diversos estudiosos até meados do século XIX e dessa forma sucedeu-se até que, em 1854, o médico alemão Wilhelm Sinsteden, estudando fenômenos elétricos verificou que, quando a corrente elétrica flui através desses eletrodos imersos em solução de H_2SO_4 diluído, obtém-se uma grande saída de energia.

Mais tarde, em 1859, o físico francês Gaston Planté estudou a polarização entre eletrodos idênticos imersos em solução aquosa diluída de ácido sulfúrico. Para tal, ele utilizou diferentes materiais nos eletrodos, incluindo prata, chumbo, estanho, cobre, ouro, platina e alumínio. Assim, Planté concluiu que dependendo do tipo de eletrodo utilizado, as diferenças de potencial (d.d.p.) geradas possuíam magnitudes diferentes. Além disso, observou que quando a corrente elétrica fluía através dos eletrodos, as células passavam a produzir corrente no sentido inverso. Ele resumiu os resultados de todas essas experiências num artigo que foi publicado na Academia Francesa de Ciências.

Planté constatou que esta corrente secundária, que fluiu através das células, foi mais elevada e duradoura quando utilizado chumbo ao invés de outros materiais, além do que, esta célula possuía também a mais alta tensão. Assim, em meados de 1860, Planté demonstrou perante a Academia Francesa de Ciências a primeira bateria de chumbo-ácido recarregável com nove células ligadas em paralelo (Figura 1), sendo esta a certidão de nascimento da bateria chumbo ácido.

Figura 1 - Primeira bateria chumbo-ácido recarregável com nove células conectadas em paralelo e sua célula individual.



Fonte: Pavlov (2011)

Após a Segunda Guerra Mundial, a produção de baterias chumbo-ácido aumentou significativamente, estimulada principalmente pelo rápido desenvolvimento das indústrias automobilística, de transportes e de telecomunicações. Em 1973, os interesses econômicos e políticos envolvendo as nações produtoras de petróleo do Oriente Médio e os países desenvolvidos (EUA e Europa) culminaram na primeira grande crise do petróleo. Naquela época, os países árabes uniram suas forças e reduziram consideravelmente a oferta de óleo. Neste contexto, países como os Estados Unidos, Japão e grande parte da Europa foram forçados a racionar energia e a incentivarem pesquisas na busca por fontes alternativas. Além disso, o aumento da demanda por reserva de energia (stand-by) e, mais recentemente, a alavancagem do setor de tecnologia da informação (TI) também contribuíram substancialmente para este cenário.

A bateria chumbo-ácido pode ser melhor avaliada quando comparada com outras fontes de energia secundária. Uma estimativa teórica pode ser feita comparando parâmetros elétricos, energéticos, econômicos e de capacidade das diferentes fontes de eletricidade, todavia, a avaliação de cada bateria deve ser feita através de critérios práticos e, portanto, mais objetivos. O baixo custo de produção, tolerância à sobrecarga, baixa resistência interna, fornecimento de altos valores de corrente, várias opções de capacidade, suporte acessível, além de ser uma fonte de energia recarregável são exemplos de vantagens das baterias chumbo-ácido.

Por estes motivos, diversos pesquisadores dedicaram seus esforços ao estudo das baterias chumbo-ácido e, com isso, vários avanços foram registrados até a bateria chumbo-ácido chegar as características atuais. No entanto, grande parte dos avanços negligenciaram a contribuição das reações químicas no desempenho desses acumuladores de energia, o que é um erro grave pois tais reações são a essência de seu desempenho. Além disso, as estratégias de otimização adotadas na prática para o melhoramento dos processos são baseadas em metodologias clássicas, as quais utilizam modelos matemáticos desenvolvidos a partir de princípios básicos e da 1ª lei da termodinâmica, através de balanços de massa e entalpia (Edgar, 2001) (Fogler, 1999). Em relação às baterias chumbo-ácido não foi diferente, os procedimentos empregados no desenvolvimento de novas tecnologias para o aumento de sua eficiência, também foram baseados em metodologias clássicas, resultando em parâmetros operacionais que, na realidade, não são os ótimos. Aliado a isso, está o fato de que a modelagem matemática dos fenômenos físico-químicos envolvidos na bateria chumbo-ácido possui uma abordagem microscópica e relativamente complexa, o que dificulta sua utilização em escala industrial.

Maja et al (1992) investigaram os efeitos da carga rápida em baterias chumbo-ácido, analisando principalmente o aumento na taxa de carregamento das baterias chumbo-ácido. Para tal, foi utilizado um modelo matemático capaz de descrever as condições de carga e descarga dos eletrodos. Os resultados mostraram que, para aumentar a eficiência de carregamento, um aumento na porosidade do material ativo e também um carregamento em etapas, com diferentes tensões, pode ser considerado. O benefício deste tipo de carregamento mantém a alta porosidade para a penetração do ácido sulfúrico no interior dos poros. Este fato atentou para a utilização de eletrólito gelado, uma vez que a reação química entre o material ativo e o ácido sulfúrico é exotérmica. Esta situação também foi simulada pelo modelo proposto.

Kim e Hong (1999) desenvolveram um modelo matemático capaz de descrever a descarga de uma célula chumbo-ácido inundada. Segundo os autores, as duas aproximações matemáticas para descrever o comportamento de baterias são: o modelo de grade resistente e o modelo macroscópico homogêneo. Sendo o primeiro utilizado para analisar a distribuição de corrente e sobretensão ao longo da superfície do eletrodo e este último para descrever a cinética e as equações de transporte. A modelagem desenvolvida, levou em consideração o mecanismo de difusão-precipitação no eletrodo negativo. O

efeito da dissolução do chumbo, a difusão dos íons chumbo e a precipitação dos cristais de sulfato de chumbo também foram consideradas mesmo a baixas correntes de descarga. Tais parâmetros aumentam a medida que as correntes de descarga aumentam. As curvas de descarga previstas pelo modelo estavam em concordância com os dados experimentais.

Shah *et al* (2010) desenvolveram um modelo transiente para a bateria de fluxo chumbo-ácido solúvel levando-se em consideração a natureza dos reagentes, o transporte de carga, conservação do momento (Equações de Navier-Stokes), conservação de carga e um modelo detalhado das reações eletroquímicas, incluindo a crítica formação e subsequente oxidação de uma complexa camada de óxido na superfície do eletrodo positivo. Os resultados das simulações mostraram que o comportamento dinâmico em duas fases da célula chumbo-ácido é controlado pela oxidação da camada de óxido complexo na superfície do eletrodo positivo. Também foram investigados os efeitos da densidade de corrente no desempenho da célula, mostrando-se que, para uma baixa densidade de corrente, é necessário um tempo maior para oxidação na superfície dos eletrodos.

Cugnet e Yann Liaw (2011) apresentaram a simulação do regime de carga em células de baterias chumbo-ácido do tipo VRLA (*Valve Regulated Lead Acid batteries*). Segundo os pesquisadores, as simulações para o regime de carga da bateria são mais complexas por três razões: as reações secundárias como as evoluções do hidrogênio e do oxigênio, a redução do oxigênio e a corrosão das grades afetam a voltagem, a eficiência de carregamento e a vida útil da bateria, as quais não podem ser negligenciadas. As condições iniciais de carregamento são influenciadas pelas condições finais de descarga. E por último, a carga das baterias chumbo-ácido é realizada em mais de uma etapa. Dessa maneira, a modelagem matemática do carregamento requer uma robustez muito maior que para o descarregamento .

Os trabalhos descritos acima demonstram a importância das baterias chumbo-ácido para o mundo da tecnologia. Através destes estudos, pode-se comprovar que a modelagem e simulação, principalmente dos processos químicos, envolvidos nas baterias chumbo-ácido muitas vezes apresentam um grau de complexidade bastante elevado, dificultando-se assim o emprego das metodologias de otimização na prática.

Neste contexto, estudos promissores demonstram que o emprego da 2ª lei da termodinâmica na estratégia de otimização pode ser um dos mais simples procedimentos para determinação dos pontos operacionais ótimos de um dado processo. Diferentemente da 1ª lei, a 2ª lei da termodinâmica trata do caráter qualitativo da energia de um sistema (energia nobre x energia pobre). As irreversibilidades presentes impedem que a energia fornecida a um dado sistema seja totalmente utilizada como trabalho e grande parte é perdida sob diferentes formas (ruídos, calor, vibrações, etc). Ou seja, parte do trabalho deixa de ser produzido, fato que está claramente associado a geração da entropia pelo sistema. A vantagem da inclusão da 2ª Lei da termodinâmica na estrutura da metodologia de análise e otimização é significativa, visto que uma melhor eficiência termodinâmica do sistema pode ser atingida (Andresen, 2011). Com a utilização conjunta da 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica, as transformações energéticas assumem valores mais uniformes, direcionados para a geração do produto de interesse, dependendo-se apenas de uma análise econômica a fim de escolher o ponto mais viável para o processo. Através da aplicação da 2ª lei, a entropia torna-se uma propriedade fundamental para a análise de sistemas reativos.

Pioneiro nos estudos de análise entrópica aplicada a processos, o pesquisador Adrian Bejan explica que a entropia pode ser analisada mediante a aplicação conjunta da 1ª e 2ª leis da termodinâmica e ainda esclarece conceitos, a exemplo da irreversibilidade termodinâmica, essencial para aplicação da 2ª lei na engenharia e afins (Bejan, *Entropy Generation through Heat and Fluid Flow*, 1982); (Bejan, *Advanced Engineering Thermodynamics*, 1987). Estudos recentes apresentam várias técnicas de otimização para o aumento da qualidade e rendimento das reações químicas, dentre elas a Minimização da Geração de Entropia, na qual a 2ª lei da termodinâmica é incorporada na modelagem matemática do sistema reacional (Schon, 1996); (Sauar, 1996); (Sauar E., 1997); (Johannessen E., 2004); (Andresen, 2011); (Manzi J., 2008); (Manzi J., 2009); (Manzi *et al*, 2011); (Bispo, 2013). Sabendo-se que a auto degradação do produto de interesse pode estar ligada a taxa de geração de entropia, a análise da mesma juntamente com outras funções termodinâmicas é uma forma alternativa e conveniente para se estabelecer condições ótimas em processos industriais (Manzi J., 2008). Como exemplo prático, merece destaque o processo de extinção de vida útil em baterias automotivas. Neste processo a reversibilidade do sistema é comprometida pela entropia gerada após

sucessivos ciclos de carga e descarga do acumulador.

Sendo a geração de entropia num dado sistema um processo inevitável (Sorin, 1999), o objetivo no desenvolvimento da função de geração de entropia é alcançar o ponto operacional no qual, do ponto de vista termodinâmico, é possível afirmar que as reações e o sistema como um todo operam da maneira menos irreversível possível, ou mais próxima possível do estado reversível (Barros, 2013).

A validação da eficiência da metodologia de Minimização da Geração de Entropia (EGM) para um sistema reativo é confirmada através da análise de equivalência entre a taxa mínima de geração de entropia ($\dot{\sigma}$) e a taxa de conversão máxima. Bispo et al (2013) investigaram os efeitos das variáveis-chave e das restrições sob a condição de mínima geração de entropia. Os resultados das simulações indicaram que, do ponto de vista da reação química, a taxa máxima de conversão está associada à condição de mínima geração de entropia, uma vez que sua utilização conduz a choques mais efetivos das moléculas evitando-se assim a formação de subprodutos.

Algumas pesquisas, no entanto, já apontavam para a possibilidade da aplicação da metodologia de Minimização da Geração de Entropia para sistemas reacionais com a presença de soluções eletrolíticas. Como exemplo pode-se destacar o desenvolvimento da função da taxa de geração de entropia para um sistema de soluções eletrolíticas ácido-base (Barros, 2013). Neste sistema, uma reação de neutralização entre base forte e ácido forte ($\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) ocorre num reator CSTR, contudo, o ajuste à metodologia mostrou-se complexo devido a dinâmica reacional ultra-rápida característica desse tipo de sistema.

Estudos comprovam que a temperatura do eletrólito tem impacto significativo no desempenho de baterias. Baseado nisso, Ao Tang *et al* desenvolveram um modelo matemático baseado nos princípios de conservação de energia para prever o comportamento dinâmico da temperatura de baterias do tipo *Vanadium Redox Flow Battery* (VFB) sob diferentes condições de operação. Para condições de temperatura ambiente distintas, as simulações mostraram que o modelo foi capaz de prever a flutuação da temperatura da bateria para diferentes correntes durante os processos de carga e descarga. Como esperado, um aumento na intensidade da corrente bem como uma redução no fluxo de eletrólito, acarretam num aumento da temperatura da bateria e também do eletrólito.

Também em 2012, Ao Tang *et al* incorporaram os efeitos das reações de auto-descarga no modelo matemático de baterias VFB baseado em balanços de massa e energia com o objetivo de controlar a temperatura do eletrólito. O modelo mostrou-se capaz de prever o efeito térmico das reações de auto-descarga tanto para os ciclos de carga e descarga como também para os períodos em que bateria encontra-se em *stand-by*. Isto contribuiu na execução de novos projetos de otimização e fabricação de baterias nas mais diferentes áreas de sua utilidade.

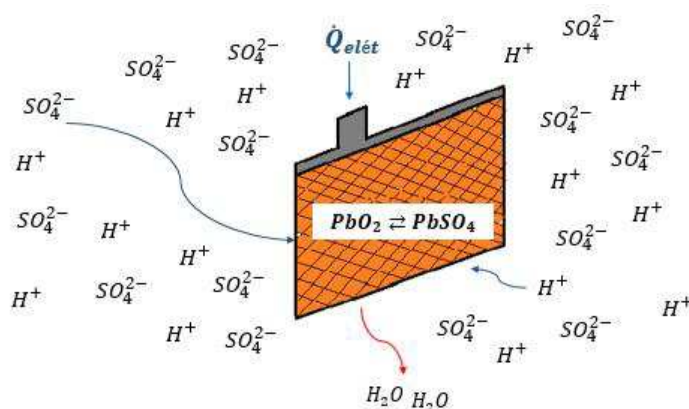
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLOGIA

Uma fonte de energia eletroquímica compreende dois eletrodos imersos numa solução de eletrólito, na qual uma diferença de potencial é gerada. As reações eletroquímicas ocorrem nas superfícies dos eletrodos e envolvem a transferência de elétrons. A diferença de potencial entre os eletrodos é a força eletromotriz do sistema. Quando conectados por um condutor com carregamento, a corrente elétrica gerada é utilizada sob a forma de trabalho pelos diferentes equipamentos constituintes do circuito. A energia química é então convertida em energia elétrica.

A metodologia aplicada neste trabalho utiliza a modelagem matemática dos balanços de massa, entalpia e entropia para reatores contínuos aplicados às reações de descarga no eletrodo negativo e positivo da bateria chumbo-ácido. Através das relações cinéticas das reações químicas envolvidas, assim como das relações termodinâmicas clássicas, como a relação de Gibbs-Helmholtz, torna-se possível a obtenção da taxa de geração de entropia em função da temperatura do sistema, e pela sua análise, pode-se adotar estratégias de otimização que venham a minimizá-la. Para fins de adequação à modelagem, as placas (ou eletrodos) foram consideradas reatores contínuos em relação às entradas de massa, energia e entropia no sistema.

Os balanços aplicados no presente trabalho foram desenvolvidos baseando-se no modelo matemático estudado por Ao Tang *et al* (2012) (Ao Tang J. B.-K., 2012). A energia perdida pelo sistema em estudo está relacionada ao calor gerado devido à resistência a passagem de corrente no eletrodo. A representação do sistema reativo em estudo, pode ser observado na Figura 2.

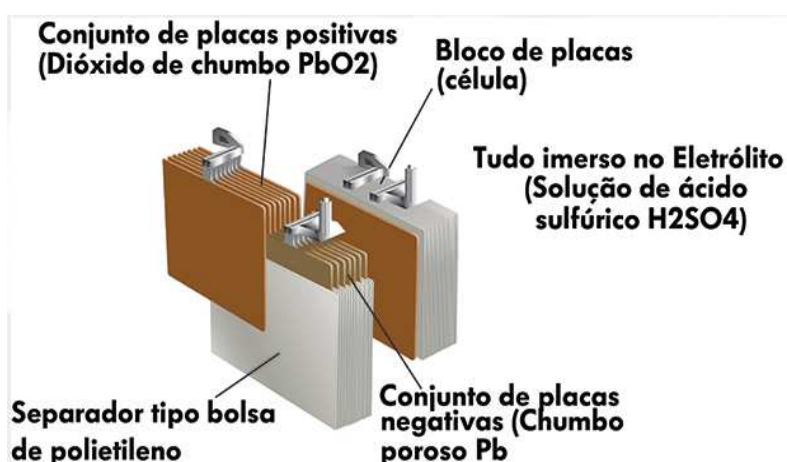
Figura 2 - Representação esquemática do sistema reativo no eletrodo positivo (Descarga).



Fonte: Próprio Autor

A típica bateria chumbo-ácido é composta por 6 células ligadas em série, cada célula possuindo 6 placas positivas e 5 placas negativas. As placas, por sua vez, encontram-se conectadas em paralelo e presas entre si por uma peça constituída majoritariamente por chumbo, denominada *strap*. A depender do processo de fabricação, as placas podem ser envolvidas por um envelope constituído basicamente por polietileno e fibra de vidro. A célula da bateria chumbo-ácido está ilustrada na Figura 3.

Figura 3 - Célula da bateria chumbo-ácido.



Fonte: Autor desconhecido.

4.1. Potencial do Eletrodo Negativo $Pb/PbSO_4$

Durante a carga e descarga da bateria, ocorre a seguinte reação no eletrodo negativo:



O potencial de equilíbrio deste eletrodo pode ser calculado utilizando-se a Equação de Nernst:

$$E_{Pb/PbSO_4} = E_{Pb/PbSO_4}^0 + (RT/nF) \ln k \quad (2)$$

Onde k é a constante de equilíbrio da reação eletroquímica. De acordo com a lei de ação das massas, a constante de equilíbrio é igual a razão das concentrações, ou mais precisamente das atividades, a , dos produtos oxidado e reduzido da reação:

$$k = a_{PbSO_4} / a_{Pb} \cdot a_{SO_4^{2-}} \quad (3)$$

As atividades das fases sólidas (a_{PbSO_4} , a_{Pb}) são normalmente consideradas iguais a 1. A temperatura adotada é de 298 K, R é a constante universal dos gases cujo valor é $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Desse modo, o último termo da equação (2) é calculado da seguinte forma:

$$2,303 \cdot RT/nF = 8,314 \times 298 \times 2,303 / (n \times 96500) = 0,059/n \quad (4)$$

O termo $E_{Pb/PbSO_4}^0$ representa o potencial padrão do eletrodo $Pb/PbSO_4$ e de acordo com os princípios da termodinâmica eletroquímica, o potencial padrão dos eletrodos corresponde a um aumento na Energia livre de Gibbs ($\Delta G^0 \text{ cal}$), é calculado de acordo com a equação abaixo:

$$E_{Pb/PbSO_4}^0 = \Delta G^0 / nF \quad (5)$$

O sinal de ΔG^0 é determinado por convenção. É negativo quando ocorre um processo de redução no eletrodo.

Os dados para os cálculos de ΔG^0 são padronizados e estão sumarizados na Tabela 1 como segue.

Tabela 1 - Dados termodinâmicos dos componentes do sistema reativo chumbo-ácido.

Compound	ΔG^0		ΔH^0		ΔS^0	
	kcal mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹
Pb (crystal)	0.0	0.0	0.0	0.0	15.51	64.91
Pb ²⁺ (aq.)	-5.73	-23.98	0.3	1.26	4.587	19.20
Pb ⁴⁺ (aq.)	-72.3	-302.57	-	-	-	-
PbO (red)	-45.25	-189.37	-52.4	-219.29	16.2	67.80
PbO (yellow)	-45.05	-188.53	-52.07	-217.91	16.6	69.47
HPbO ₂ ⁻ (aq.)	-81.0	-338.98	-	-	-	-
Pb(OH) ₂	-100.6	-421.01	-123	-514.76	21	87.89
α-PbO ₂	-51.94	-217.37	-63.32	-264.99	-	-
β-PbO ₂	-52.34	-219.04	-66.12	-276.71	18.3	76.58
Pb ₃ O ₄	-147.6	-617.71	-175.6	-734.89	50.5	211.34
PbSO ₄	-193.89	-811.43	-219.5	-918.61	35.2	147.31
PbSO ₄ ·PbO	-243.20	-1017.79	-	-	-	-
3PbO·PbSO ₄ ·H ₂ O	-397.30	-1662.7	-	-	-	-
5PbO·2H ₂ O	-336.35	-1407.62	-	-	-	-
Pb ₂ O ₃	-98.42	-411.89	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻ (aq.)	-177.34	-742.17	-216.9	-907.73	4.1	17.16
HSO ₄ ⁻ (aq.)	-179.94	-753.05	-211.7	-885.96	30.32	126.89
H ₂ SO ₄	-177.34	-742.17	-216.9	-907.73	4.1	17.16
H ₂ O	-56.69	-237.25	-68.317	-285.91	16.72	69.97
H ⁺ (aq.)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₂ (gas)	0.0	0.0	0.0	0.0	31.21	130.61

Fonte: Pavlov (2011).

Assim,

$$E_{Pb/PbSO_4}^0 = \left[-\Delta G_{PbSO_4}^0 - \left(\Delta G_{SO_4^{2-}}^0 + \Delta G_{Pb}^0 \right) \right] / nF \quad (6)$$

Substituindo os valores encontrados na Tabela 1, a equação anterior se torna:

$$E_{Pb/PbSO_4}^0 = 4,185 \cdot (-193,89 + 177,34) \cdot 1000 / 2 \cdot 96500 = -0,358 \text{ V} \quad (7)$$

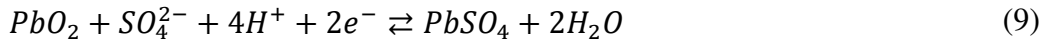
Onde, 4,185 é o fator de conversão de calorias para Joules, multiplicado por 1000 kJ. Portanto, sabendo-se que 2 elétrons participam da reação, o potencial do eletrodo $Pb/PbSO_4$ pode ser calculado da seguinte forma:

$$E_{Pb/PbSO_4} = -0,358 - 0,029 \cdot \log(a_{SO_4^{2-}}) \text{ Volts} \quad (8)$$

Observa-se que um aumento na concentração de íons SO_4^{2-} na solução de eletrólito, leva a um aumento no potencial de equilíbrio do eletrodo $Pb/PbSO_4$ na direção negativa. Assumindo as concentrações de SO_4^{2-} como constantes, o potencial do eletrodo não depende do pH da solução, mas somente da temperatura.

4.2 Potencial do Eletrodo Positivo $PbO_2/PbSO_4$

A reação eletroquímica que ocorre no eletrodo positivo durante a carga e descarga é:



O potencial de equilíbrio é calculado pela equação abaixo:

$$E_{PbO_2/PbSO_4} = E^0_{PbO_2/PbSO_4} + (RT/2F) \cdot \ln \left(\frac{a_{PbSO_4} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{PbO_2} \cdot a_{SO_4^{2-}} \cdot a_{H^+}^4} \right) \quad (10)$$

As atividades das fases sólidas (a_{PbO_2} , a_{PbSO_4}) são iguais a 1. O termo de a_{H^+} pode ser expresso em unidades de pH, enquanto que o termo $E^0_{PbO_2/PbSO_4}$ pode ser calculado de forma similar a $E^0_{Pb/PbSO_4}$, como segue:

$$E^0_{PbO_2/PbSO_4} = \frac{-\Delta G^0_{PbO_2} - \Delta G^0_{SO_4^{2-}} - 4\Delta G^0_{H^+} + \Delta G^0_{PbSO_4} + 2\Delta G^0_{H_2O}}{2.96500} \quad (11)$$

Resultando-se em, $E^0_{PbO_2/PbSO_4} = 1,683 \text{ V}$. Dessa forma, o potencial do eletrodo $E_{PbO_2/PbSO_4}$ é dado pela seguinte expressão:

$$E_{PbO_2/PbSO_4} = 1,683 + 0,118 \cdot \text{pH} + 0,059 \cdot \log(a_{H_2O}) - 0,029 \cdot \log(a_{SO_4^{2-}}) \quad (12)$$

O valor de $E^0_{PbO_2/PbSO_4}$ depende da cristalização do PbO_2 formado no material ativo. A equação (12) demonstra que $E_{PbO_2/PbSO_4}$ depende fortemente do pH da solução. Assim, pode-se afirmar que com o aumento do pH, o potencial varia na proporção $0,118 \text{ Volt/pH}$. Além disso, é importante enfatizar que o potencial $E_{PbO_2/PbSO_4}$ é menos afetado pela concentração dos íons SO_4^{2-} em relação ao potencial do eletrodo negativo.

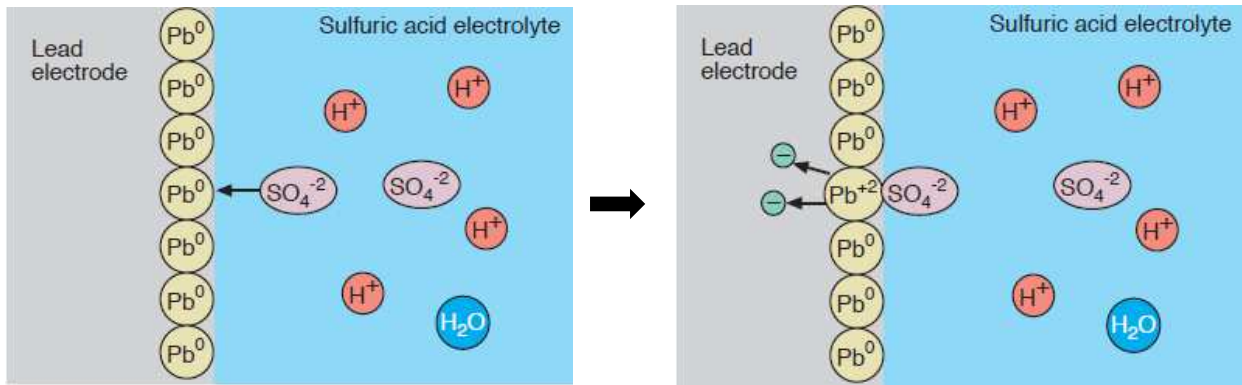
4.3 O Sistema

O presente trabalho limita-se a investigar o comportamento da taxa de entropia gerada pelo sistema definido pela a interface eletrólito-placa, tanto para o eletrodo positivo (placa positiva) quanto para o eletrodo negativo (placa negativa), como

mostrado Figura 4 e Figura 5. As reações em cada meia-célula estão descritas abaixo, nas quais a ordem direta representa a descarga e a ordem inversa a carga da bateria.

- Meia-célula Negativa: $Pb^0 + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4 + 2e^-$

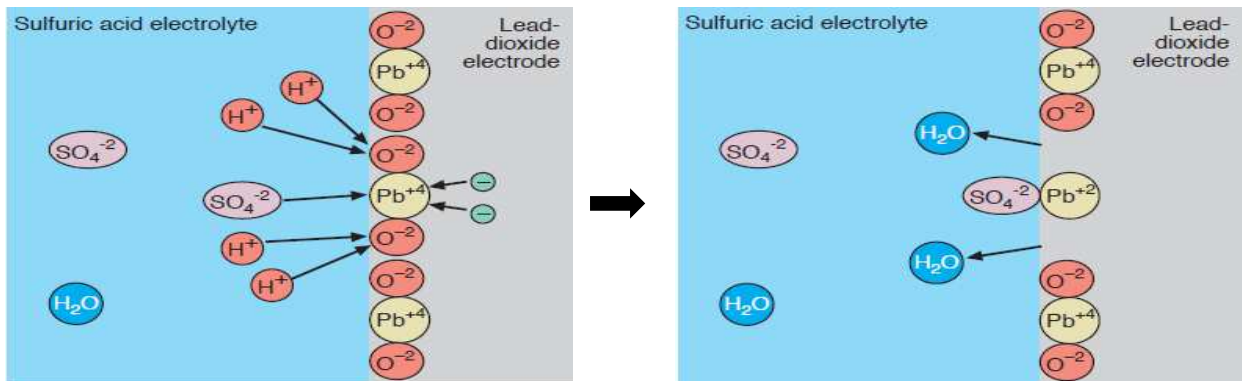
Figura 4 - Interface eletrólito-placa e suas reações, eletrodo negativo.



Fonte: Lead-acid batteries Lecture, ECEN 4517/5517.

- Meia-célula Positiva: $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$

Figura 5 - Interface eletrólito-placa e suas reações, eletrodo positivo.



Fonte: Lead-acid batteries Lecture, ECEN 4517/5517

4.4 Modelagem Matemática

Para simulação do processo de descarga da bateria, o modelo de bateria com capacidade igual a 50 Ah foi escolhido, conforme exemplo demonstrado por (Pavlov,

2011). O regime de descarga proposto foi o C20 conforme consta no t3pico A.2 do Anexo deste documento.

4.4.1. Balanços I3nicos e de Massa

Os balanços i3nicos s3o desenvolvidos com base nas equa33es de conserva33o de massa. De maneira geral tem-se que:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{ac3mulo} \\ \text{do componente } j \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Fluxo de} \\ \text{Entrada do} \\ \text{componente } j \\ \text{para o sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Fluxo de} \\ \text{sa3da do} \\ \text{componente } j \\ \text{do sistema} \end{array} \right] \pm [\text{Gera33o/Consumo}]$$

Matematicamente,

$$\frac{dN_j}{dt} = F_j^{in} - F_j^{out} \pm G_j \quad (13)$$

As equa33es resultantes dos balanços i3nicos e de massa aplicados 3s esp3cies qu3micas envolvidas nas rea33es de descarga em cada eletrodo da bateria chumbo-3cido est3o apresentados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Balanços de massa por componente das esp3cies qu3micas envolvidas no sistema reativo.

Balanço i3nico e de massa (Descarga)	
<p>Eletrodo Negativo: $Pb^0 + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$</p> <p><u>$Pb^0$:</u></p> $\frac{d}{dt}(C_{Pb^0} \cdot V) = \frac{d}{dt}(n_{Pb^0}) = -r_{(-)}V$ <p><u>SO_4^{2-}:</u></p>	<p>Eletrodo Positivo: $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$</p> <p><u>$PbO_2$:</u></p> $\frac{d}{dt}(C_{PbO_2} \cdot V) = \frac{d}{dt}(n_{PbO_2}) = -r_{(+)}V$ <p><u>SO_4^{2-}:</u></p>

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(C_{SO_4^{2-}} \cdot V) &= \frac{d}{dt}(n_{SO_4^{2-}}) \\ &= v_{SO_4^{2-}}^{(-)in} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{(-)in} \\ &\quad - v_{SO_4^{2-}}^{(-)out} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{(-)out} \\ &\quad - r_{(-)}V\end{aligned}$$

PbSO₄:

$$\frac{d}{dt}(C_{PbSO_4} \cdot V) = \frac{d}{dt}(n_{PbSO_4}) = r_{(-)}V$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(C_{SO_4^{2-}} \cdot V) &= \frac{d}{dt}(n_{SO_4^{2-}}) \\ &= v_{SO_4^{2-}}^{(+in)} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{(+in)} \\ &\quad - v_{SO_4^{2-}}^{(+out)} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{(+out)} - r_{(+)}V\end{aligned}$$

H⁺:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(C_{H^+} \cdot V) &= \frac{d}{dt}(n_{H^+}) \\ &= v_{H^+}^{(+in)} \cdot C_{H^+}^{(+in)} \\ &\quad - v_{H^+}^{(+out)} \cdot C_{H^+}^{(+out)} - r_{(+)}V\end{aligned}$$

PbSO₄:

$$\frac{d}{dt}(C_{PbSO_4} \cdot V) = \frac{d}{dt}(n_{PbSO_4}) = r_{(+)}V$$

H₂O:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(C_{H_2O} \cdot V) &= \frac{d}{dt}(n_{H_2O}) \\ &= -v_{H_2O}^{(+out)} \cdot C_{H_2O}^{(+out)} + r_{(+)}V\end{aligned}$$

O número de moles, a vazão volumétrica, as concentrações e o volume do sistema são representados, respectivamente por n , v , V e C . Os subscritos utilizados explicitam os respectivos componentes e os sub-índices (-) e (+) estão relacionados ao eletrodo negativo e positivo respectivamente. Os cálculos das quantidades envolvidas nos balanços estão demonstrados no Anexo deste trabalho.

A velocidade de reação r_j foi considerada de 1ª ordem e seu cálculo é dado por:

$$r_j = k \cdot C_j \tag{14}$$

A constante cinética k é dada pela lei de Arrhenius.

$$k = k_j \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad (15)$$

O termo de energia de ativação E_A da reação, no entanto, não apresenta valores explícitos na literatura. Para tal, assume-se o valor de $\Delta G_{reação}$, uma vez que, tal energia está associada ao grau de espontaneidade e por isso, é considerado a força propulsora (*driving-force*) das reações químicas. Portanto a equação (15) torna-se:

$$k = k_j \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_{reação}}{RT}\right)} \quad (16)$$

Transferindo-se n moles de elétrons (ou n equivalentes) em um potencial E , a variação de energia livre é trabalho realizado é dada por:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_j \quad (17)$$

onde E_j representa o potencial em cada eletrodo.

4.4.2. Balanço de energia

Sabe-se que a Energia Total de um sistema é dada por:

$$E_{total} = U + E_p + E_K \quad (18)$$

onde U = energia interna, o termo de E_p representa a energia potencial, enquanto que E_K diz respeito à energia cinética do sistema. Como o sistema reativo não se movimenta em relação ao solo (referencial), então pode-se considerar $E_K = 0$. Logo $E_{total} = U + E_p$.

Por definição $E_p = F_{res} \cdot h_A$, sendo F a força resultante e h_A a altura do sistema em relação ao solo. Analogamente, a pressão por parte da massa ativa do sistema é dada por $P = F_{res}/A \rightarrow F_{res} = P \cdot A$, assim substituindo F_{res} na equação da energia potencial tem-se:

$$E_p = P \cdot A \cdot h_A = P \cdot V \quad (19)$$

Logo, a equação (18) se transforma em:

$$E_{total} = U + E_P = U + PV = H \quad (20)$$

Partindo-se da 1ª lei da termodinâmica tem-se:

$$dU = \delta Q - P \cdot dV \quad (21)$$

Integrando a equação anterior, a seguinte expressão pode ser obtida:

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_1^2 \delta Q - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \rightarrow U_2 - U_1 = Q_1^2 - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \quad (22)$$

Agora calculando $\int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$ para $P = cte$,

$$U_2 - U_1 = Q_1^2 - P_2V_2 + P_1V_1 \rightarrow Q_1^2 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) \quad (23)$$

onde, por sua vez, sabe-se que a entalpia é dada por $H = U + PV$.

Portanto, pode-se afirmar que, com o sistema operando sob pressão constante, o calor (Q) é igual a variação de entalpia (ΔH), logo:

$$Q_1^2 = H_2 - H_1 = (\Delta H)_{p=cte} \quad (24)$$

Dessa forma, considerando a pressão constante, pode-se escrever o balanço de energia em função das entalpias dos componentes. No caso do sistema em estudo, a entalpia é função apenas da temperatura e do nº de moles dos componentes envolvidos, sendo assim:

$$H = H(T, n_i, n_j, n_k \dots) \quad (25)$$

Assim, considerando o ELETRODO NEGATIVO (Pb) têm-se que:

$$H = H(T, n_{Pb}, n_{SO_4^{2-}}, n_{PbSO_4}) \quad (26)$$

Aplicando-se o conceito de diferenciação total, obtém-se:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_{Pb}} \frac{dn_{Pb}}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_{SO_4^{2-}}} \frac{dn_{SO_4^{2-}}}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_{PbSO_4}} \frac{dn_{PbSO_4}}{dt} \quad (27)$$

Sendo, $H = U + PV \rightarrow dH = dU + d(PV) \rightarrow dH = dU + PdV + VdP$. Como o sistema está operando sob pressão constante, então pela 1ª Lei da Termodinâmica, tem-se: $dH = dU + PdV = Q = CdT$. Assim, $dH = C_P dT \rightarrow \frac{dH}{dT} = C_P$.

Do conceito de propriedade parcial molar tem-se: $\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$, logo os termos $\frac{\partial H}{\partial n_j}$ representam a entalpia parcial molar dos componentes na mistura reacional. Os termos $\frac{\partial n_j}{dt}$ representam os respectivos balanços de massa dos componentes envolvidos.

Substituindo os termos na equação (27) tem-se que:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= C_P \frac{dT}{dt} + \tilde{h}_{Pb}^{(-)} (-r_{(-)} V) \\ &+ \tilde{h}_{SO_4^{2-}}^{(-)} \left(v_{SO_4^{2-}}^{(-)in} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{(-)in} - v_{SO_4^{2-}}^{(-)out} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{(-)out} - r_{(-)} V \right) + \tilde{h}_{PbSO_4}^{(-)} (+r_{(-)} V) \end{aligned} \quad (28)$$

Por outro lado, o balanço de energia do sistema ainda pode ser expresso por:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= v_{SO_4^{2-}}^{(-)in} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{(-)in} \cdot \bar{h}_{SO_4^{2-}}^{(-)in} \\ &- \left(v_{SO_4^{2-}}^{(-)out} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{(-)out} \cdot \bar{h}_{SO_4^{2-}}^{(-)out} + v_{H^+}^{(-)out} \cdot C_{H^+}^{(-)out} \cdot \bar{h}_{H^+}^{(-)out} \right) - \dot{Q} \end{aligned} \quad (29)$$

onde $\dot{Q} = R_{Pb} * i^2 * T$, que corresponde a energia perdida pelo sistema por *Efeito Joule* devido à resistência à passagem de corrente elétrica.

Por definição, $\frac{dH}{dt} = C_P dT \rightarrow \int_{H^0}^H dh = C_P \int_{T_0}^T dT \rightarrow H - H^0 = C_P(T - T_0) \rightarrow$

$H^0 = H - C_P(T - T_0) \rightarrow H^0 = H + C_P(T_0 - T)$. Portanto,

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & v_{SO_4^{2-}}^{(-)in} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{(-)in} \cdot \left(\tilde{h}_{SO_4^{2-}}^{(-)out} + C_{P_{SO_4^{2-}}} \left(T_{SO_4^{2-}}^{(-)in} - T_{SO_4^{2-}}^{(-)out} \right) \right) \\ & - \left(v_{SO_4^{2-}}^{(-)out} \cdot C_{SO_4^{2-}}^{(-)out} \cdot \tilde{h}_{SO_4^{2-}}^{(-)out} \right) - \dot{Q} \end{aligned} \quad (30)$$

Igualando a equação (28) com a equação (30) e fazendo-se as devidas simplificações é possível obter-se uma expressão capaz de descrever o comportamento dinâmico da temperatura do sistema.

Para o balanço de energia do eletrodo positivo, foi utilizado a mesma metodologia de modelagem que aquela utilizada para o eletrodo negativo. As equações resultantes dos balanços de energia no eletrodo negativo e positivo estão representadas, respectivamente, nas equações a seguir:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} = & \frac{1}{\rho \cdot V \cdot c_p} \cdot \left(v_{SO_4^{2-}}^{(-)in} \cdot \left(T_{SO_4^{2-}}^{(-)in} - T_{SO_4^{2-}}^{(-)out} \right) \cdot \left(C_{SO_4^{2-}}^{(-)in} \cdot C_{P_{SO_4^{2-}}} \right) \right) \\ & + \left(-\Delta H_{(-)} \cdot r_{(-)} \cdot V - \dot{Q} \right) \end{aligned} \quad (31.1)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho \cdot V \cdot c_p} \left[\left(T^{in} - T^{out} \right) \cdot \sum \left(\dot{m}_i^{(+)in} C_{P_i} \right) + \left(-\Delta H \right) \cdot \left(r_{(+)} V \right) + \dot{Q} \right] \quad (31.2)$$

4.4.3. Balanços de Entropia

Assim como a entalpia, a entropia do sistema é função apenas do n° de moles dos componentes envolvidos e da temperatura. Matematicamente tem-se:

$$S = S(T, n_A, n_B, n_C, \dots, etc) \quad (32)$$

Utilizando o conceito de diferenciação total, tem-se que:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_A} \frac{dn_A}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_B} \frac{dn_B}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_C} \frac{dn_C}{dt} + \dots \quad (33)$$

O termo $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{\rho \cdot V \cdot c_P}{T}$, $\frac{dT}{dt}$ é oriundo do balanço de energia e $\left(\frac{dN_j}{dt}\right)$ dos balanços iônico e de massa. Feitas as devidas substituições, a equação (33) será então igualada ao balanço de entropia do sistema, que pode ser representado pela equação (34) abaixo.

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} + v^{in} C^{in} S_{(T^{in})}^{in} - v^{out} C^{out} S_{(T^{out})}^{out} + \dot{\sigma} \quad (34)$$

Rearranjando a equação resultante, obtém-se um modelo que descreve a taxa de produção de entropia do sistema, como representado nas expressões abaixo. Os balanços de entropia para a descarga nos eletrodos negativo e positivo são dados, respectivamente, pelas equações abaixo:

$$\begin{aligned} \sigma_{(-)} = \dot{m}_{SO_4^{2-}}^{(-)in} \cdot C_{P_{SO_4^{2-}}} \cdot \left[\frac{(T_{SO_4^{2-}}^{(-)in} - T_{SO_4^{2-}}^{(-)out})}{T^{out}} - \ln \left(\frac{T_{SO_4^{2-}}^{(-)in}}{T_{SO_4^{2-}}^{(-)out}} \right) \right] \\ + \left(-\frac{\Delta \tilde{G}_{(-)}}{T^{out}} \right) r_{(-)} \cdot V \end{aligned} \quad (35.1)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{(+)} = \sum (\dot{m}_i^{(+in)} C_{P_i}) \cdot \left[\frac{(T^{in} - T^{out})}{T} - \ln \left(\frac{T^{in}}{T^{out}} \right) \right] \\ + \left(-\frac{\Delta \tilde{G}_{(+)}}{T} \right) r_{(+)} \cdot V \end{aligned} \quad (35.2)$$

Onde $\Delta G_i/T^{out}$ representa a força motriz do sistema reativo em análise, podendo ser calculada através da relação clássica de Gibbs-Helmholtz, dada por:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_i/T)}{\partial T} \right) = -\frac{\Delta H_i}{T} \quad (36)$$

As equações (35.1) e (35.2) expressam o comportamento da taxa de produção de entropia no sistema analisado, para o eletrodo negativo e positivo, respectivamente. O primeiro termo do lado direito destas equações representa a produção de entropia

associada aos fluxos energéticos do sistema de descarga da bateria. Enquanto o último termo diz respeito à produção de entropia relacionada às reações químicas ocorridas no sistema em cada eletrodo analisado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

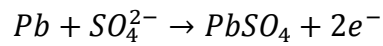
Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das simulações referentes as análises dos balanços de massa, energia e entropia aplicadas às reações de descarga nos eletrodos positivo e negativo da bateria chumbo-ácido. Os dados utilizados nas simulações estão sumarizados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Parâmetros e Condições Operacionais para a descarga nos eletrodos negativo e positivo da bateria chumbo-ácido.

Variável/Parâmetros	Eletrodo Negativo	Eletrodo Positivo
$F_{SO_4^{2-}}^{in}$	$1,694 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$	$1,639 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$
$F_{H^+}^{in}$	-	$3,387 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$
$\tau_{SO_4^{2-}}$	$1,52 \times 10^5 \text{ s}$	$1,699 \times 10^5 \text{ s}$
τ_{H^+}	-	$8,219 \times 10^4 \text{ s}$
τ_{H_2O}	-	$3,578 \times 10^5 \text{ s}$
C_{Pb}^{in}	$7245,379449 \text{ mol}/\text{m}^3$	-
$C_{PbO_2}^{in}$	-	$5584,897856 \text{ mol}/\text{m}^3$
$C_{H_2SO_4}^{in}$	$4966,3 \text{ mol}/\text{m}^3$	$4966,3 \text{ mol}/\text{m}^3$
$Vol_{(-)}$	$0,025752 \times 10^{-3} \text{ m}^3$	$0,025752 \times 10^{-3}$
$Vol_{(+)}$	$0,02784 \times 10^{-3} \text{ m}^3$	$0,02784 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
T^{in}	298 K	298 K
C_{pPb}	$41327,86 \text{ J}/\text{mol.K}$	$41327,86 \text{ J}/\text{mol.K}$
C_{pPbO_2}		
$C_{pSO_4^{2-}}$	$276000 \text{ J}/\text{mol.K}$	$276000 \text{ J}/\text{mol.K}$
C_{pH^+}	$0 \text{ J}/\text{mol.K}$	$0 \text{ J}/\text{mol.K}$
C_{pPbSO_4}	$103108,06 \text{ J}/\text{mol.K}$	$103108,06 \text{ J}/\text{mol.K}$
C_{pH_2O}	$75375 \text{ J}/\text{mol.K}$	$75375 \text{ J}/\text{mol.K}$
$k_{O(-)}$ (A. A. Shah, 2010)	$2,1 \times 10^{-7} \text{ m/s}$	-
$k_{O(+)}$ (A. A. Shah, 2010)	-	$2,5 \times 10^{-7} \text{ m/s}$
R	$8,314 \text{ J}/\text{mol.K}$	$8,314 \text{ J}/\text{mol.K}$
Res_{Pb}	$6,695 \times 10^{-3} \text{ Ohm}$	$6,695 \times 10^{-3} \text{ Ohm}$
<i>Faraday</i>	96500 C	96500 C
$\Delta H_{(-)}$	-10880 J	-
$\Delta H_{(+)}$	-	-88305 J
$\Delta G_{(-)}$	-69094 J	-
$\Delta G_{(+)}$	-	-324819 J

5.1. Análise do comportamento dinâmico das espécies químicas constituintes do sistema chumbo-ácido

Nas Figuras 6 e 7, a seguir, encontram-se representados o comportamento dinâmico da concentração dos componentes que constituem o sistema reativo chumbo-ácido durante a descarga da bateria ao longo de 72000 s (20h). As reações envolvidas para o eletrodo negativo e positivo são, respectivamente,



e

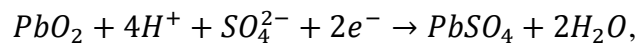


Figura 6 - Variação das Concentrações dos componentes ao longo do processo de descarga da placa negativa.

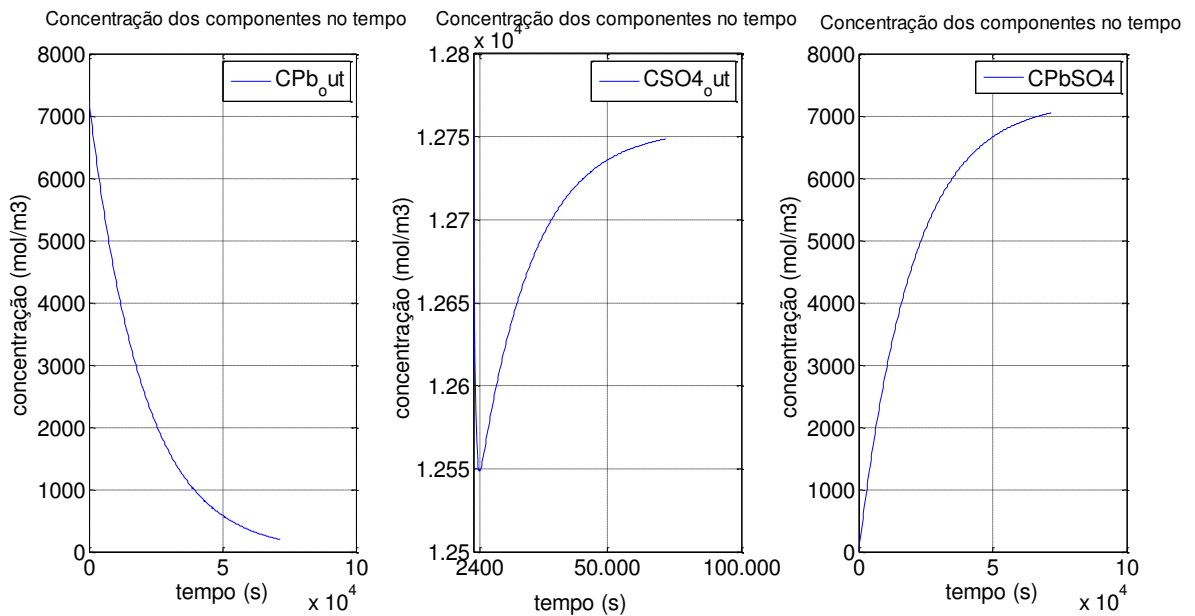
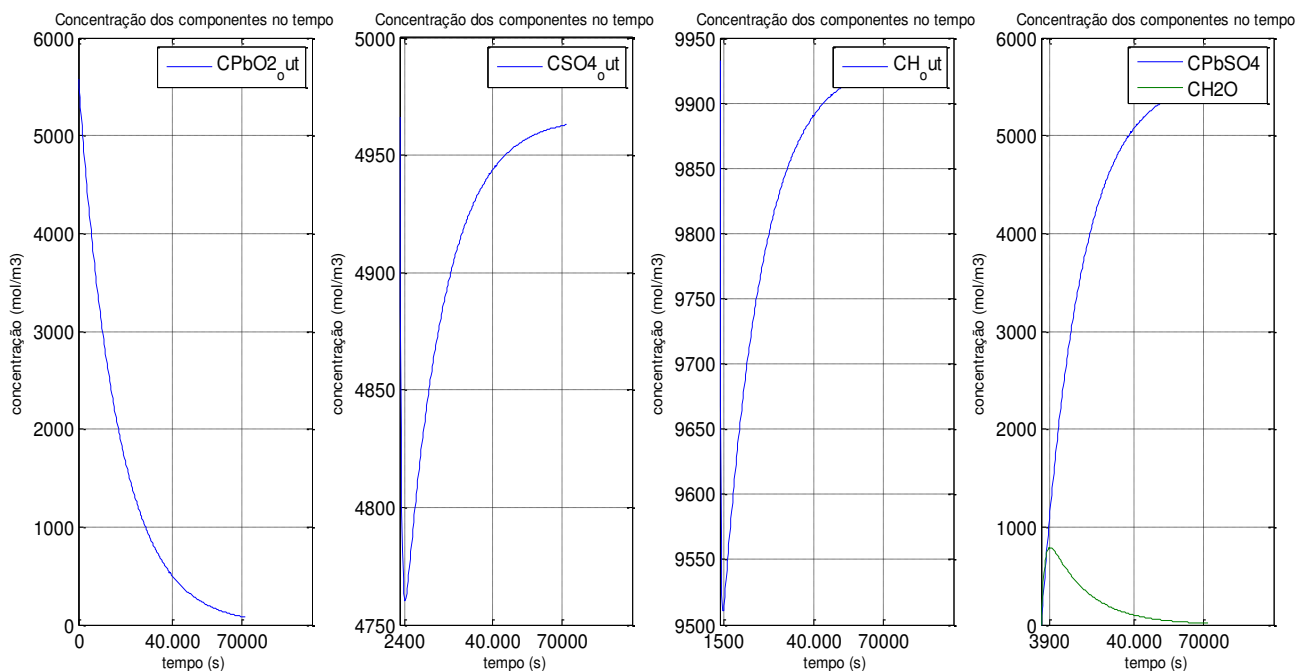


Figura 7 - Variação das Concentrações dos componentes ao longo do processo de descarga da placa positiva.



Pode-se observar que há similaridade nas curvas apresentadas para os reagentes e também para os produtos. Neste sentido, é possível dividi-las em 2 etapas. A primeira corresponde ao intervalo de tempo em que a taxa de reação supera a vazão de saída dos componentes. Isto corresponde aos primeiros 2400 s para o SO_4^{2-} e os primeiros 1500 s para o H^+ (reagentes iônicos do sistema), no qual um decaimento acentuado das concentrações é verificado. O mesmo entendimento é aplicado à curva de concentração para a água produzida na reação de descarga do eletrodo positivo, em que há um aumento acentuado da concentração até os primeiros 3900s. A segunda etapa tem início quando a taxa de reação se iguala a vazão de saída e esta estende-se até o fim da reação, onde todo o material ativo da placa é consumido. Para os reagentes SO_4^{2-} e H^+ , as concentrações destes componentes passam a aumentar na superfície e interstícios da placa voltando ao valor de origem em 72000s (20h), indicando que todo o material ativo disponível da placa foi consumido. Para a água (produto), a curva de concentração atinge seu valor máximo em 3900 s e a medida que vai saindo da placa a concentração passa a diminuir.

Por sua vez, a concentração do material ativo das placas decresce exponencialmente em ambos os eletrodos na medida em que transformam-se em $PbSO_4$, caracterizando a reação de dupla-sulfatação (Pavlov, 2011).

As curvas para o Potencial de Redução/Oxidação e para a Energia livre de Gibbs no eletrodo negativo e positivo estão representadas, respectivamente, na Figura 8 e Figura 9 a seguir.

Figura 8 - Curvas do Potencial e da Energia livre de Gibbs em ao longo da descarga no eletrodo negativo.

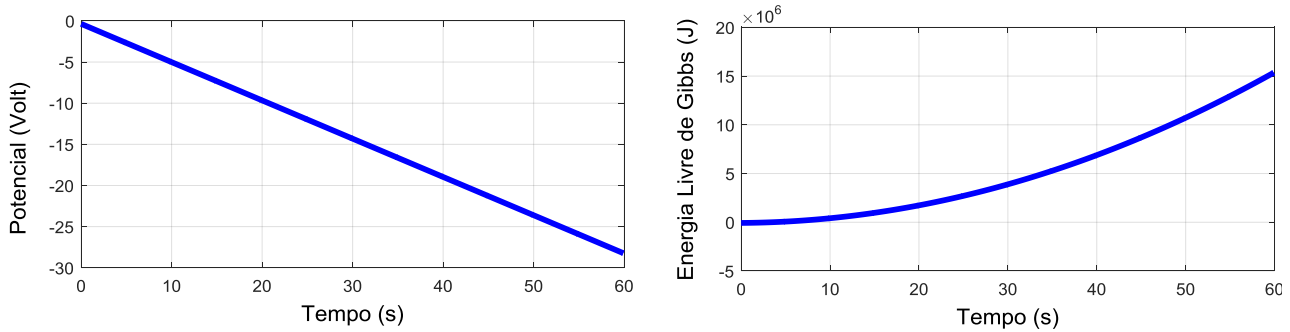
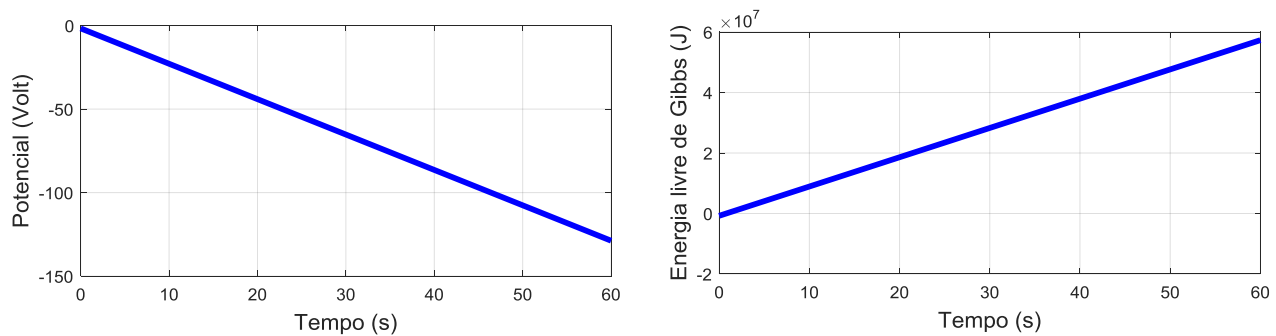


Figura 9 - Curvas do Potencial e da Energia livre de Gibbs em ao longo da descarga no eletrodo positivo.



Através de uma análise das figuras acima, pode-se verificar uma queda linear do potencial em ambos os eletrodos indicando uma diminuição na capacidade de oxidação no eletrodo negativo e de redução no eletrodo positivo na medida em que o material ativo das placas é consumido. Já se tratando da energia livre de Gibbs, observa-se um aumento considerável, em ambos os eletrodos, tornando-se cada vez mais positiva. Este fato se configura como indicativo de uma forte diminuição na espontaneidade das reações eletroquímicas.

5.2. Análise do comportamento dinâmico da temperatura do sistema

A Figura 10 e a Figura 11 a seguir apresentam o comportamento dinâmico da temperatura do sistema em função do tempo de descarga nos eletrodos negativo e positivo, respectivamente.

Figura 10 - Comportamento dinâmico da temperatura em função do tempo durante a descarga no eletrodo negativo.

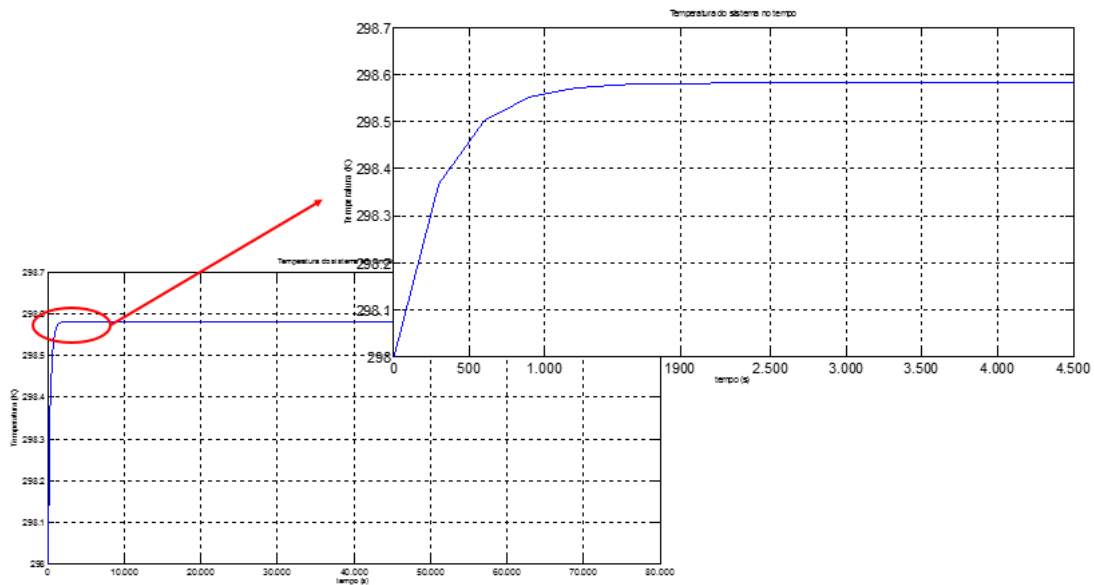
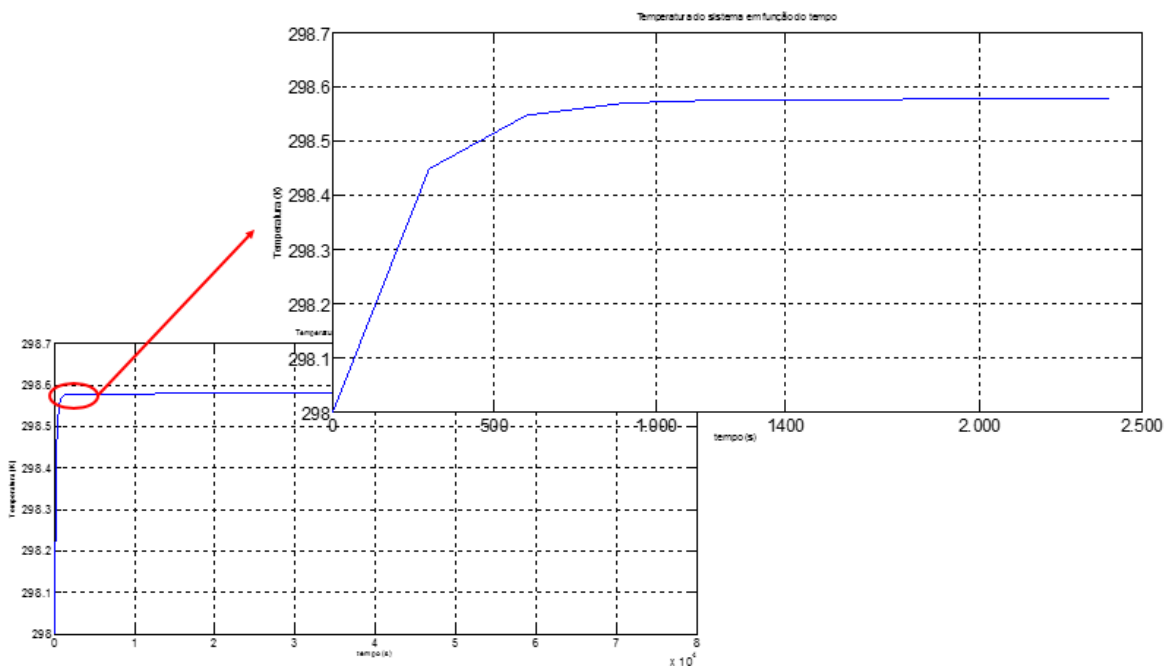


Figura 11 - Comportamento dinâmico da temperatura em função do tempo durante a descarga no eletrodo positivo.



Em ambos os eletrodos se observa que a temperatura se comporta de maneira análoga. Nos primeiros 2000s há um aumento exponencial na temperatura da placa e então ela estabiliza-se até o fim do processo. O grau de elevação da temperatura tanto no eletrodo negativo quanto no eletrodo positivo é relativamente pequeno e de mesma magnitude. Ao longo da descarga, devido as reações exotérmicas de sulfatação, de oxidação do chumbo (Pavlov, 2011) e ao calor gerado por efeito joule durante a passagem de corrente nas placas, a temperatura passa de 298 K para 298,6 K, aproximadamente. Vale salientar que esta elevação de temperatura ocorre somente pela utilização do material ativo contido em apenas uma placa negativa e uma placa positiva, que é o sistema de análise definido neste trabalho. Uma vez sendo estendido o estudo para a quantidade de material presente num elemento 2V constituinte da bateria provavelmente o grau de elevação da temperatura que será observado seja maior.

5.3. Análise da taxa de produção de entropia do sistema

A Figura 12 e a Figura 13 apresentam o comportamento da taxa de produção de entropia para o eletrodo negativo e para o eletrodo positivo respectivamente. As simulações mostraram que a curva para taxa de produção de entropia em ambos os eletrodos apresenta comportamento paraboloide. A faixa de temperatura utilizada para a análise variou desde 253K (-20°C) até 333K (60°C) com o intuito de simular a maioria das condições de operação de temperatura as quais a bateria pode ser submetida ao redor do globo terrestre.

Figura 12 - Comportamento da Taxa de Produção de Entropia para a descarga da placa negativa.

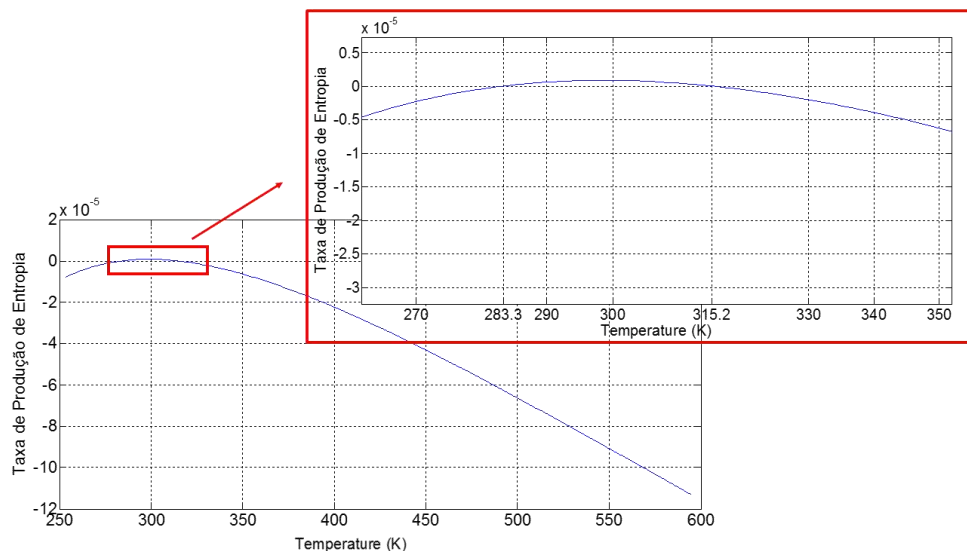
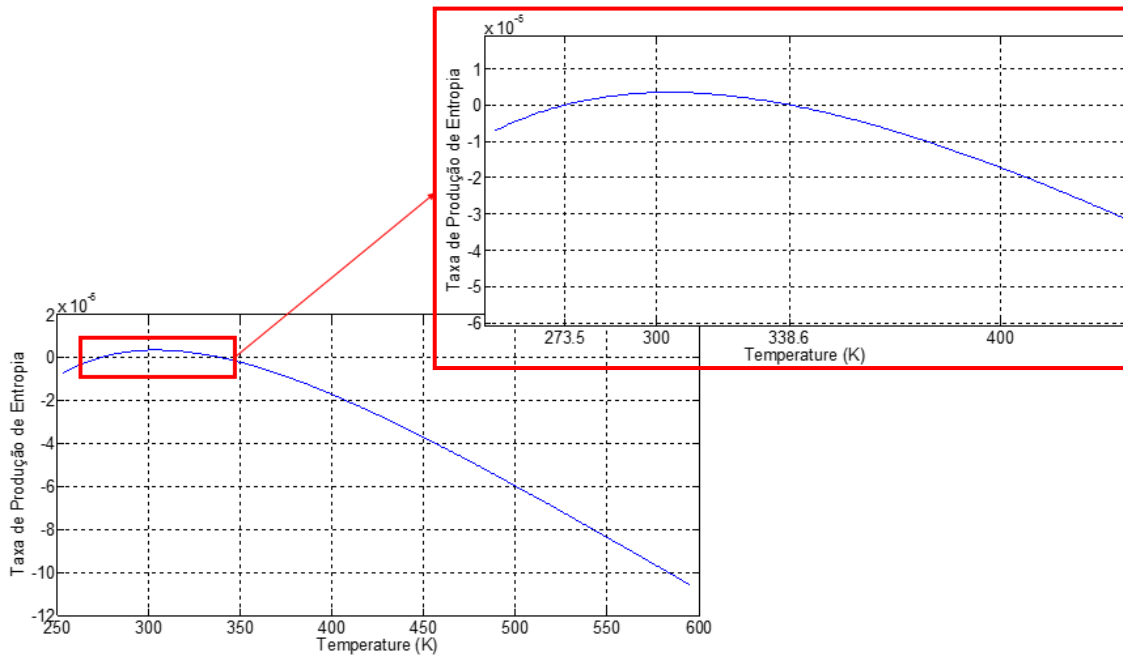


Figura 13 - Comportamento da Taxa de Produção de Entropia para a descarga da placa positiva.



Graficamente pode-se verificar que, tanto para a curva da placa negativa quanto para a curva da placa positiva, a análise entrópica do sistema revela dois pontos operacionais nos quais a taxa de produção de entropia é igual a zero. Para a placa negativa esses pontos correspondem às temperaturas de 283,8K e 315,2 K. Termodinamicamente, essas temperaturas representam os pontos nos quais o sistema (placa negativa) é capaz de operar com a mínima taxa de entropia sendo produzida durante o processo de descarga.

Para a placa positiva essa avaliação é realizada de maneira análoga, onde as temperaturas nas quais a taxa de produção de entropia é nula são 273,15K e 338,6K. Porém, com base na restrição operacional estabelecida anteriormente - onde a temperatura máxima de operação seria de 333K (60°C) - então a temperatura $T = 338,6K$ não pode ser considerada um ponto operacional ótimo para o sistema analisado. Uma vez que para temperaturas acima dessa restrição ocorre a degradação dos constituintes orgânicos utilizados na fabricação das placas, podendo ocasionar perdas de capacidade e redução da vida útil das baterias (Pavlov, 2011).

Assim, os dados apresentados nas figuras acima sugerem as condições operacionais que fazem com que o processo de descarga de uma bateria chumbo-ácido aconteça segundo a condição de mínima produção de entropia e seja capaz de operar numa condição física viável. Entretanto, devido à complexidade inerente ao sistema analisado

e à cinética eletroquímica correspondente, uma análise termodinâmica mais detalhada se torna necessária para assegurar se os pontos operacionais sugeridos acima representam, de fato, as condições operacionais ótimas para o processo de descarga de uma bateria do tipo chumbo-ácido.

Uma das alternativas para isso é a aplicação da metodologia de Minimização Direta da Entropia, onde o modelo matemático que descreve o comportamento da taxa de produção de entropia do sistema deve ser otimizado em relação às principais variáveis de influência do processo, como a temperatura, por exemplo. Tal análise deve investigar a influência da minimização da taxa de produção de entropia no desempenho reacional do sistema e, assim, determinar quais as condições operacionais ideais capazes de melhorar a eficiência do processo.

6. CONCLUSÕES

Um modelo capaz de descrever o comportamento da produção de entropia para as reações de descarga de sistemas eletroquímicos chumbo-ácido foi elaborado e desenvolvido a partir da modelagem matemática baseada nos balanços iônico, mássico, entálpico e entrópico do sistema. A modelagem entrópica mostrou-se eficiente sendo também capaz de descrever sistemas reativos complexos de oxirredução à exemplo do que ocorre nas baterias chumbo-ácido.

Os resultados obtidos nas simulações foram eficazes no sentido de descrever de forma coerente o comportamento dinâmico das concentrações e da temperatura ao longo do processo de descarga para os eletrodos negativo e positivo de baterias chumbo-ácido. Através da modelagem matemática do sistema, foi possível também a obtenção de equações que demonstram o comportamento da taxa de produção de entropia em cada eletrodo da bateria chumbo-ácido.

A análise da taxa de geração de entropia do sistema foi hábil em revelar graficamente pontos operacionais nas quais a mesma é nula, sugerindo que nesses pontos o sistema é capaz de operar com um melhor desempenho reacional. Para a placa negativa, os dois pontos operacionais revelados encontraram-se dentro da faixa de operação do sistema determinada, enquanto que para a placa positiva apenas o primeiro ponto foi considerado viável do ponto de vista termodinâmico e reacional.

Embora os resultados encontrados tenham sido bastante satisfatórios, apresentando detalhes essenciais à análise, como as irreversibilidades do sistema, trata-se de um estudo inicial, precursor em analisar via modelagem entrópica um sistema eletroquímico, considerado extremamente complexo do ponto de vista cinético. Tornando-se necessária uma análise mais detalhada acerca do sistema chumbo-ácido, com inclusão de outras variáveis (pH e potencial eletroquímico por exemplo) que apontem de maneira ainda mais clara os parâmetros ótimos de funcionamento da bateria.

7. REFERÊNCIAS

- A. A. Shah, X. L. (2010). A Mathematical Model for the Soluble Lead-Acid Flow Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, A589-A599.
- Andresen, B. (2011). Current trends in Finite-Time Thermodynamics. *Angewandte Chemie International Edition*, 2690-2704.
- Ao Tang, J. B.-K. (2012). Thermal modelling of battery configuration and self-discharge reactions in vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 489-501.
- Ao Tang, S. T.-K. (2012). Thermal modelling and simulation of the all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 165-176.
- Barros, B. M. (2013). Análise de sistemas de neutralização via minimização da produção de entropia. Campina Grande, Paraíba, Brasil: UAEQ-UFPG.
- Bejan, A. (1982). *Entropy Generation through Heat and Fluid Flow*. New York: John Wiley.
- Bejan, A. (1987). *Advanced Engineering Thermodynamics*. New York: John Wiley.
- Bispo, H. S. (2013). On the equivalence between the minimum entropy generation rate and the maximum conversion rate for a reactive system. *Energy Conversion and Management*, 26-31.
- Cugnet M., L. B. (2011). Effect of discharge rate on charging a lead-acid battery simulated by mathematical model. *Journal of Power Sources*, 3414-3419.
- Edgar, T. H. (2001). *Optimization of Chemical Processes*. McGraw-Hill.
- Fogler, H. S. (1999). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. New Jersey: LTC.
- Johannessen E., K. S. (2004). Minimum Entropy Production Rate in Plug Flow Reactors: A Optimal Control Problem solved for SO₂ Oxidation. *Energy*, 2403-2423.
- M. Maja, G. M. (1992). A model for simulating fast charging of lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*, 81-91.
- Manzi, J. B. (2011). Designing Control System with Entropic Modelling. *Chem. Eng. Science*, 530-537.

- Manzi, J. C. (2008). Analysis and optimization of a CSTR by Direct Entropy Minimization. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 194-199.
- Manzi, J. V. (2009). Direct Entropy Minimization applied to the production of propylene glycol. *Chemical Engineering & Processing*, 470-475.
- Nielsen, A. (1995). *Ammonia Catalysis and Manufacture*. Berlin: Springer-Verlag.
- Nummedal L., K. S. (2003). Minimizing the entropy production rate of an exothermic reactor with a constant heat-transfer coefficient: the ammonia reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1044-1056.
- Pavlov, D. (2011). *Lead Acid Batteries: Science and Technology*. Elsevier.
- Sauar E., K. S. (1997). Equipartition of Forces - Extension to Chemical Reactors. *Comp. Chem. Eng.*, S29-S34.
- Sauar, E. K. (1996). Equipartition of Forces: A New Principle for Process Design and Optimization. *Ind. Eng. Chem.* , 4147-4153.
- Schon, J. A. (1996). Finite-Time Optimization of Chemical Reactions: $nA \rightleftharpoons mB$. *J. Phys. Chem.*, 8843-8853.
- Shah A. A., L. X. (2010). A Mathematical Model for the Soluble Lead-Acid Flow Battery. *Journal of the electrochemical Society*, A589-A599.
- Sheng, Q. Y. (2014). Sixth International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation.
- Shukla, A. K. (2008). Pillars of Modern Electrochemistry. *The Electrochemical Society Interface*.
- Sorin, M. P. (1999). Integrated exergy load distribution method and pinch analysis. *Computers & Chemical Engineering*, 497.
- Sung Shun Kim, W. H. (1999). Analysis of the discharge performance of a flooded lead/acid cell using mathematical modelling. *Journal of Power Sources*, 74-82.

ANEXOS

- Cálculo das quantidades envolvidas nas reações de descarga -

A.1. Quantidade de carga básica segundo PAVLOV (2011)

A medida de carga elétrica no Sistema Internacional (SI) é o Coulomb (C). Um Coulomb é a quantidade de carga elétrica transportada por uma corrente no tempo de 1 segundo através de uma seção reta de um condutor ($1C = 1A/s$). Esta unidade é muito pequena para ser aplicada em sistemas eletroquímicos. Dessa forma, a unidade ampere-hora (Ah) é adotada. $1h = 3600s$, logo $1 Ah = 3600C$.

Segundo Faraday, quando 96487 C de carga passam através de uma célula eletroquímica, 1 grama de massa equivalente é formado ou dissolvido nos eletrodos por meio das reações químicas envolvidas no processo. Esta quantidade de carga é tomada como unidade de medida de eletricidade e é chamada Faraday. 1 equivalente-grama de um dado elemento é igual ao seu número atômico dividido pelo número de valência transferido durante a reação química. Para moléculas, o peso molecular é utilizado ao invés do número atômico. Para facilitar os cálculos assume-se $1 F = 96500 C$.

Expressando-se a quantidade de 1F em Ah tem-se que:

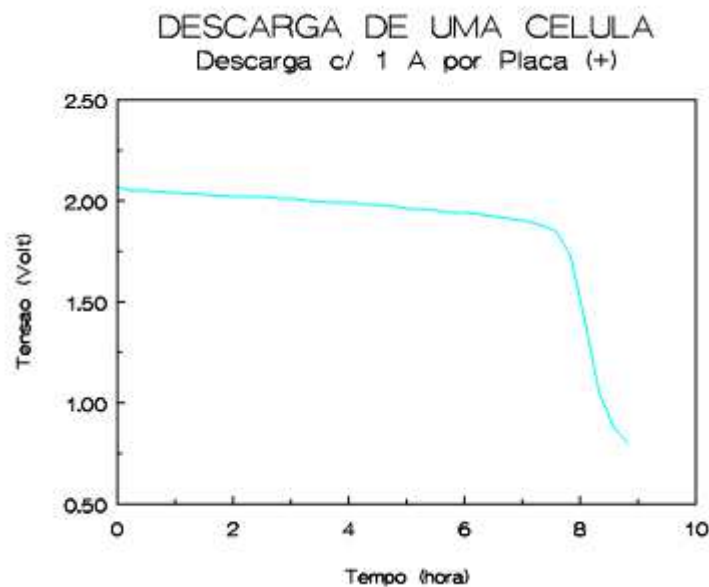
$$Q = 96500/3600 = 26,80 \text{ Ah. g. Eq}^{-1}$$

Esta medida de carga é a unidade básica para os cálculos de material ativo necessário para uma fonte de energia eletroquímica fornecer determinada capacidade.

A.2. Teste Capacidade Nominal à 20 horas (C20)

A capacidade nominal é a medida da quantidade de eletricidade que a bateria fornece numa descarga a corrente constante por um período de tempo prolongado. A corrente utilizada é normalmente calculada de 1/20 da capacidade desejada em Ah (Ampère-hora), dessa forma este teste é frequentemente denominado de C20. Nos testes de descarga em geral, a variação de tensão vs. tempo apresenta um comportamento como o mostrado abaixo.

Figure 14 - Teste de capacidade da bateria



Fonte: Apostila Flamarion Grupo Moura®

O gráfico representa a descarga em uma célula contendo uma placa positiva e 2 placas negativas apenas. Assim, a descarga foi limitada pela quantidade de material ativo positivo. O final do teste compreende a região na qual ocorre uma queda brusca na tensão total. A partir deste ponto a bateria não consegue fornecer potência suficiente para aplicações práticas.

Em geral, num teste de longa duração como o C20, a curva de tensão sofre uma queda brusca próximo aos 10,5 Volts (1,75 Volts por elemento), indicando assim o final do teste. A bateria é então aprovada quando levar mais de 20h para sofrer um decaimento brusco na sua tensão. Além disso, o desempenho de cada equipamento é limitado pela quantidade de material ativo das placas e pela quantidade de ácido presente. A resistência

interna da bateria pode ser desconsiderada nestes testes. Idealmente, a capacidade nominal deve ser igualmente dependente do material ativo positivo e negativo, todavia, como a eficiência de conversão eletroquímica do material positivo é bem inferior ao material negativo, o resultado é limitado pela quantidade de massa positiva. Portanto, para se atingir o equilíbrio utiliza-se a massa positiva em maior proporção.

Deve ser dada atenção especial à temperatura do teste. Sendo a capacidade uma função da temperatura, é preciso algumas correções no resultado para compensar esses efeitos. Normalmente os resultados dos testes são expressos em termos da temperatura padrão de 25°C (298K).

O teste de descarga em 20h lenta é não destrutivo, não compromete o desempenho posterior da bateria e portanto, é comumente utilizado em baterias do tipo *SLI (Starting, Lightining and Ignition Batteries)*.

A.3. Massa equivalente dos constituintes de uma célula chumbo-ácido

A.3.1. Eletrodo negativo $Pb/PbSO_4$

O número atômico do chumbo é igual a 207,21g. Dois elétrons de cada átomo de chumbo participam das reações eletroquímicas de carga e descarga numa célula chumbo-ácido. Logo a massa-equivalente de chumbo, Eq_{Pb}^g :

$$Eq_{Pb}^g = 207,21/2 = 103,61g$$

Chamando de δ^0 a massa equivalente por Ah de um dado material ativo.

$$\delta_{Pb}^0 = \frac{103,61}{26,8} = 3,866g \text{ de } Pb/Ah$$

Ou seja, quando 1Ah flui através de uma célula chumbo-ácido, 3,866g de Pb são oxidados nas placas negativas durante a descarga ou restaurados na carga.

A.3.2. Eletrodo Positivo $PbO_2/PbSO_4$

O peso molecular do dióxido de chumbo é igual a 239,21g. Dois elétrons de cada molécula de PbO_2 participam das reações eletroquímicas de carga e descarga no eletrodo $PbO_2/PbSO_4$. Logo a massa-equivalente de chumbo, Eq_{Pb}^g :

$$Eq_{Pb}^g = 239,21/2 = 119,65g$$

A massa equivalente de PbO_2 por Ah é:

$$\delta_{PbO_2}^0 = \frac{119,65}{26,8} = 4,463g \text{ de } PbO_2/Ah$$

Ou seja, quando 1Ah flui através de uma célula chumbo-ácido, 4,463g de PbO_2 são reduzidos a $PbSO_4$ nas placas positivas durante a descarga ou restaurados na carga.

A.4. Cálculos do material ativo na bateria de 50Ah

A.4.1. Material ativo negativo

Sabe-se que a massa equivalente específica do Pb é $\delta_{PbO_2}^0 = 3,866g \text{ de } Pb \text{ Ah}^{-1}$.

Para uma bateria de 50Ah tem-se:

$$G_{Pb}^e = 50 * 3,866 = 193,3g$$

Cada célula possui 5 placas negativas, nas quais devem estar distribuídos igualmente os 193,3 g de Pb , o que resulta em:

$$\frac{193,3}{5} = 38,66 \text{ g/placa}$$

A.4.2. Material Ativo Positivo

Sabe-se que a massa equivalente específica do PbO_2 é $\delta_{PbO_2}^0 = 4,463g \text{ de } PbO_2 \text{ Ah}^{-1}$. Para uma bateria de 50Ah tem-se:

$$G_{PbO_2}^e = 50 * 4,463 = 223,15g$$

Cada célula possui 6 placas positivas, nas quais devem estar distribuídos igualmente os 223,15g de PbO_2 , o que resulta em:

$$\frac{223,15}{6} = 37,192 \text{ g/placa}$$

A.5. Relações Estequiométricas

Numa célula chumbo-ácido, as placas tanto negativas quanto positivas estão dispostas em paralelo. De forma que a corrente final fornecida está dividida entre as 6 placas positivas e as 5 negativas a depender do eletrodo em análise.

Sabe-se pelo teste C20 que, para o caso estudado, a célula deve fornecer 50 Ah ao longo de 20 horas, sem alterações na sua tensão. O que significa uma corrente de 2,5 ampéres fluindo em cada célula da bateria.

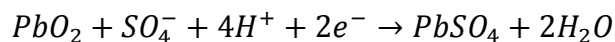
A.5.1. Eletrodo Positivo

Em cada célula da bateria temos 6 placas positivas dispostas em paralelo. Portanto os 2,5 ampéres de corrente são divididos igualmente entre as placas. Logo,

$$\frac{2,5 A}{6} = 0,42A/placa$$

Ou seja, chega-se 0,42 Coulombs.s⁻¹ em cada placa positiva.

Pela estequiometria da reação têm-se que:

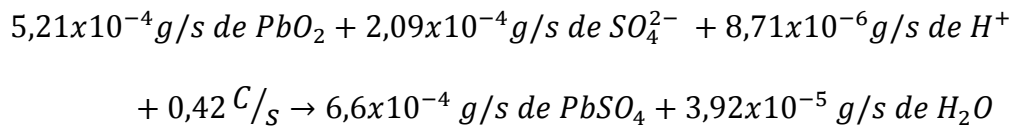


Relacionando as massas tem-se:

$$239,21 + 96,08 + 4 * (1) + 2 * F \rightarrow 303,26 + 2 * (18) =$$

$$239,21 + 96,08 + 4 + 2 * 96487 C \rightarrow 303,26 + 36$$

Porém, adotando-se a quantidade de corrente recebida por cada placa chega-se a:



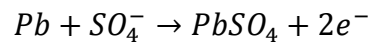
A.5.2. Eletrodo Negativo

Em cada célula da bateria temos 5 placas negativas dispostas em paralelo. Portanto os 2,5 ampéres de corrente são divididos igualmente entre as placas. Logo,

$$\frac{2,5 \text{ A}}{5} = 0,5 \text{ A/placa}$$

Ou seja, são fornecidos $0,5 \text{ Coulombs} \cdot \text{s}^{-1}$ por cada placa.

Pela estequiometria da reação têm-se que:



Relacionando as massas tem-se:

$$207,21 + 96,08 \rightarrow 303,26 + 2 * 96487 =$$

Porém, adotando-se a quantidade de corrente fornecida por cada placa chega-se a:

