



Universidade Federal
de Campina Grande

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
Laboratório de Engenharia Eletroquímica - LEEq

TESE

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ÍONS METÁLICOS SOBRE O
POTENCIAL DE EVOLUÇÃO DO HIDROGÊNIO UTILIZANDO
SOLUÇÕES RECICLADAS DE BATERIAS AUTOMOTIVAS**

ORIENTANDO: AGLAILSON GLÉDSON CABRAL DE OLIVEIRA
ORIENTADOR: Dr. EUDÉSIO OLIVEIRA VILAR

Campina Grande - PB
Junho/2018

AGLAILSON GLÊDSON CABRAL DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ÍONS METÁLICOS SOBRE O
POTENCIAL DE EVOLUÇÃO DO HIDROGÊNIO UTILIZANDO
SOLUÇÕES RECICLADAS DE BATERIAS AUTOMOTIVAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e requisito para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Processos.

ORIENTADOR: Dr. EUDÉSIO OLIVEIRA VILAR

Campina Grande - PB

Junho/2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

O48a Oliveira, Aglailson Glêdson Cabral de.
 Avaliação da influência de íons metálicos sobre o potencial de evolução do hidrogênio utilizando soluções recicladas de baterias automotivas / Aglailson Glêdson Cabral de Oliveira. - Campina Grande, 2018.
 116 f. il. color.

 Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
 "Orientação: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar".
 Referências.

 1. Reciclagem. 2. Solução de Bateria. 3. Cronopotenciometria. I. Vilar, Eudésio Oliveira. II. Título.

CDU 620.28(043)

AGLAILSON GLÊDSON CABRAL DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ÍONS METÁLICOS SOBRE O POTENCIAL DE EVOLUÇÃO DO HIDROGÊNIO UTILIZANDO SOLUÇÕES RECICLADAS DE BATERIAS AUTOMOTIVAS

Tese aprovada em 15 de junho de 2018.

Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar
(Orientador – UAEQ/CCT/UFCG)

Prof. Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha
(Examinador externo – DEMA/CCT/UFCG)

Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
(Examinador externo – UAEQ/CCT/UFCG)

Prof. Dr. Laércio Gomes de Oliveira
(Examinador externo – UAEQ/CCT/UFCG)

Prof. Dr. Vimário Simões Silva
(Examinador externo – UAEQ/CCT/UFCG)

Campina Grande - PB

Junho/2018

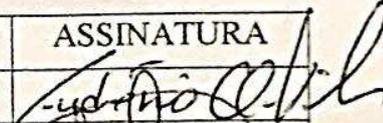
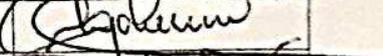
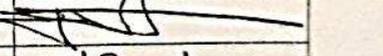
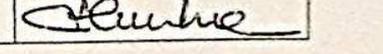
OBSERVAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

Após a leitura e arguições, a banca
examinadora recomendou algumas
correções e sugestões a serem atendidas
pelo candidato.

A BANCA EXAMINADORA, TENDO EM VISTA A EXPOSIÇÃO ORAL APRESENTADA PELO ALUNO(A) E PROCEDIDA A ARGÜIÇÃO AO TRABALHO FINAL CONSIDEROU O(A) CANDIDATO(A)

APROVADO COM DISTINÇÃO <input type="checkbox"/>	APROVADO <input checked="" type="checkbox"/>	REPROVADO <input type="checkbox"/>	INDETERMINADO <input type="checkbox"/>
---	--	------------------------------------	--

BANCA EXAMINADORA

MEMBROS	TÍT	ASSINATURA
Eudésio Oliveira Vilar (UFCG - Orientador)	Dr	
Laércio Gomes de Oliveira (UFCG - Examinador Externo)	Dr	
Vimário Simões Silva (UFCG - Examinador Externo)	Dr	
José Jailson Nicácio Alves (UFCG - Examinador Externo)	Dr	
Carlos Thiago Candido Cunha (UFCG - Examinador Externo)	Dr	

LOCAL

DATA/HORA

LEEQ/UFCG	15 de junho de 2018 10:00 h
-----------	--------------------------------

Citação

“ Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”

Cora Coralina

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela saúde e proteção divina.

À minha tia Maria Cabral, principal incentivadora e Arhur e a Sophia, filhos amados.

À minha esposa Ana Paula. Obrigado por estar ao meu lado neste momento de realização.

Ao professor Eudésio Oliveira Vilar pela orientação, ensinamentos, paciência e compreensão durante a realização deste trabalho.

A todos os amigos do LEEq.

À fabrica de baterias Moura pela parceria e apoio financeiro, em especial à Rodrigo Cavendish.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – UFCG, pela contribuição na minha formação.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, pela ajuda e disponibilidade em todos os momentos que precisei.

Ao Instituto Federal de Pernambuco – *campus* Belo Jardim, pela liberação para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O crescimento da produção de baterias automotivas nos últimos anos refletiu no processo de aquisição de matérias-primas, assim como no processo de reutilização das baterias descartadas. Cada vez mais, as empresas do setor e os centros de pesquisa investem no estudo do processo de reciclagem dos componentes das baterias chumbo-ácido. A reciclagem do chumbo já é bem conhecida em todo o mundo, entretanto, para a reciclagem da solução eletrolítica (solução aquosa de ácido sulfúrico - H_2SO_4) temos poucas pesquisas e o processo de reciclagem ainda não se demonstrou economicamente viável. As indústrias de baterias MOURA S.A., através do seu centro de pesquisa, vem desenvolvendo estudos sobre o processo de reciclagem da solução eletrolítica para reutilizar essas soluções no seu processo de produção de novas baterias. Provocado por esta empresa, este estudo teve o objetivo de analisar a influência de íons metálicos presentes na solução eletrolítica ao final do ciclo de uma bateria chumbo-ácido sobre o potencial de evolução de gás hidrogênio (H_2), com a perspectiva de determinar parâmetros destes íons na solução reciclada. A metodologia foi baseada na utilização de técnicas eletroquímicas como a polarização linear, curvas de Tafel, cronopotenciometria e voltametria cíclica. Após o estudo individual de cada contaminante e com a aplicação do planejamento experimental de mistura foi possível desenvolver o estudo sinérgico para um grupo de íons presentes na solução eletrolítica e verificar os resultados demonstraram ser possível utilizar a metodologia e avaliar a influência de íons contaminantes no potencial de evolução de gás hidrogênio. Os íons que demonstraram ter maior influência nas concentrações utilizadas nos experimentos foram cobre, ferro e manganês. Podemos concluir que a aplicação desta metodologia criada nesta pesquisa e com o avanço no estudo de outros fatores que podem estar associados à utilização da solução eletrolítica reciclada será possível tornar esse processo economicamente viável.

Palavras-chave: reciclagem, solução de bateria, cronopotenciometria.

ABSTRACT

The growth in the production of automotive batteries in recent years has reflected in the process of acquiring raw materials, as well as in the reuse process of discarded batteries. Increasingly, companies in the industry and research centers are investing in the study of the recycling process of lead-acid battery components. Recycling of lead is already well known worldwide, however, for the recycling of the electrolytic solution (aqueous solution of sulfuric acid - H_2SO_4) we have little research and the recycling process has not yet proven economically viable. The battery industries MOURA S.A., through its research center, has been developing studies on the recycling process of the electrolytic solution to reuse these solutions in its process of producing new batteries. This study aimed to analyze the influence of metal ions present in the electrolytic solution at the end of the cycle of a lead-acid battery on the evolution potential of hydrogen gas (H_2), with the perspective of determining parameters of these ions in the recycled solution. The methodology was based on the use of electrochemical techniques such as linear polarization, Tafel curves, chronopotentiometry and cyclic voltammetry. After the individual study of each contaminant and the application of the experimental planning of the mixture it was possible to develop the synergic study for a group of ions present in the electrolytic solution and verify the results demonstrated that it is possible to use the methodology and to evaluate the influence of contaminant ions on the potential evolution of hydrogen gas. The ions that demonstrated to have greater influence in the concentrations used in the experiments were copper, iron and manganese. We can conclude that the application of this methodology created in this research and with the advancement in the study of other factors that may be associated to the use of the recycled electrolytic solution will be possible to make this process economically feasible.

Key words: recycling, battery solution, chronopotentiometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Bases da Relação Pós-consumo (RPC).....	15
Figura 02: Esquema representativo da “pilha de Volta”.....	18
Figura 03: Bateria ventilada utilizada para banco de baterias em empresas de telecomunicações.....	21
Figura 04: Bateria selada (VRLA).....	21
Figura 05 – Esquema geral dos componentes de uma bateria chumbo-ácido..	23
Figura 06 – Gráfico de variação da densidade do ácido sulfúrico em função de sua concentração.....	29
Figura 07 - Representação das camadas superficiais entre eletrodo e solução através dos modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman.....	32
Figura 08 – Representação da formação de PbSO ₄ nos eletrodos.....	34
Figura 09 – Desenho esquemático de um poro de uma placa negativa durante a carga.....	36
Figura 10 – curvas corrente-equivalente em função do potencial (Vs ENH) para as reações que ocorrem nas baterias chumbo-ácido.....	37
Figura 11 – Esquema da superfície do eletrodo negativo, onde ocorre evolução de Hidrogênio.....	39
Figura 12 – Curva de polarização linear anódica (i_a) e catódica (i_c) versus E (V).....	43
Figura 13 – Representação geral do diagrama de Tafel.....	45
Figura 14 – Curva potenciodinâmica.....	46
Figura 15 - Curva característica na cronopotenciometria	46
Figura 16 – Voltametria cíclica repetitiva mostrando voltamogramas característicos (corrente x potencial).....	47
Figura 17 : Voltametria cíclica: (A) processos irreversível, (B) processos quase-reversível, (C)processos reversíveis.....	48
Figura 18 – Célula eletrolítica.....	52
Figura 19 - Ilustração esquemática de um eletrodo MSRE.....	53
Figura 20 – Eletrodos de trabalho utilizados nos experimentos	54
Figura 21 – Ácido sulfúrico comercial e soluções padrão titrisol® para cada íon metálico usadas no preparo das soluções.....	55
Figura 22 – Sistema utilizado na parte experimental do projeto de pesquisa... ..	55
Figura 23 – Curva potenciodinâmica utilizada para estabelecer um potencial de referência para RDH através da densidade de corrente escolhida de -14,74mA/cm ² , a partir de uma solução isenta de contaminantes.....	58
Figura 24 – Curvas cronopotenciométricas utilizadas no estudo, mostrando a variação de potencial de RDH ($J = -14,74\text{mA/cm}^2$ correspondendo a	

i = -58,96mA) para diferentes concentrações do íon cobre.....	58
Figura 25 – Coordenadas do sistema <i>simplex</i>	62
Figura 26 – Polarização linear para determinar o potencial de equilíbrio do eletrodo de chumbo em solução de ácido sulfúrico.....	63
Figura 27 – Estudo da influência da concentração do ácido sulfúrico no potencial de evolução de hidrogênio.....	64
Figura 28 - Polarização linear solução BRANCO , 4,75 M H ₂ SO ₄	65
Figura 29 – Aplicação das curvas de Tafel	65
Figura 30 – Parâmetros e constantes de Tafel.....	66
Figura 31 – Cronopotenciometria aplicada para a solução de referência BRANCO.....	67
Figura 32 - Cronopotenciometria aplicada para a solução de referência PADRÃO	67
Figura 33 - Gráfico para análise adimensional para os potenciais de evolução de hidrogênio.....	69
Figura 34: Resultado da análise adimensional em função do metal cobre para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).....	70
Figura 35: Resultado da análise adimensional em função do metal ferro para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).....	71
Figura 36: Resultado da análise adimensional em função do metal níquel para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).....	72
Figura 37: Resultado da análise adimensional em função do metal cromo para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).....	73
Figura 38: Resultado da análise adimensional em função do metal antimônio para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).....	74
Figura 39: Resultado da análise adimensional em função do metal prata para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).....	75
Figura 40: Resultado da análise adimensional em função do metal arsênio para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).....	76
Figura 41: Resultado da análise adimensional em função do metal bismuto para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).....	77
Figura 42: Resultado da análise adimensional em função do metal mangânes para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).....	78
Figura 43: Resultado da análise adimensional em função do metal telúrio para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).....	79
Figura 44 - Cronopotenciometria das soluções de referência para estudo sinérgico	80
Figura 45 – Gráfico de Pareto.....	86
Figura 46 - Gráfico 3D do Modelo especial cúbico para (Cu,Fe,Mn,Mist.).....	87
Figura 47 - Gráfico 2D do Modelo especial cúbico para (Cu,Fe,Mn,Mist.).....	88

Figura 48 – Voltametria cíclica solução BRANCO – 03 ciclos.....	89
Figura 49 - Voltametria cíclica solução PADRÃO – 03 ciclos	90
Figura 50 – Voltametria cíclica solução CONTROLE – 03 ciclos	90
Figura 51 – Voltametria cíclica(ciclo 03) para as três soluções (BRANCO / PADRÃO / CONTROLE).....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Concentrações da solução eletrolítica de ácido sulfúrico.....	29
Tabela 02 – Concentrações dos metais para análise e execução dos experimentos.....	57
Tabela 03 – Tabela de análise de variância (ANOVA).....	60
Tabela 04 – Parâmetros e constantes de Tafel , solução PADRÃO e solução cobre 0,08ppm.....	66
Tabela 05 - Resultados das curvas cronopotenciodinâmicas para $I = -58,96$ mV / $T \equiv 250$ s / densidade da solução = 1,28Kg/L.....	68
Tabela 06 - Resultados das curvas cronopotenciodinâmicas para $I = -58,96$ mV / $T \equiv 250$ s / densidade da solução = 1,11Kg/L.....	68
Tabela 07 – Concentrações (ppm) utilizadas para o planejamento experimental.....	80
Tabela 08 – Potenciais de evolução de H_2 para cada experimento.....	81
Tabela 09 – Valores expressos em porcentagem para o planejamento de mistura.....	82
Tabela 10 - Resultados da análise de variância (ANOVA).....	83
Tabela 11 – Estimativas de adequação do modelo.....	83
Tabela 12 – Modelo Estatístico.....	84
Tabela 13 - Limites das concentrações utilizadas no planejamento experimental.....	85
Tabela 14 – Valores de corrente e potencial para as voltametrias cíclicas das soluções BRANCO, PADRÃO e CONTROLE.....	91

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Área do eletrodo, cm^2
C^0	Concentração superficial de espécies na superfície do eletrodo
C_0	Concentração da espécie em solução, mol cm^{-3}
D	Coeficiente de difusão, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E	Potencial, v
E_{eq}	Potencial da célula no equilíbrio, V
ENH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
F	Faraday
H	Hidrogênio elementar
I	Corrente, A
K_h	Constante de velocidade heterogênea
M	Concentração em quantidade de matéria, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
n	número de oxidação da espécie eletroativa
Q	Capacidade de carga
R	Constante dos gases ideais ($8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
SLI	<i>Starting, Light and Ignition</i>
SOC	<i>State of Charge</i> (Estado de Carga)
SOH	<i>State of Health</i> (Estado de Saúde)
t	Tempo, s
T	Temperatura absoluta, K
v	velocidade de varredura, V s^{-1}
z	carga iônica
α	coeficiente de transferência de carga
δ	Largura da camada difusa
η_{ano}	Sobrepotencial Anódico, V
η_{cat}	Sobrepotencial Catódico, V

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	II
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURA.....	III
1. Introdução.....	15
1.1. Objetivos	17
1.1.1. Objetivo Geral.....	17
1.1.2. Objetivos específicos	17
2. Revisão bibliográfica	18
2.1. As baterias chumbo-ácido.....	18
2.2. Classificação , componentes , funcionamento e aplicações das baterias.....	19
2.3. Processo de reciclagem das baterias automotivas	26
2.3.1. O Estado-da-arte.....	27
2.4. Características da solução eletrolítica das baterias automotivas.....	28
2.5. Processos eletroquímicos.....	30
2.5.1. Reações de Oxirredução.....	30
2.5.2. Processos eletroquímicos presentes na placa positiva.....	33
2.5.3. Processos eletroquímicos presentes na placa negativa.....	36
2.6. Evolução de Hidrogênio.....	38
2.6.1. Influência de contaminantes na evolução de hidrogênio em baterias chumbo-ácido.....	39
2.7. Ensaio eletroquímico.....	42
2.7.1. Polarização Linear e equações de Tafel.....	42
2.7.2. Curvas potenciodinâmicas e cronopotenciometria	45
2.7.3. Voltametria cíclica.....	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1. Materiais e dispositivos.....	52
3.2. Métodos.....	56
3.2.1. Planejamento experimental de misturas	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1. Efeitos Individuais dos contaminantes.....	69
4.2. Modelo matemático estatístico (efeito sinérgico).....	84
4.3 Aplicação do modelo especial cúbico.....	85
4.4 Análise Gráfica.....	86
4.5. Validação dos resultados utilizando a técnica da voltametria	

cíclica	88
4.6. Discussões complementares	92
5. CONCLUSÕES	95
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	97
REFERÊNCIAS	98
APÊNDICES.....	102
Apêndice 1.1 – Polarização linear para soluções 1,0 M (A) , 2,0 M (B) e 3,0 M (C) H ₂ SO ₄	103
Apêndice 1.2 – Polarização linear para soluções 4,0 M (A) , 5,0 M (B) e 6,0 M (C) H ₂ SO ₄	103
Apêndice 1.3 – Polarização linear para soluções 7,0 M (A) , 8,0 M (B) , 9,0 M (C) e 10,0 M (D) H ₂ SO ₄	104
Apêndice 1.4 – Polarização linear para soluções 1,5 M (A) , 2,5 M (B) , 3,5 M (C), 4,5 M (D) e 5,5 M (E) H ₂ SO ₄	104
Apêndice 2.1 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H ₂ SO ₄ dopada com cobre.....	105
Apêndice 2.2 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H ₂ SO ₄ dopada com ferro.....	106
Apêndice 2.3 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H ₂ SO ₄ dopada com níquel.....	107
Apêndice 2.4 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H ₂ SO ₄ dopada com cromo.....	108
Apêndice 2.5 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H ₂ SO ₄ dopada com antimônio.....	109
Apêndice 2.6 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H ₂ SO ₄ dopada com prata.....	110
Apêndice 2.7 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H ₂ SO ₄ dopada com arsênio.....	111
Apêndice 2.8 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H ₂ SO ₄ dopada com bismuto.....	112
Apêndice 2.9 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H ₂ SO ₄ dopada com manganês.....	113
Apêndice 2.10 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H ₂ SO ₄ dopada com telúrio.....	114
Apêndice 3.1. – Cronopotenciometria para estudo sinérgico das soluções 1,2,3,4,5,6.....	115
Apêndice 3.2. – Cronopotenciometria para estudo sinérgico das soluções 7,8,9,10,11,12.....	115
Apêndice 3.3. – Cronopotenciometria para estudo sinérgico das soluções 13, 14, 15, 16, 17, 18.....	116

1. INTRODUÇÃO

Os processos ditos sustentáveis ganham mais espaço na sociedade que desenvolve uma nova consciência ambiental. Cada vez mais, as pessoas são influenciadas pelos apelos ambientais de produtos e serviços. Com esta nova realidade, as empresas tiveram que passar por modificações com este novo fator de consumo e não ficaram limitadas apenas ao cumprimento da legislação vigente.

Em 2002, uma análise específica da capacidade ambiental do Brasil mostrou que apenas a aplicação da legislação não é suficiente, pois temos uma legislação ambiental considerada sólida, porém um baixo desempenho ambiental do país (MILANEZ; BÜHRS, 2009).

Para melhorar a aplicação da legislação ambiental, houve um avanço em 2010 com a política nacional de resíduos sólidos. Uma das principais diretrizes da política nacional de resíduos sólidos para o Brasil é a responsabilidade pós-consumo (RPC) (Figura 01), que torna os fabricantes responsáveis pelos impactos ambientais dos produtos nos diversos estágios de seu ciclo de vida (BRASIL, 2010).

“O conceito da RPC foi desenvolvido por alguns governos da Europa Ocidental no início da década de 1990 como uma tentativa de aplicar o Princípio do Poluidor Pagador (PPP) aos resíduos sólidos urbanos. Criado na década de 1970, o PPP tinha como principal objetivo induzir indústrias poluidoras a internalizarem os custos sociais de sua poluição” (MILANEZ; BÜHRS, 2009).

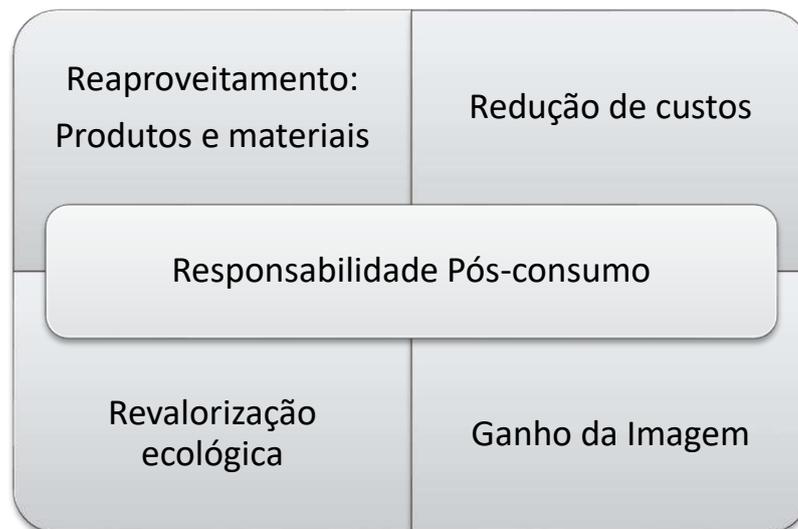


Figura 01 – Bases da Relação Pós-consumo (RPC)

As empresas nacionais tiveram que se adequar à nova legislação. Entre elas, destaca-se a indústria de baterias automotivas.

O Brasil possui um amplo parque industrial de fabricação de baterias automotivas, concentrado nos estados de São Paulo, Paraná e Pernambuco. Esta indústria tem uma acentuada participação de capital nacional, cerca de 75%. O desempenho recente da indústria de baterias automotivas no país é positivo, as vendas vêm crescendo a taxas altas beneficiando-se dos aumentos da produção de veículos e da frota circulante, assim como, das exportações para o Mercosul (CASTRO; BARROS; VEIGA, 2013).

Este crescimento das vendas reflete no processo de aquisição de matérias-primas e no descarte das baterias após seu tempo de vida útil. A reutilização das baterias descartadas, além de contribuir para não poluir o meio ambiente, é de fundamental importância para a recuperação das matérias-primas para serem utilizadas em novas baterias, gerando economia direta para a indústria e diminuindo a extração dos recursos naturais. Entretanto, é necessário melhorar a eficiência dos processos de reciclagem das baterias automotivas para contribuir com a indústria deste setor.

A relação pós-consumo das baterias automotivas ganha destaque econômico e ambiental. A bateria chumbo-ácido é o acumulador de energia mais utilizado para fins industriais e automotivos, sendo atualmente fabricada e comercializada em todos os continentes e seus principais constituintes podem ser reciclados de forma que gera economia para a indústria e diminui o potencial poluidor do meio ambiente.

Os principais materiais constituintes de uma bateria chumbo-ácido são: o chumbo (e seus compostos) e o eletrólito, que é uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

A presença de contaminantes como os íons dos elementos (cobre-Cu, ferro-Fe, prata-Ag, níquel-Ni, antimônio-Sb, cromo-Cr, manganês-Mn, arsênio-As, bismuto-Bi, telúrio-Te) decorrentes do processo de funcionamento da bateria, pode influenciar no deslocamento de reações eletroquímicas com liberação de gás hidrogênio (H_2), que pode provocar a perda de solvente (água), diminuindo a eficiência dos potenciais elétricos da bateria (WALSH, 1993).

As indústrias de baterias Moura através do seu centro de pesquisas - Instituto Tecnológico Edson Mororó Moura – ITEM procura viabilizar novas pesquisas no campo da reciclagem da solução eletrolítica de ácido sulfúrico com o objetivo de

lançar no mercado baterias que utilizem no seu processo de produção pequenas quantidades de solução reciclada de baterias usadas e que apresentem o mesmo padrão de qualidade das baterias novas, possibilitando a empresa utilizar o apelo comercial de lançarem no mercado baterias 100 % recicladas, tudo alinhado com a RPC, como mostra a Figura 01.

Baseado nesta problemática, este estudo teve como princípio identificar a influência dos contaminantes da solução eletrolítica na evolução de gás hidrogênio no eletrodo negativo, o que pode vir a melhorar a eficiência do processo de reciclagem da solução eletrolítica das baterias automotivas.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é analisar a influência de contaminantes (Cu, Fe, Ag, Ni, Sb, Cr, Mn, As, Bi, Te) na solução recuperada de baterias automotivas, sobre o potencial de evolução de gás hidrogênio (H_2) no eletrodo negativo, visando estabelecer parâmetros para a utilização destas soluções recicladas na produção de novos acumuladores.

1.1.2. Objetivos específicos

- Determinar parâmetros de concentração de íons contaminantes para a reutilização de solução eletrolítica em baterias automotivas;
- Levantar curvas potenciodinâmicas para o potencial de evolução de hidrogênio a partir de soluções eletrolíticas para cada íon em particular e em seguida novas curvas levando-se em considerações o efeito sinérgico dos íons metálicos presentes;
- Analisar a influência da composição destes íons metálicos sobre o potencial de produção do hidrogênio;
- Comparar estes resultados, a partir da utilização de uma solução eletrolítica de ácido sulfúrico PA praticamente isenta destes metais;
- Aplicar a técnica de voltametria cíclica para comparar os resultados e desenvolver um método de análise para otimizar o processo de reciclagem da solução de baterias chumbo-ácidas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. As baterias chumbo-ácido

A descoberta das pilhas começou com os experimentos do físico Italiano Alessandro Volta, pelo ano de 1799, onde a partir de uma pilha de discos de metais diferentes, ele conseguiu obter faíscas e choques elétricos. Depois que Volta observou o fenômeno, construiu vários sistemas utilizando metais diferentes, até chegar num modelo que utilizava discos de prata, zinco, papel umedecido com água e sal montados alternadamente (Figura 02). Nesta época, existia um grande interesse em torno da eletricidade e de suas aplicações práticas. Em 1800, Volta publicou seus resultados à *Royal Society* de Londres, tornando-se o ponto de partida para a criação de numerosas fontes de correntes, denominadas células primárias galvânicas (CHAGAS, 2007).

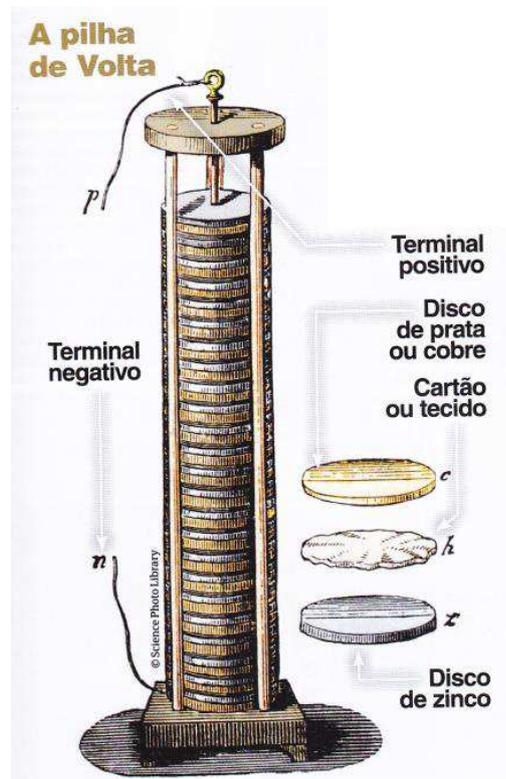


Figura 02: Esquema representativo da “pilha de Volta”
Fonte: <http://fisicando01.blogspot.com.br/>, disponível em 25/11/2014.

Entre 1803-1805, Ritter observou que o fluxo de corrente entre dois eletrodos (ele utilizou cobre/cloreto de sódio/cobre) dava origem a uma polarização, e quando desligado a fonte de corrente externa, o sistema polarizado gerava uma corrente no sentido oposto (CHAGAS, 2007). Surgia agora o ponto de partida para os estudos das células secundárias de energia e dos sistemas de armazenamento de energia (baterias).

Em 1859, Gaston Planté montou um sistema utilizando duas tiras de chumbo separadas por fitas de borracha mergulhadas numa solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 10%, surgia a bateria chumbo-ácida. O sistema de Planté após ser carregado por uma fonte externa, tinha a capacidade de gerar uma corrente de 2 Volts. Ele verificou que existia a necessidade de ciclos de carga e descarga para que o sistema atingisse a capacidade de reversibilidade e pudesse ser utilizado para as aplicações práticas (CHAGAS, 2007).

Em 1882, Gladstone e Tribe tentaram explicar o funcionamento da bateria chumbo-ácida. Na teoria criada, o sulfato de chumbo é formado em ambas as placas, no processo de descarga, sendo posteriormente convertido nos materiais ativos das placas durante o processo de carga. Surgiu a teoria da dupla sulfatação utilizada até hoje (CARDOSO, 2005).

Até 1886, a falta de sistemas eficientes para o processo de formação das baterias impossibilitou a aplicação prática. Só com o desenvolvimento do dínamo (1886) as baterias chumbo-ácido encontraram uma ampla gama de aplicações e as pesquisas se concentraram na aceleração do processo de formação, no desenvolvimento dos processos de fabricação e nas teorias de funcionamento (CHAGAS, 2007).

Durante os anos 70, os pesquisadores desenvolveram as baterias chumbo-ácido livres de manutenção reguladas por válvula, que poderiam operar em qualquer posição. Nestas baterias, o eletrólito líquido fora retido nos separadores ou em gel. São usadas principalmente em aplicações estacionárias.

2.2. Classificação, componentes, funcionamento e aplicações das baterias

Uma bateria, ou acumulador, são associações em série ou em paralelo de células unitárias que permite acumular, conservar e restituir energia por certo período de tempo (CHAGAS, 2007).

As baterias podem ser classificadas sobre alguns aspectos. Podemos classificá-las em primárias ou secundárias, de acordo com sua capacidade de recarga. As baterias primárias são sistemas eletroquímicos que geram energia, mas não podem ser recarregados devido a irreversibilidade de suas reações eletroquímicas. Já as baterias secundárias, podem ser recarregadas por uma fonte de alimentação externa, é o caso das baterias chumbo-ácido (CHAGAS, 2007; LUCZKIEVICZ, 2011; SANHUESA,2007).

As demais classificações podem sofrer variações de acordo com autores e aplicações.

a) De acordo com os materiais ativos usados na sua construção: acumulador chumbo-ácido; acumulador alcalino.

b) De acordo com sua utilização: acumuladores estacionários; acumuladores tracionários; acumuladores de arranque; acumuladores para aplicações especiais (as aplicações que não incluem as três acima mencionadas, por exemplo para sistemas fotovoltaicos, carro elétrico, etc.).

c) De acordo com suas características internas: acumuladores de resistência interna normal; acumuladores de resistência interna baixa; acumuladores de resistência interna muito baixa.

Como o foco deste trabalho foi as baterias chumbo-ácido, apresenta-se os principais tipos de baterias chumbo-ácido:

a) FVLA (*Free Vented Lead Acid* - baterias chumbo-ácido ventiladas):

Este tipo é o mais comum das baterias chumbo-ácido e foi o primeiro a ser produzido pela indústria. Possui a desvantagem de ser necessário o enchimento com água em intervalos regulares e produzirem gases em quantidades significativas. Pode-se ver um modelo na Figura 03. Devido à emissão destes gases, estas devem ser instaladas em salas exclusivas, com sistemas especiais de controle do ar ambiente e instalação elétrica da iluminação à prova de explosão.



Figura 03 - Bateria ventilada utilizada para banco de baterias em empresas de telecomunicações. Fonte: http://www.teleco.com.br/tutoriais/tutorialbateria/pagina_3.asp, disponível em 25/11/2014.

b) VRLA (Valve Regulated Lead Acid – bateria chumbo-ácido regulada por válvula):

Este segundo tipo divide-se em dois: as de eletrólito gel e as de eletrólito absorvido nos separadores. Estas baterias permitem a recombinação da maior parte dos gases produzidos durante o seu funcionamento, o que reduz as perdas de água. Devido ao baixo custo e à manutenção reduzida, as baterias seladas são a melhor escolha em muitas aplicações. Observe um modelo de VRLA na Figura 04.



Figura 04: Bateria selada (VRLA). Fonte: <http://portuguese.valve-regulatedleadacidbattery.com/>, disponível em 25/11/2014.

Separando os componentes das baterias chumbo-ácido para um melhor entendimento deste sistema eletroquímico, define-se cada componente seguindo a nomenclatura utilizada pela indústria de baterias nacional e na Figura 05 é mostrado esses componentes (ACUMULADORES MOURA S.A.).

- **Elemento**: conjunto constituído por 2 (dois) grupos de placas de polaridades opostas, isolados entre si por meio de separadores, banhados pelo mesmo eletrólito e mais o vaso que os contém.

a) **Placa**: conjunto constituído pela grade e matéria ativa;

b) **Grade**: estrutura metálica de uma liga de chumbo ou de chumbo com alto teor de pureza, destinada a conduzir a corrente elétrica e suportar a matéria ativa;

c) **Matéria ativa**: parte das placas que é submetida a uma transformação química durante a passagem da corrente elétrica;

d) **Placa positiva**: conjunto constituído pela grade e matéria ativa e que tem o potencial mais elevado em condições normais de operação;

e) **Placa negativa**: conjunto constituído pela grade e matéria ativa e que tem o potencial menos elevado em condições normais de operação;

f) **Grupo**: placa ou conjunto de placas da mesma polaridade, interligadas, pertencentes ao mesmo elemento;

g) **Válvula reguladora**: dispositivo do elemento/monobloco que permite o escape de gases quando a pressão interna alcança um valor predeterminado, impedindo, entretanto a entrada de ar no vaso e evitando possível derramamento de eletrólito.

h) **Separador**: peça de material isolante, permeável ao eletrólito, que separa as placas de polaridades opostas;

i) **Pólo**: peça metálica emergente da barra coletora que permite a ligação com o circuito externo;

j) **Eletrólito**: solução aquosa de ácido sulfúrico, que banha as placas permitindo a condução de íons;

k) **Vaso**: recipiente que contém os grupos, os separadores e o eletrólito;

l) **Monobloco**: conjunto de dois ou mais vasos moldados em uma única peça;

m) **Tampa**: peça de cobertura do vaso, fixada ao mesmo, com aberturas para passagem dos pólos;

n) **Tensão Nominal de Elemento**: valor de tensão característica para um determinado tipo de acumulador. Para o acumulador chumbo-ácido, a tensão nominal de um elemento é de 2 (dois) Volts à temperatura de referência;

o) **Conexão Intercelular:** é uma forma de realizar-se uma ligação em série ou paralelo entre elementos de um monobloco, através da parede interna do vaso.

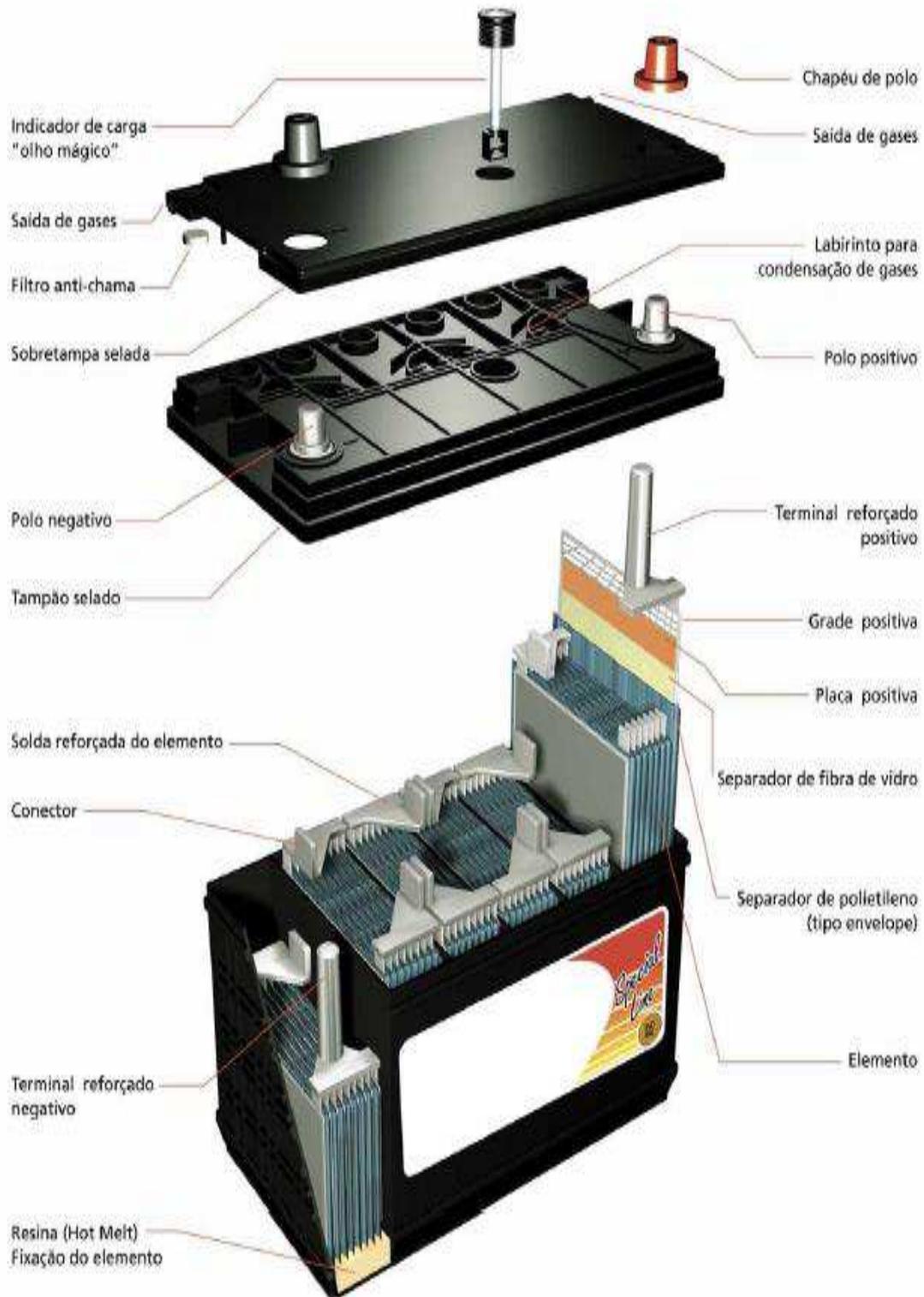


Figura 05 – Esquema geral dos componentes de uma bateria chumbo-ácido
 . Fonte: SANHUESA (2007)

Em relação ao funcionamento das baterias chumbo-ácido, ela é dividida em diversos compartimentos ligados em série para atingir a voltagem desejada, em cada um deles existem dois elementos constituídos por placas unidas em paralelo, um contendo placas negativas e outro, placas positivas que ficam intercaladas após a montagem. Os compartimentos são preenchidos com solução aquosa de ácido sulfúrico e as conexões são feitas com chumbo através das divisórias dos compartimentos.

A bateria chumbo-ácido domina o mercado para automóveis e sistemas de alimentação ininterrupta e podemos citar alguns fatores que influenciam na escolha da bateria chumbo-ácido como o principal acumulador de energia utilizado atualmente: disponibilidade dos componentes, do domínio do processo de fabricação, do baixo índice de auto descarga e, principalmente, do baixo custo de produção (LUCZKIEWICZ, 2011). Complementando os setores de aplicação destas baterias destacam-se: companhias telefônicas, concessionárias de energia elétrica, sistemas de alimentação de computadores (*no break*), o setor bancário, fábricas, companhia de navegação, polícia, quartéis, aeroportos, estações de tratamento de água e muitas outras instalações cuja confiabilidade esteja apoiada no fornecimento ininterrupto de energia (CARDOSO, 2005).

Ao contrário das baterias chumbo-ácido ventiladas, as baterias seladas são projetadas para operarem em condições de baixa sobre tensão, de forma a evitar a formação excessiva de gases durante a carga. A carga em excesso pode sobrecarregar o sistema de recombinação de gases e acentuar a depleção de água (PRENGAMAN, 2005)

As baterias chumbo-ácido não estão sujeitas ao denominado efeito memória, que corresponde em deixar a bateria em carga flutuante por um período de tempo prolongado, mas que não cause nenhum dano a bateria. A retenção de carga é a melhor entre todas as baterias recarregáveis. Deixar a bateria descarregada causa sulfatação irreversível das placas, uma condição que torna difícil, se não impossível a posterior recarga das mesmas.

Os principais fatores que promovem o envelhecimento das baterias são: i) a sulfatação, que consiste na formação de cristais de sulfato de chumbo eletroquimicamente inativos; ii) a corrosão da grade e iii) a degradação da estrutura morfológica do material ativo, diminuindo sua área superficial e resultando na queda de material ativo. O envelhecimento de uma bateria está intimamente relacionado

com a profundidade de descarga e a temperatura de funcionamento (LUCZKIEWICZ, 2011).

Quanto às suas aplicações, as baterias de chumbo-ácido podem ser classificadas em três grupos principais:

1. Baterias *SLI* (do inglês *Start, Light and Ignition*) que são as baterias automotivas, utilizadas para dar partida a motores à combustão interna e para fornecer energia ao sistema elétrico do automóvel quando este não está em funcionamento. Estas baterias são dimensionadas para fornecer altas correntes (400 - 450 A) durante curtos períodos de tempo (aproximadamente 30 s) no momento da partida do carro. São produzidas com placas positivas empastadas.
2. Baterias tracionárias, que funcionam em regimes mais severos, necessitando de potência, energia e longa vida cíclica, principalmente quando operam em ciclos de descarga profunda. São utilizadas em veículos e máquinas elétricas e podem ser do tipo empastadas (com placas mais espessas) ou tubulares.
3. Baterias estacionárias, utilizadas em sistemas de telecomunicação, sistemas de iluminação de emergência, centrais de computação e outros. Estas baterias necessitam transmitir confiabilidade, visto que são especialmente projetadas como fonte de reserva de energia e potência, para serem empregadas em caso de falhas das fontes principais de energia. Estes sistemas utilizam placas positivas empastadas, planas ou tubulares.

Atualmente, 85% das baterias comercializadas são do tipo *SLI*, entretanto o crescimento explosivo do setor de telecomunicações, o surgimento do carro elétrico e a aplicação em sistemas de fornecimento de energia em áreas remotas estão provocando a rápida transformação deste mercado. Estas baterias utilizadas em áreas remotas (*RAPS - Remote-Area Power-Supply*) poderiam ser classificadas como um quarto tipo, pois seu regime de operação é em estado parcial de carga (*PSOC - Partial State of Charge*). Os sistemas *RAPS* são utilizados em locais onde não há acesso adequado ao fornecimento de energia, devido ao isolamento geográfico e o alto custo de instalação de redes de eletricidade, e devem fornecer energia contínua para os mais variados tipos de aplicação.

Para evitar problemas com o funcionamento das baterias utilizam-se aditivos. Os principais tipos utilizados na bateria são expansores e inibidores. Os expansores são utilizados na placa negativa e auxiliam na manutenção da porosidade do eletrodo, pois atuam reduzindo a velocidade de cristalização do PbSO_4 durante a

descarga da bateria. Os inibidores, também utilizados na placa negativa, suprimem o desprendimento de hidrogênio durante a carga, impedindo a adsorção de metais ao chumbo (LUCZKIEVICZ, 2011).

2.3. Processo de reciclagem das baterias automotivas

O crescente avanço tecnológico veio proporcionar o aumento da produção de baterias automotiva. Entretanto, com toda essa aceleração no crescimento da produção, surgiram também grandes quantidades de resíduos que poluem o meio ambiente, devido ao seu destino final inadequado, repercutindo no equilíbrio ambiental do planeta. Preocupadas com a credibilidade e aumento de confiança dos clientes, aliadas às vantagens de produzir matéria de forma limpa e utilizar matéria prima reciclada, muitas empresas já estão adotando a logística reversa.

A logística reversa tem como objetivo principal otimizar as atividades do pós-venda e do pós-consumo, resultando em economia de recursos financeiros. Ela traz o produto desde o consumidor até a fábrica, administrando o retorno do produto após o uso pelo cliente, levando-o ao seu destino, o qual pode ser: a reciclagem industrial, o desmanche industrial, o reuso do produto e seleção dos produtos para posterior encaminhamento a aterros sanitários (MOTTA, 2009).

A relação da logística reversa das baterias e pilhas com o meio ambiente tem importância porque as constantes movimentações de materiais residuais, provenientes dos processos de fabricação e das devoluções de produtos, poderão causar de alguma forma acidentes ambientais. As empresas do setor de baterias devem estar atentas para o cumprimento da Resolução nº 401, de 04 de novembro de 2008 do CONAMA, que exige dos fabricantes a reciclagem das baterias descartadas, devido às multas estabelecidas pela legislação federal para as organizações que causam danos ambientais (OLIVEIRA, 2012).

A reciclagem dos produtos de pós-consumo consiste basicamente na seleção e retirada dos materiais de interesse que estão presentes no produto. Para que isso ocorra é necessário que exista viabilidade técnica e econômica, o que em muitos casos é a maior dificuldade das organizações de reciclagem.

No Brasil, de forma geral, o processo de reciclagem de baterias é feito da seguinte maneira. Após a logística reversa das baterias, o material é levado ao setor de moimento de baterias ou triturador de baterias, que é o equipamento responsável

por moer as baterias e classificá-las em suas diversas características físico-químicas, por um sistema de densidade do material. A bateria automotiva é diferenciada por ser um produto que, depois de usado e descartado, seus componentes são quase todos recicláveis, e estes componentes ficam divididos em: óxido de chumbo: reciclado e transformado em chumbo metálico; polipropileno (plástico): triturado, lavado e politizado para reciclagem e reutilização; polietileno separador: triturado, lavado e utilizado como material combustível em fornos; solução eletrolítica (ácido): neutralizada e tratada, transformada em água industrial limpa, para reutilização em processo industrial de limpeza com veículos, máquinas, pisos. As baterias são compostas em percentual médio de: 9 a 10 % de plástico, 60% de chumbo, 1,2% separadores novos e aproximadamente 28,8 % de solução de ácido-sulfúrico (MOTTA, 2009)

Esse percentual de aproximadamente 30 % da solução eletrolítica é que vem chamando atenção das indústrias que em sua grande maioria, apenas fazem a neutralização, onde poderiam estar utilizando essa solução na produção de novas baterias.

2.3.1. O Estado-da-arte

Os processos de reciclagem do chumbo já estão bastante desenvolvidos e conhecidos pela indústria. Como o Brasil possui poucas reservas deste metal, a indústria utiliza material importado, e principalmente, reciclado como matéria prima. São inúmeras as publicações e pesquisas sobre o processo de reciclagem do chumbo no Brasil e no mundo.

No entanto, a reciclagem da solução eletrolítica não seguiu o mesmo avanço da reciclagem do chumbo. Os raros trabalhos publicados sobre o tema contribuiram pouco, pois a maioria dos autores estudou o potencial de evolução de hidrogênio utilizando eletrodos formados pelos metais em questão (p.ex. Ferro ou Cobre). Ora, isto é bem diferente da influência do íon ferro ou cobre presentes na solução eletrolítica, sobre o potencial de reação de desprendimento de hidrogênio (RDH).

Ainda hoje muitas empresas preferem fazer uma simples neutralização da solução ácida e descartar no meio ambiente. Na busca de tornar viável a reciclagem do eletrólito do ponto de vista econômico, o que contribuirá também para não poluir o meio ambiente, algumas empresas estão investindo em pesquisas para tornar o

processo de reciclagem economicamente viável. Poucas empresas, já fazem a remoção destes contaminantes da solução eletrolítica proveniente de baterias usadas, entretanto, não são conhecidos os parâmetros mínimos destes contaminantes, para esta solução voltar à linha de produção das baterias.

A importância de estudos para a reciclagem das soluções de baterias deve-se a diminuta quantidade de bases experimentais nesta área, assim como a ausência de referências e artigos.

2.4. Características da solução eletrolítica das baterias automotivas

A solução eletrolítica das baterias chumbo ácido corresponde a uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Este ácido é comercializado concentrado a 95-98% e é um líquido incolor, oleoso, cuja densidade a 25 °C é 1,8 g. mL⁻¹, cerca de duas vezes maior que a da água. O ácido chega às indústrias de baterias apresentando baixas concentrações de alguns metais contaminantes oriundos do seu processo de produção e transporte. Por isso, as empresas possuem programas de controle de qualidade do ácido que chega nas suas unidades de produção (PRATTA, 2007).

O H_2SO_4 possui um comportamento particular, onde se ioniza de maneiras diferentes para diferentes concentrações, podendo liberar os íons SO_4^{2-} ou HSO_4^- , como mostra as Eq. 2.4.1 e 2.4.2.



Em soluções extremamente diluídas, temos uma maior concentração dos íons HSO_4^- . Para as demais concentrações temos maior concentração dos íons SO_4^{2-} . Acima de 14 M de concentração, a molécula não ionizada (H_2SO_4) contribui significativamente na solução (FERREIRA, 2002). A concentração desses íons é importante porque influenciará diretamente a cinética de formação do sulfato de chumbo II (PbSO_4) que será discutido no item 2.5.2.

Sendo assim, a concentração da solução eletrolítica é padronizada pelas indústrias de baterias e passou a ser uma variável importante para este estudo. Para

preparar as soluções de ácido sulfúrico que foram utilizadas ao longo da pesquisa utilizou-se os parâmetros fornecidos pelo ITEM (Tabela 01 e Figura 06).

Tabela 01 – Concentrações da solução eletrolítica de ácido sulfúrico

Densidade do ácido (Kg/L)	Concentração real do ácido (%)	Concentração calculada do ácido(%)	Diferença de conc. (Real x Calculado-%)	Desvio percentual
1,774	84,48	84,30	0,18	0,21%
1,648	73,13	73,49	-0,36	-0,49%
1,548	64,47	64,30	0,17	0,27%
1,416	52,13	51,21	0,92	1,76%
1,262	32,25	34,31	-2,06	-6,39%
1,150	21,40	20,67	0,73	3,42%
1,104	15,00	14,61	0,39	2,60%
1,066	9,82	9,53	0,29	2,91%
1,034	5,16	5,06	0,10	1,95%
1,017	2,65	2,63	0,02	0,90%
1,009	1,34	1,47	-0,13	
1,002	0,34	0,44	-0,10	
1,00	0,00	0,15	-0,15	

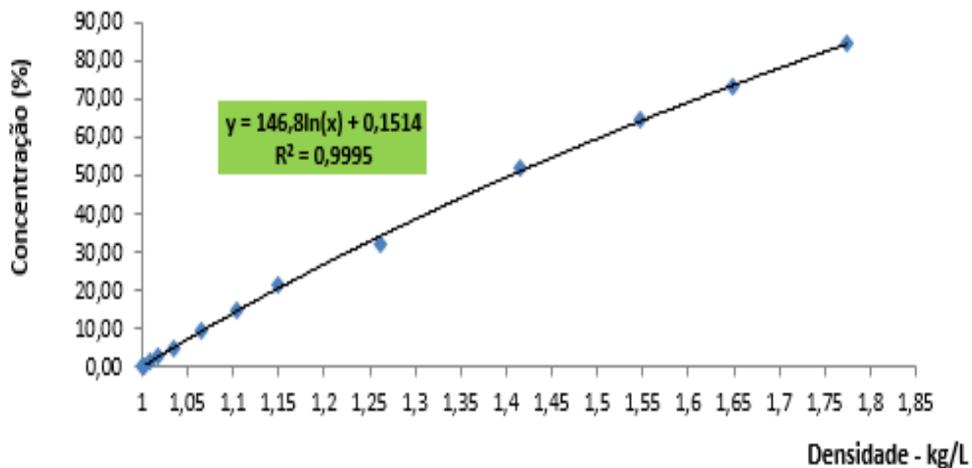


Figura 06 – Gráfico de variação da densidade do ácido sulfúrico em função de sua concentração

2.5. Processos eletroquímicos

2.5.1. Reações de oxirredução

Para entendermos melhor os fenômenos de oxirredução, vamos verificar os principais conceitos utilizados por Gentil (1996).

O conceito mais antigo aborda oxidação como o ganho de oxigênio por uma substância, e redução como a retirada de oxigênio de uma substância. É restrito às reações em que há participação de oxigênio. Teríamos então como exemplos a Eq. 2.5.1 para oxidação e a Eq. 2.5.2 para redução:



Outro conceito utilizado traz oxidação como a perda de elétrons por uma espécie química, e redução como o ganho de elétrons por uma espécie química. Este é mais amplo e importante para os fenômenos de corrosão. Veja os exemplos a seguir.



Um conceito mais abrangente onde a oxidação é o aumento algébrico do número de oxidação, e redução é a diminuição algébrica do número de oxidação.

Utilizando-se os conceitos vistos anteriormente, define-se as reações de oxirredução como aquelas em que há variação do número de oxidação ou então, perda e ganho de elétrons. Observando que os fenômenos de oxidação e redução são simultâneos (WALSH, 1993).

Em reações de oxirredução devemos observar também que:

1. O elemento oxidado perde elétrons, age como redutor (agente redutor);
2. O elemento reduzido ganha elétrons, age como oxidante (agente oxidante).

Os processos eletroquímicos acontecem na superfície dos eletrodos. A força motriz termodinâmica e como as reações ocorrem depende da estrutura da

região interfacial entre eletrodo e solução. Por razões ligadas ao desenvolvimento histórico de modelos teóricos a interface região em solução é conhecida como a região de dupla camada de eletrólito e em metais, esta dupla camada é muito fina (BRETT E BRETT, 1993).

A designação “dupla camada” reflete os primeiros modelos desenvolvidos para descrever a região. O conceito básico era de ordenação de cargas positivas ou negativas na superfície do eletrodo e ordenação da carga oposta e em quantidade igual em solução para neutralizar a carga do eletrodo. A função do eletrodo era apenas fornecer elétrons ou remover elétrons da interface dependendo do potencial aplicado (COEURET; LÓPEZ, 1992).

Qualquer modelo de dupla camada deve explicar os resultados experimentais. Até a década de 1960, as medições eram feitas quase exclusivamente em eletrodos de mercúrio e os modelos foram desenvolvidos para este eletrodo. Foi somente após a realização de medições com eletrodos sólidos que foi introduzido o conceito da energia associada à distribuição eletrônica do eletrodo na região interfacial. Essa distribuição depende do material do eletrodo, bem como de sua estrutura cristalina e da face cristalográfica exposta. No entanto, é interessante ver a evolução histórica dos modelos, uma vez que sucessivamente mais fatores que refletem a estrutura foram introduzidos (BRETT, 1993).

Os dois modelos mais utilizados são o modelo de Helmholtz (1879) e o modelo de Gouy-Chapman (1910-1913), como mostra a Figura 07. O primeiro modelo de dupla camada, devido a Helmholtz, considerou a ordenação de cargas positivas e negativas de forma rígida nos dois lados da interface, dando origem à designação de dupla camada (ou camada compacta), a interações que não se estendem mais em solução. Este modelo da interface é comparável ao problema clássico de um capacitor de placa paralela. Uma placa estaria na superfície de contato metal / solução. O outro, formado pelos íons de carga oposta da solução rigidamente ligada ao eletrodo, passaria pelos centros desses íons. Os dois principais defeitos deste modelo são os primeiros a negligenciar interações que ocorrem mais longe do eletrodo do que a primeira camada de espécies adsorvidas, e segundo, que não leva em consideração nenhuma dependência da concentração de eletrólitos (BRETT, 1993).

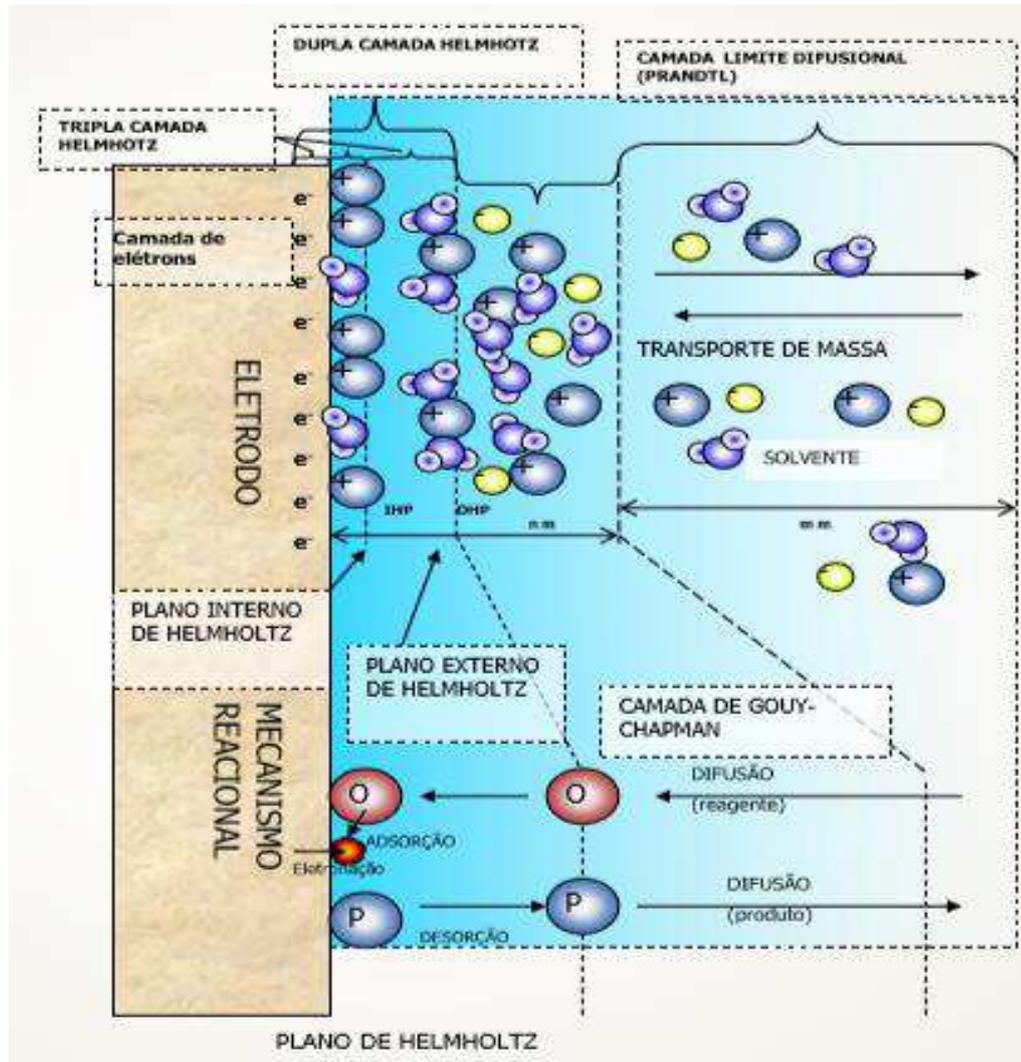
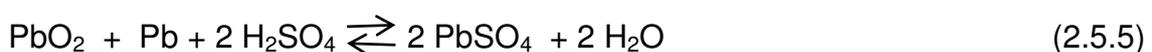


Figura 07 - Representação das camadas superficiais entre eletrodo e solução através dos modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman. Fonte: Vilar (2014)

Já no modelo de Gouy-Chapman temos um modelo de dupla camada, no qual consideraram que o potencial aplicado e a concentração de eletrólitos influenciaram tanto o valor da capacidade de dupla camada, como na descrição de Helmholtz, mas também de espessura variável, onde os íons estão livres para se mover. Isso é chamado de camada dupla difusa.

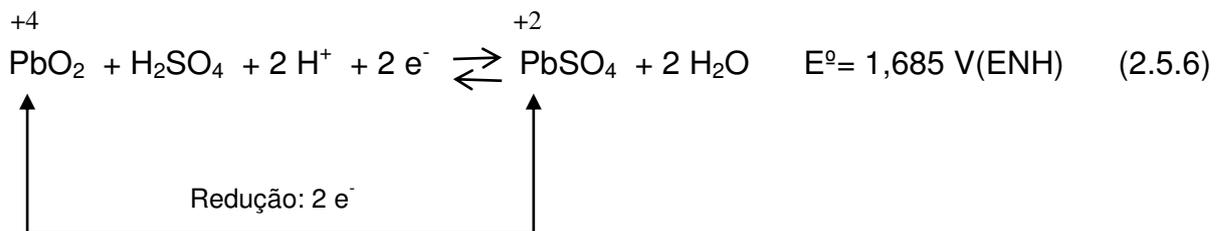
A bateria chumbo-ácido é um sistema eletroquímico basicamente composto por dois eletrodos (chumbo e seus compostos) imersos no eletrólito (solução aquosa de ácido sulfúrico). Quando a bateria é descarregada temos a seguinte equação química:



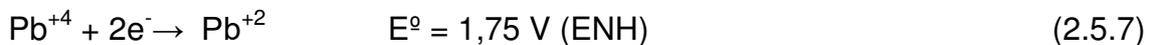
Durante o processo de recarga temos a reação inversa, entretanto algumas reações paralelas podem ocorrer influenciando no processo. Vamos analisar as principais reações de oxirredução que ocorrem em cada eletrodo separadamente.

2.5.2. Processos eletroquímicos presentes na placa positiva

No eletrodo positivo o PbO_2 que forma as placas positivas sofre redução durante o processo de descarga, de acordo com a Eq. 2.5.6:



Analisando o processo iônico na placa positiva, temos o seguinte potencial de equilíbrio:



Sendo assim, o potencial aplicado na placa positiva pode ser calculado pela Eq. 2.5.8:

$$E_{p(\text{positiva})} = 1,75 + \frac{RT}{2F} \log\left(\frac{\text{Pb}^{+4}}{\text{Pb}^{+2}}\right) \quad (2.5.8)$$

Onde:

R = constante dos gases ($8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T = temperatura absoluta

F = Faraday (96500 C)

Durante o processo de descarga a bateria precisa manter um potencial mínimo, para que a placa não tenha formação total de cristais de sulfato de chumbo II (PbSO_4) e impeça o processo inverso de carga, como mostra a Figura 08 (LUCZKIEWICZ, 2011).

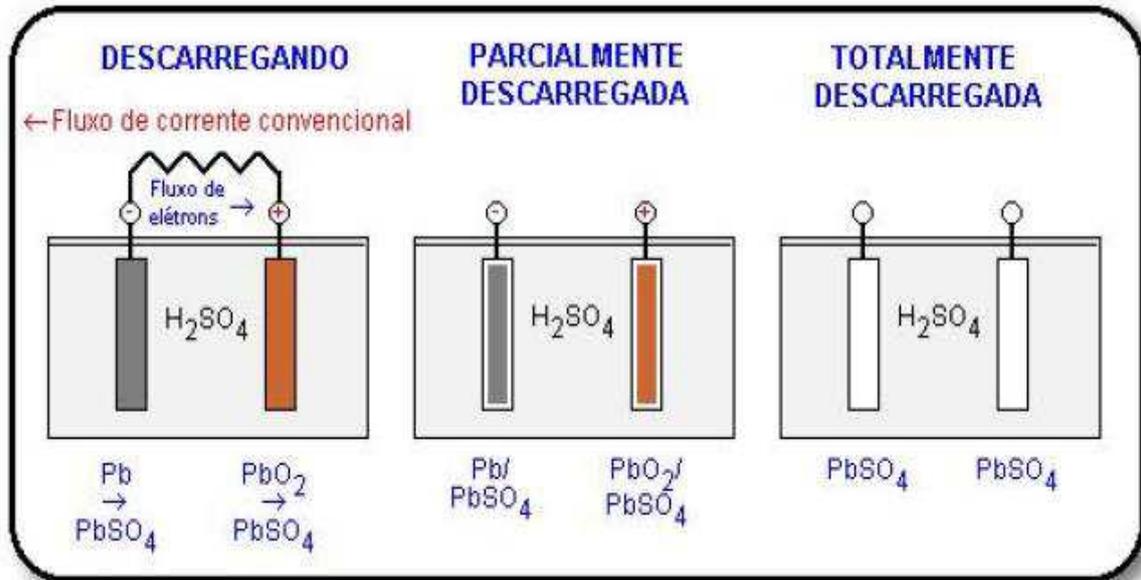


Figura 08 – Representação da formação de PbSO_4 nos eletrodos.
Fonte: LUCZKIEWICZ (2011)

As características físico-químicas do PbSO_4 e a formação dos seus cristais podem prejudicar o funcionamento do processo de carga e descarga das baterias. O sulfato de chumbo possui estrutura cristalina ortorrômbica com 04 estruturas de PbSO_4 por célula unitária apresentando os octaedros formados pelos grupos SO_4^{2-} e cujos átomos de oxigênio apresentam um número de coordenação de 12 ao redor dos átomos de chumbo, que permite este tipo de coordenação devido a sua configuração eletrônica. O volume molar do PbSO_4 acaba sendo 2,64 vezes maior do que o volume molar do Pb e 1,92 vezes maior que o volume molar do PbO_2 . A solubilidade do PbSO_4 em ácido sulfúrico tende a diminuir com o aumento da concentração do ácido e tende a aumentar a partir de 60 % em massa de H_2SO_4 , portanto, a tendência de formação de cristais maiores de sulfato de chumbo é maior quando há baixas concentrações de ácido. (PRATTA, 2007).

Atualmente, muitas pesquisas são desenvolvidas para evitar o processo de sulfatação, entretanto é comumente considerado que o principal causador desse mecanismo é o armazenamento e operação da bateria em baixo estado de carga

por 20 longos períodos de tempo. Correntes altas de descarga e temperaturas elevadas também promovem a sulfatação dura (LUCZKIEWICZ, 2011).

No processo de carga, o sulfato de chumbo é oxidado pela reação inversa, entretanto, para potenciais muito positivos ou alto sobre potencial, ocorre uma reação paralela de oxidação da água do eletrólito com desprendimento de gás oxigênio, mostrado na Eq. 2.5.9:

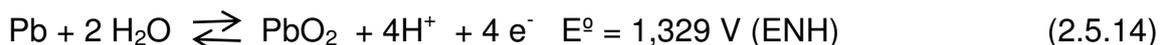


Nas baterias VRLA ocorre uma recombinação do gás oxigênio produzido na placa positiva com o chumbo da placa negativa gerando água no final do processo, que é conhecido como “ciclo do oxigênio”, representado a seguir:



Este ciclo possui a vantagem de consumir o oxigênio gerado internamente e ajuda a diminuir a evolução de hidrogênio que ocorre na placa negativa, uma vantagem em relação as baterias ventiladas.

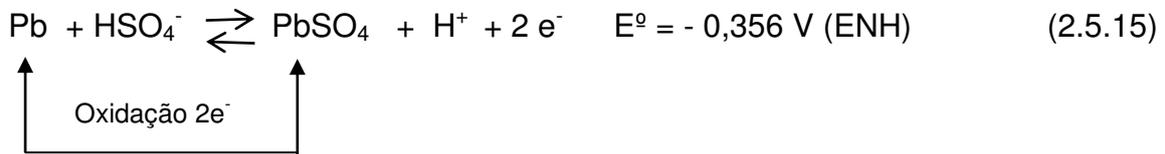
Pode também ocorrer corrosão do chumbo (Pb) na liga que forma a grade positiva (Eq. 2.5.14):



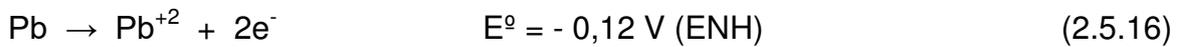
A velocidade de corrosão do chumbo na Eq. 2.5.14 depende da pureza da liga metálica que forma a placa positiva, assim como outros fatores tais como a área superficial da grade e do processo utilizado para fabricação das mesmas, temperatura e potencial de eletrodo (QUEIROZ, 2014).

2.5.3. Processos eletroquímicos na placa negativa

Durante o processo de descarga na placa negativa, o chumbo (Pb) se oxida segundo a Eq. 2.5.15:



Analisando o processo iônico na placa negativa, temos o seguinte potencial de equilíbrio:



Sendo assim, o potencial aplicado na placa negativa pode ser calculado pela Eq. 2.5.17:

$$E_{n(\text{negativa})} = -0,12 + \frac{RT}{2F} \log(\text{Pb}^{2+}) \quad (2.5.17)$$

No processo de carga, ocorre a reação no sentido inverso e o sulfato de chumbo é transformado em chumbo esponjoso, como mostra a figura 09.

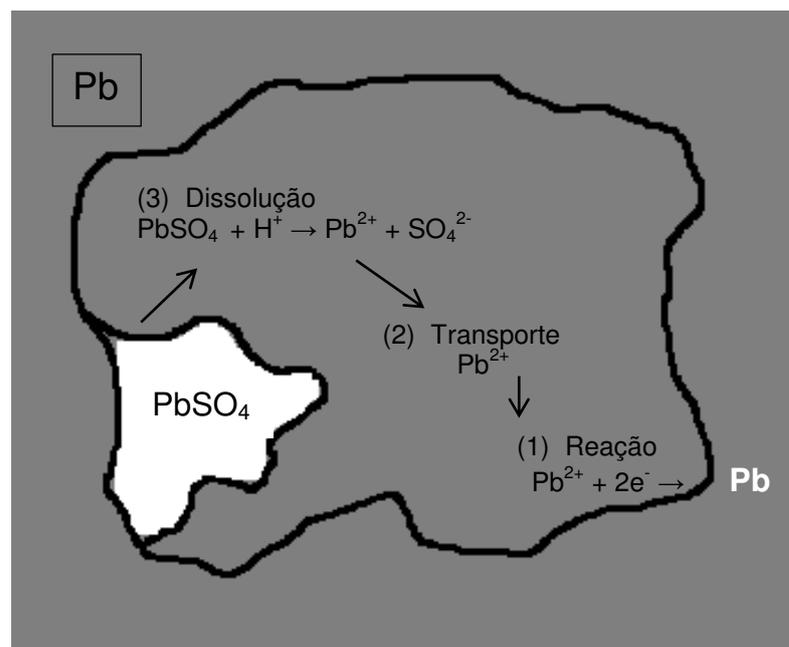
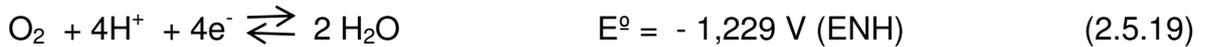


Figura 09 – Desenho esquemático de um poro de uma placa negativa durante a carga.
Fonte: Adaptado de ANDRADE(2005)

Entretanto, para potenciais muito negativos, ocorre a reação paralela de desprendimento de gás hidrogênio, de acordo com a Eq. 2.5.18 e a reação de redução de oxigênio representada pela reação inversa na equação 2.5.19:



A Figura 10 representa as reações de carga e descarga nas respectivas placas positivas e negativas, em função dos potenciais de equilíbrio e corrente-equivalente.

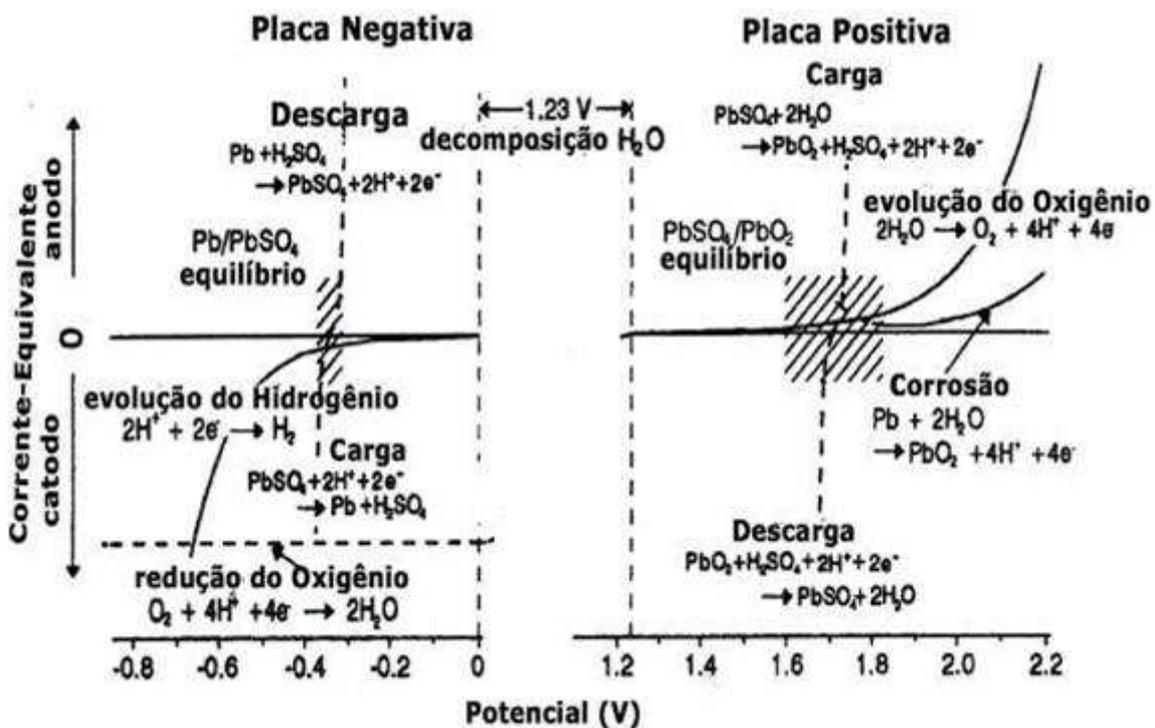


Figura 10 – curvas corrente-equivalente em função do potencial (Vs ENH) para as reações que ocorrem nas baterias chumbo-ácido. Fonte: SANHUESA, (2007)

2.6. Evolução de Hidrogênio

Como vimos anteriormente, as reações paralelas de produção de hidrogênio e oxigênio são prejudiciais para o desempenho dos acumuladores e o estudo destes processos engloba um significativo número de pesquisas.

O desprendimento de hidrogênio é um problema nas baterias chumbo-ácido pois a perda deste gás está relacionado a perda de água da bateria. Em média, para cada 100 A H⁻¹ de funcionamento de uma bateria ventilada, 4 a 14 mL de hidrogênio são desprendidos por hora. Nas baterias seladas, devido o “ciclo do oxigênio” o desprendimento de H₂ é menor, cerca de 1 a 2 mL (SANHUESA, 2007).

O gás hidrogênio é produzido principalmente no processo de carga das baterias, podendo estar acessível na superfície do metal de várias fontes, incluindo a redução catódica do hidrogênio Eq. 2.6.1 e da água Eq. 2.6.2.



Segundo Ponte (2003), estas reações catódicas ocorrem principalmente durante os processos de corrosão, proteção catódica, decapagem ácida ou outro processo de limpeza. Na superfície do eletrodo, na camada mais interna (camada de Helmholtz), como mostra a Figura 11, moléculas de água aderem ao eletrodo e dependendo dos potenciais aplicados, temos a formação de hidrogênio nascente ou atômico, que é uma forma intermediária na formação da molécula de H₂, que podem se difundir pelo eletrodo ou ficarem adsorvidos na superfície do eletrodo e se recombinarem com outros átomos de hidrogênio gerando o gás hidrogênio.

As reações de evolução de hidrogênio são fortemente influenciadas pela presença de impurezas no eletrólito ou no material ativo.

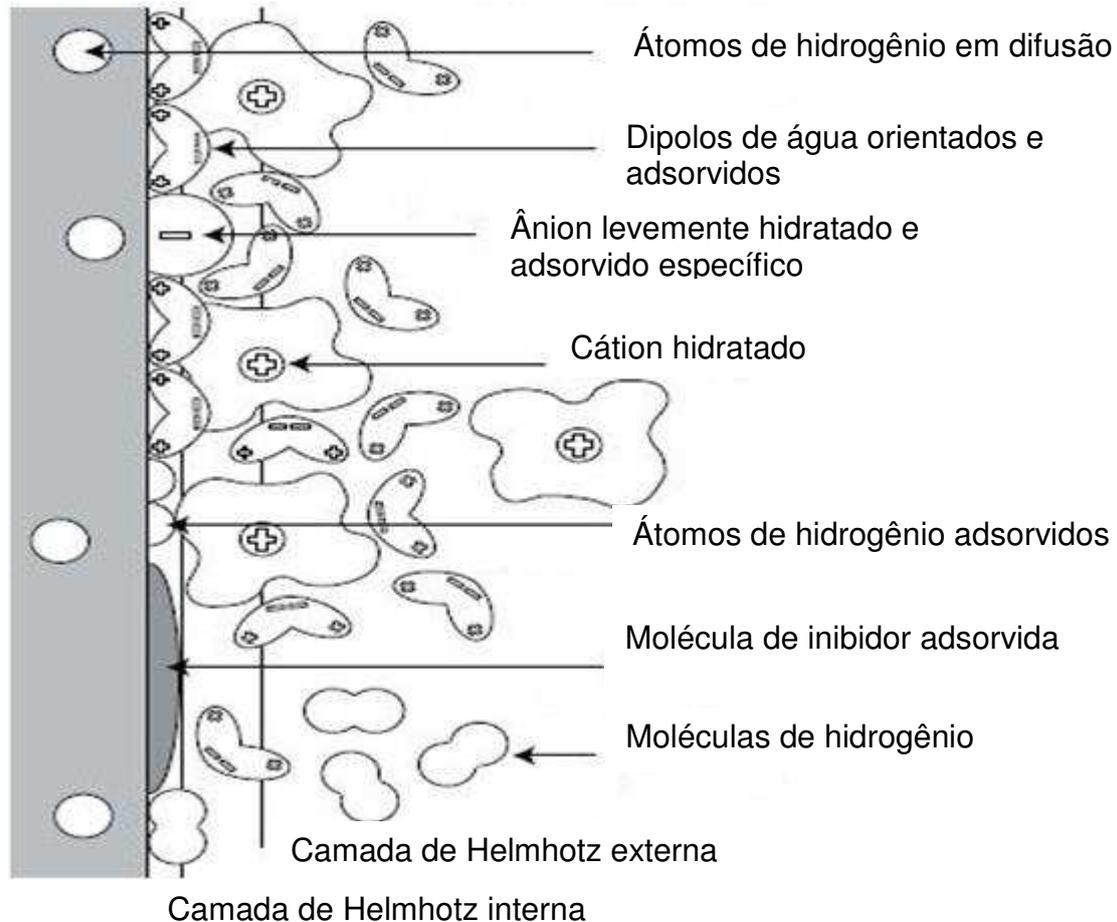


Figura 11- Esquema da superfície do eletrodo negativo, onde ocorre evolução de Hidrogênio. Fonte: Adaptado Vilar (2014)

2.6.1. Influência de contaminantes na evolução de hidrogênio em baterias chumbo-ácido

Os poucos estudos encontrados em relação à influência dos contaminantes para a evolução de gases nas baterias podem direcionar este trabalho, entretanto, as técnicas utilizadas nessas publicações não visavam diretamente os contaminantes presentes na solução eletrolítica.

Existem várias causas possíveis para a diminuição do ciclo de vida de uma bateria chumbo-ácido. É evidente que elementos residuais podem exercer uma forte influência em todos os modos de falha através de efeitos de gaseificação. Sendo assim, o controle da influência de elementos residuais de gaseificação para dentro dos limites de segurança é uma estratégia-chave para a melhoria da vida de baterias VRLA (LAM *et al*, 2010).

Baseado no referencial teórico, segue a discussão dos contaminante encontrados nos periódicos que são objeto de estudo deste trabalho.

O primeiro fator de contaminação se deve ao antimônio (Sb^{3+}). Este semi-metal é utilizado para conferir mais resistência a liga de chumbo. Este, ao longo da operação do acumulador, vai sendo eletrodissolvido para o eletrólito, sendo eletrodepositado na superfície das placas negativas, diminuindo sensivelmente a sobretensão de evolução do hidrogênio sobre o chumbo, facilitando desta forma a saída deste gás (CARDOSO, 2005). Baseado nisso, as baterias seladas devem ser livres de antimônio, por isso são normalmente constituídas de ligas chumbo-cálcio (LUCZKIEVICZ, 2011).

Em estudo utilizando os contaminantes associados a liga de chumbo, Lam *et al* (2010) observou o efeito dos elementos residuais na taxa de evolução de hidrogênio na placa negativa num sistema de chumbo-ácido e constatou que essa taxa diminui na seguinte ordem:

Ni > Sb > Co > Cr > Fe > Mn > Cu > Se > Te > As > Sn > Ag > Bi > Ge > Zn > Cd

A partir deste estudo, verificou-se que existem alguns elementos (Ni, Sb, Co, Cr, Fe, Ag, As, Bi, Ge, Zn) para os quais os níveis não podem ser determinados por causa do valor negativo das taxas de mudança, especialmente para corrente de hidrogênio.

A taxa negativa de variação da corrente de hidrogênio, que indica a evolução de gás hidrogênio, diminui quando as concentrações desses elementos são aumentadas. Isto não foi comprovado para (Ni, Co e Sb), no entanto, esses elementos são bem conhecidos para promover evolução de hidrogênio. Além disso, a conclusão acima é contrária às observações feitas pelos autores da pesquisa e por outros autores (MAHATO; TIEDEMANN,1983) em estudos anteriores. Quando os três elementos (Ni, Co e Sb) são adicionados singularmente, mas não em combinação com outros elementos. Isto indica que certos elementos na solução utilizada na pesquisa, mascarou (ou suprimiu) os efeitos de Ni, Co e Sb na evolução de gás hidrogênio. Portanto, é importante identificar o elemento ou grupo de elementos, que pode suprimir as taxas de evolução de hidrogênio.

Para cada metal utilizado pode haver mais de uma reação de redução. Sendo assim, segue as equações de redução com seus respectivos potenciais em relação

ao eletrodo padrão de hidrogênio (ENH) e em negrito a possível reação de redução dos íons metálicos presentes nas soluções para análise, levando em consideração o tipo de íon presente na solução padrão Titrisol[®] utilizada no preparo das respectivas soluções e a espontaneidade do processo (ATKINS; JONES, 2007).

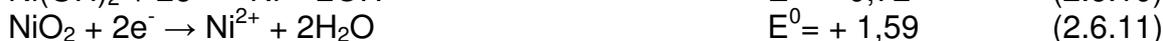
1. COBRE (CuCl₂ in H₂O)



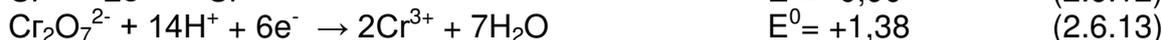
2. FERRO (FeCl₃ in 15% HCl)



3. NÍQUEL (NiCl₂ . H₂O)



4. CROMO (CrCl₃ in 4,2% HCl)



5. ANTIMONIO (Sb) (Sb₂O₃ in HCl 2 mol/L)

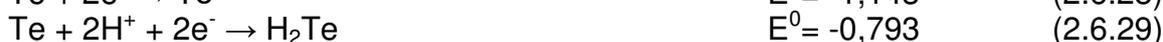
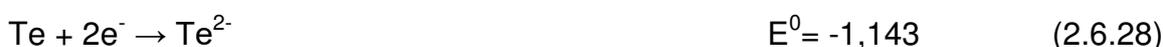


6. PRATA (AgNO₃ in 5% HNO₃)



7. ARSÊNIO (H₃AsO₄ in H₂O)



8. BISMUTO ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in HNO_3 0,5 mol/L)9. MANGANÊS ($\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)10. TELÚRIO (H_6TeO_6 in HNO_3 0,5 mol/L)

2.7. Ensaios Eletroquímicos

Os processos eletroquímicos são estudados a partir de várias técnicas eletroquímicas. A escolha destas técnicas é fundamental para o desenvolvimento de uma pesquisa em eletroquímica. Para um melhor entendimento, segue uma resumida apresentação das técnicas eletroquímicas mais utilizadas nas pesquisas da área abordada.

2.7.1. Polarização linear e equações de Tafel

Quando colocamos o eletrodo de trabalho em contato com a solução eletrolítica é estabelecido o potencial de equilíbrio entre o eletrodo e a solução. O deslocamento de cada potencial de eletrodo de seus valores de equilíbrio é denominado polarização e este deslocamento do potencial é denominada de sobrevoltagem ou sobrepotencial, representada pelo símbolo (η) (WOLYNEC, 2003).

Com o auxílio do potenciostato pode-se promover a polarização do eletrodo através do fornecimento de energia de ativação necessária para o reagente (átomos

metálicos do retículo / íons metálicos na solução) vencer a barreira de energia que existe entre os estados de energia do reagente e do produto.

Na polarização linear ocorre a deposição de íons metálicos sobre a superfície do eletrodo ou dissolução desses íons em solução. Dependendo dos valores de sobrepotencial aplicados pelo potenciostato verifica-se a evolução de gás hidrogênio sobre a superfície metálica. Esta produção de hidrogênio ocorre quando a velocidade da reação de redução é menor do que a velocidade com que os elétrons chegam a superfície, causando um acúmulo de cargas negativas no eletrodo (WOLYNEC, 2003).

A Figura 12 mostra a curva de polarização linear num diagrama em que as correntes i (mA) assumem valores relativos, isto é, i_a assume valores positivos e i_c valores negativos.

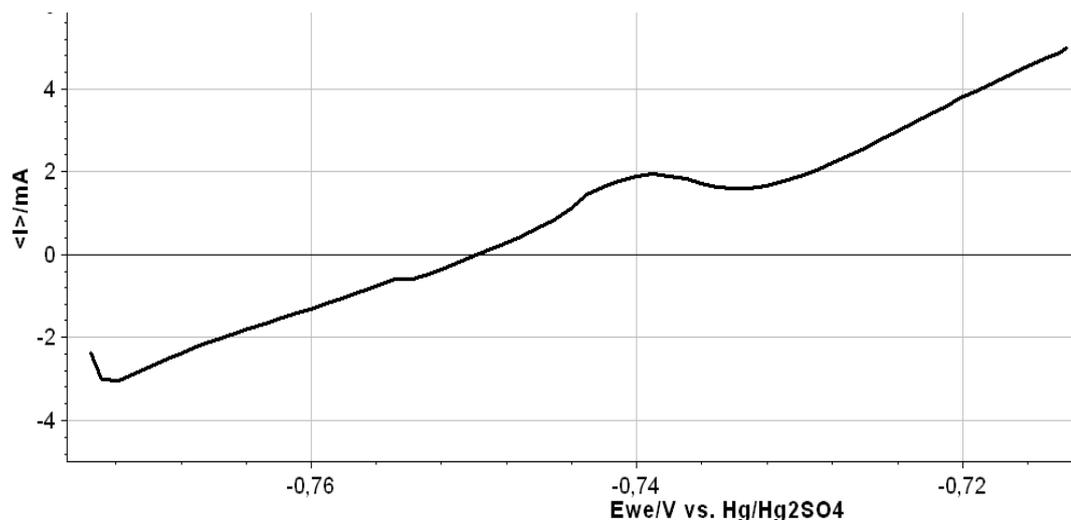


Figura 12 – Curva de polarização linear anódica (i_a) e catódica (i_c) **versus** E (V)

Para entender os resultados dos experimentos, em que a reação de evolução de hidrogênio ocorre na superfície dos substratos analisados em um ambiente químico que simula as condições de uma bateria comercial, aplicamos a equação de Tafel e seus diagramas as curvas de polarização linear obtidas através dos experimentos.

O gráfico de sobrepotencial **versus** o logaritmo da densidade de corrente fornece, de acordo com a Eq. 2.7.1, duas constantes que podem ser utilizadas como parâmetros de avaliação (PONTE, 2003).

$$\eta = a + \beta \log i \text{ (Lei de Tafel)} \quad (2.7.1)$$

Onde:

η = sobre potencial

- A constante (a) é o sobre potencial para a reação de evolução de hidrogênio quando a densidade de corrente é igual a 1 A cm⁻²;

- A constante (b) é a inclinação da região linear de Tafel e representa a dependência do potencial para velocidade de reação.

Sejam I_a e I_c respectivamente as correntes anódicas e catódicas correspondentes ao potencial (E) e β_a e β_c as constantes de Tafel correspondentes.

Podemos escrever então:

$$\eta_a = a_a + \beta_a \log I_a \quad (2.7.2)$$

$$\eta_c = a_c + \beta_c \log I_c \quad (2.7.3)$$

Sendo as constantes de Tafel:

$$a_a = - \beta_a \log I_{corr} \quad (2.7.4)$$

$$\beta_a = 2,303 RT/\alpha n F \quad (2.7.5)$$

$$a_c = - \beta_c \log I_{corr} \quad (2.7.6)$$

$$\beta_c = 2,303 RT/(1-\alpha) n F \quad (2.7.7)$$

Onde:

R – constante dos gases ideais

F – constante de Faraday

α – coeficiente de transferência de carga

T – temperatura de trabalho

n – número de oxidação da espécie eletroativa

Teremos então uma curva η vs $\log i$ que resultará uma reta de inclinação β (Figura 13). Os diagramas de Tafel são poderosas ferramentas no estudo da evolução de hidrogênio.

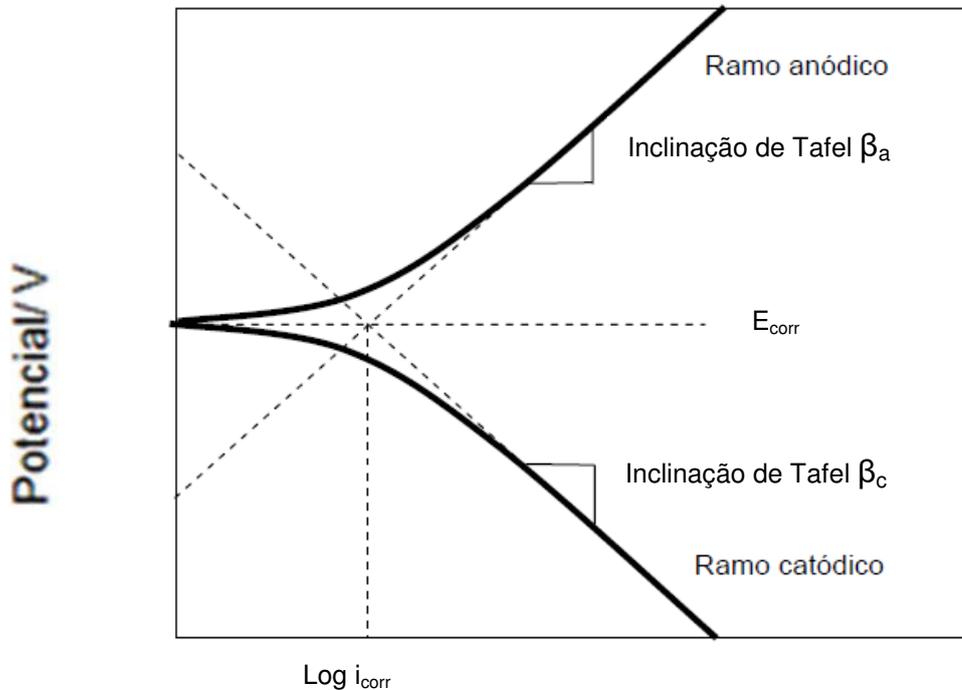


Figura 13 – Representação geral do diagrama de Tafel. Fonte: Alberti (2004)

2.7.2. Polarização potenciodinâmica e cronopotenciometria

Na técnica de polarização potenciodinâmica efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal (liga de chumbo) dentro da solução de ensaio (solução de ácido sulfúrico) na direção anódica, a partir de um certo potencial e com velocidade de varrimento padronizada (WOLYNEC, 2003).

Quando se atinge o potencial de evolução de hidrogênio ocorre um aumento brusco no valor da densidade de corrente, conforme ilustrado na Figura 14.

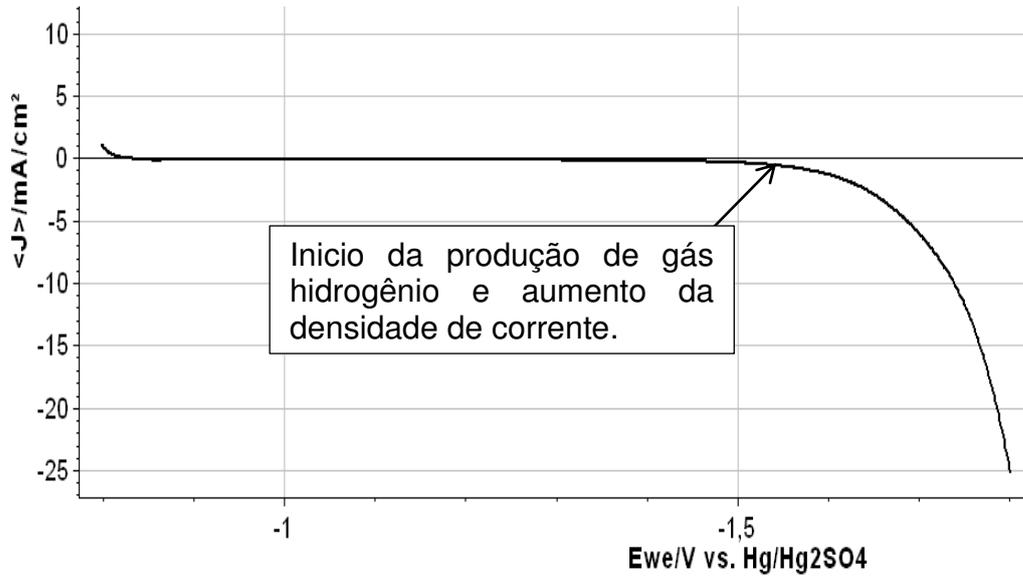


Figura 14 – curva potenciodinâmica

A técnica de cronopotenciometria consiste em utilizar uma corrente constante e a variável dependente será o potencial em função do tempo. Ao manter a corrente constante, o processo eletroquímico se efetua a velocidade constante e as concentrações das substâncias que participam da reação eletroquímica começam a variar na superfície do eletrodo (REYES; MENDONZA, 2011). O diagrama E (V) versus o tempo (s) está representado na Figura 15.

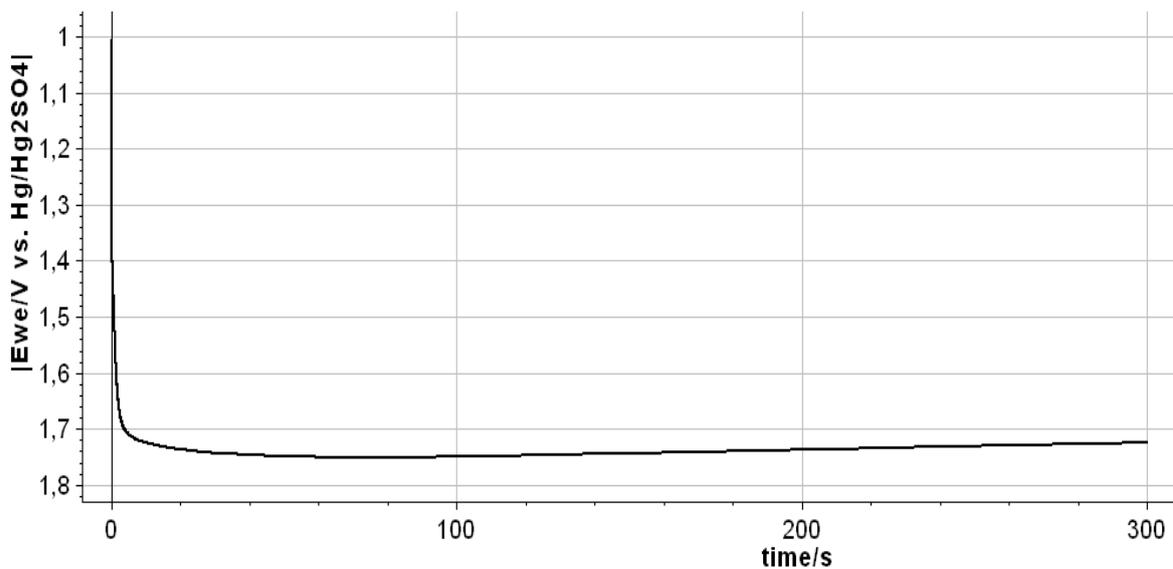


Figura 15 - Curva característica na cronopotenciometria

2.7.3. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é um método eletroanalítico que fornece informações de uma espécie química a partir de registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a polarização dessa espécie em uma cela eletroquímica. É uma técnica que pode revelar aspectos sobre a termodinâmica de processos de óxido-redução, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (SILVA, 1998).

Existem vários tipos de voltametria cíclica. Um tipo muito utilizado é a voltametria cíclica repetitiva onde se realiza a varredura de potencial em vários ciclos sucessivos observando-se os picos anódicos e catódicos da espécie eletroativa como mostra a Figura 16.

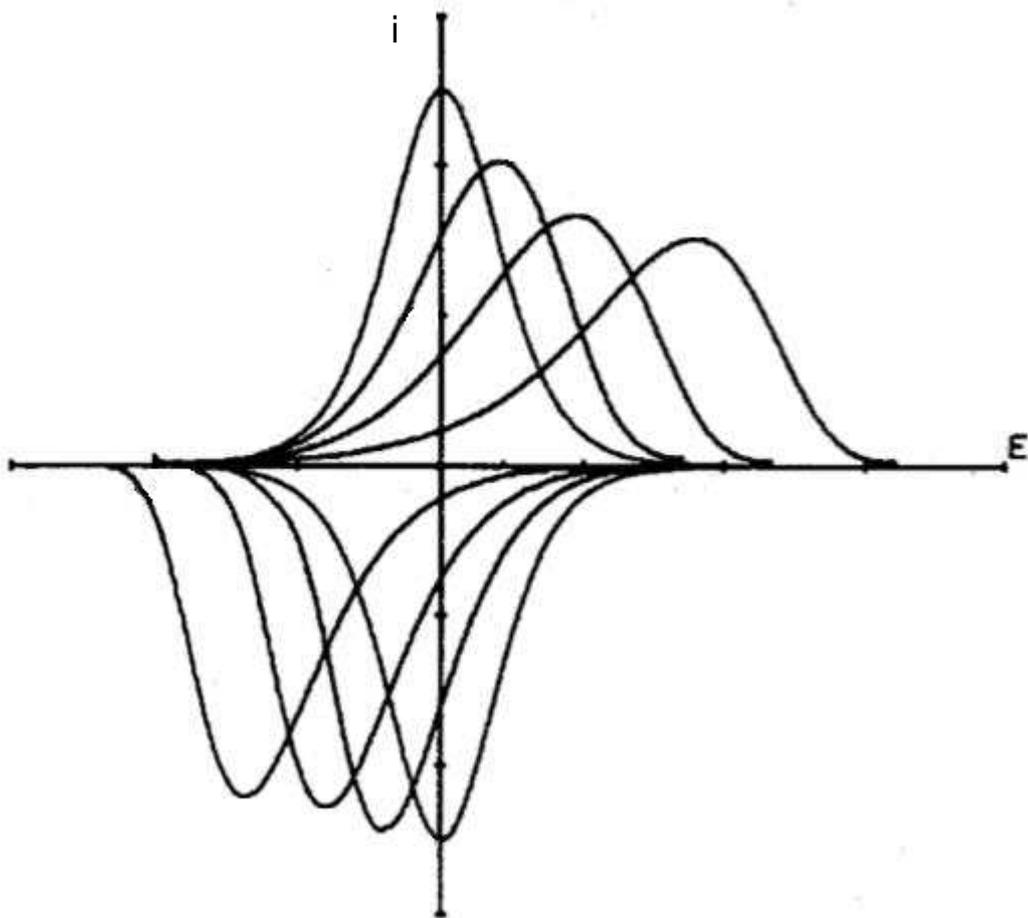


Figura 16 – Voltametria cíclica repetitiva mostrando voltamogramas característicos (corrente x potencial)

Considerando um íon metálico em solução, os picos catódicos e anódicos se alteram a cada varredura se houver adsorção. A forma do crescimento dos picos,

evidentemente, de acordo com as reações de oxido-redução, podem classificar o sistema em irreversível, quase-reversível e reversível, como mostra a Figura 17.

Em voltametria cíclica é necessário que o transporte de massa se dê apenas por difusão e os parâmetros de interesse são as correntes de pico anódico (i_{pa}) e catódico (i_{pc}), assim como os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) (PACHECO *et al*, 2013).

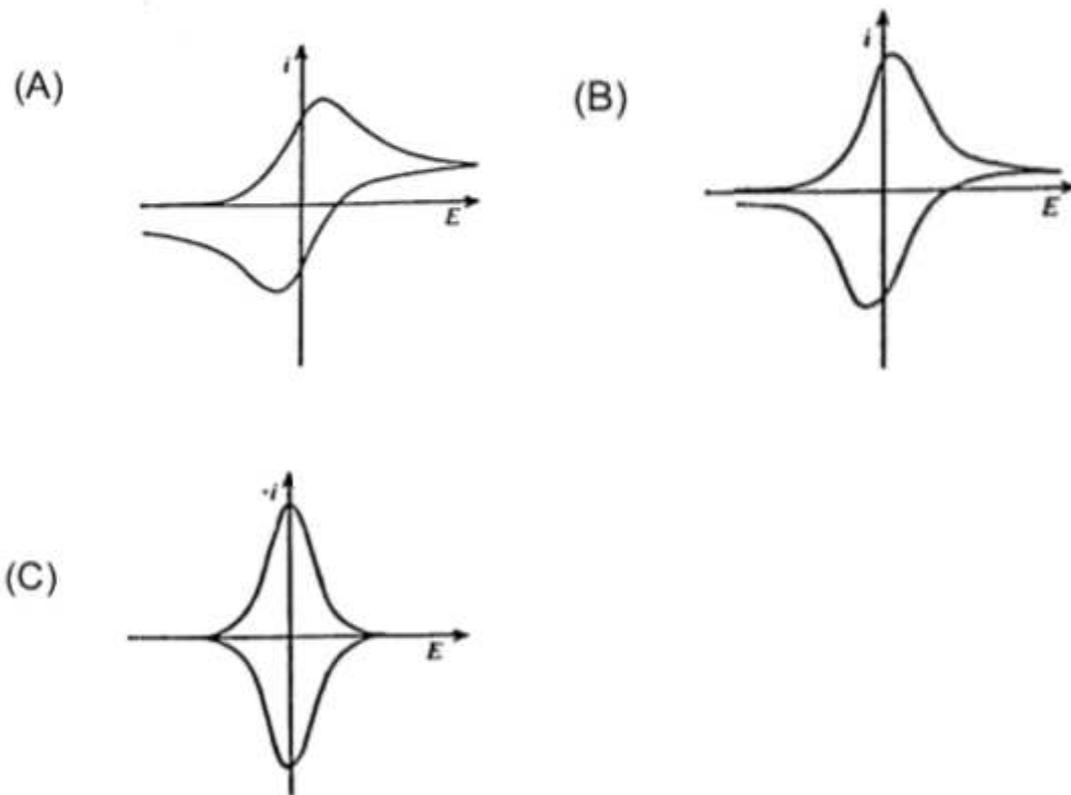


Figura 17 : Voltametria cíclica: (A) processos irreversível, (B) processos quase-reversível, (C) processos reversíveis.

A classificação do processo é importante para a aplicação das equações e interpretação dos resultados. De acordo com Pacheco *et al* (2013), segue as principais equações que podem ser utilizadas no estudo da voltametria cíclica.

A corrente elétrica é proporcional as espécies que reagem:

$$i = z F \frac{dn}{dt} \quad (2.7.8)$$

Onde:

z é um número inteiro de sinal e magnitude da carga iônica da espécie eletroativa.

$$F = 96.484,6 \text{ C}$$

dn/dt = taxa de variação de mols de espécies eletroativa.

Como:

$$\frac{dn}{dt} = J A \quad (2.7.9)$$

Temos então:

$$i = z F A J \quad (2.7.10)$$

Nesse caso J é dependente do tempo e é descrito pela primeira lei de Fick, que descreve J como o produto entre o coeficiente de difusão, D , multiplicado pela variação de concentração na interface eletrodo/solução (onde a distância, x , entre a superfície do eletrodo e a solução é zero).

$$J = D \frac{dC^0}{dx} \quad (2.7.11)$$

(1º Lei de Fick)

Substituindo (2.7.11) em (2.7.10) :

$$i = z F A D \frac{dC^0}{dx} \quad (2.7.12)$$

Considerando a adsorção como um processo heterogêneo:

$$i = z F A K_h C^0 \quad (2.7.13)$$

K_h = constante de velocidade heterogênea

C^0 = concentração superficial de espécies na superfície do eletrodo em um dado instante

Como:

$$\frac{dC^0}{dx} = \frac{(C - C^0)}{\delta} \quad (2.7.14)$$

δ = Largura da camada difusa

Substituindo (2.7.14) em (2.7.12):

$$i = z F A D \frac{(C - C^0)}{\delta} \quad (2.7.15)$$

Como o transporte é limitado por difusão $C^0 = 0$:

$$i = - z F A D_{OX} \frac{(C_{OX})}{\delta} \quad (\text{Anódico}) \quad (2.7.16)$$

$$i = z F A D_{RED} \frac{(C_{RED})}{\delta} \quad (\text{Catódico}) \quad (2.7.17)$$

Nos sistemas reversíveis a equação de Butler- Volmer se reduz a equação de Nerst:

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{C_{OX}}{C_{RED}} \quad (2.7.18)$$

Já a corrente de pico (em amperes) é dado por :

$$i_{PC} = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (2.7.19)$$

Onde:

n = número de elétrons envolvidos no processo

A = área do eletrodo (cm^2)

D_0 = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C_0 = concentração da espécie em solução (mol cm^{-3})

v = velocidade de varredura (V s^{-1})

Nos processos irreversíveis e quase reversíveis a equação de Nerst é satisfeita de forma parcial e controlada pela velocidade de transferência de carga heterogênea (K^o) (SILVA, 1998).

Processo reversível	$K^o = 1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Processo quase reversível	$K^o = 1,25 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Processo irreversível	$K^o = 6,25 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

E a corrente de pico é dada por:

$$i_{PC} = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n)^{1/2} A C_O D_O^{1/2} V^{1/2} \quad (2.7.20)$$

α = coeficiente de transferência

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este projeto de pesquisa foi realizado de acordo com o Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), utilizando a estrutura do Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEQ) da Unidade acadêmica de Engenharia Química (CCT/UAEQ) e com o apoio do Instituto Tecnológico Edson Mororó Moura (ITEMM) da indústria de baterias MOURA S.A., situado na cidade de Belo Jardim-PE.

3.1. Materiais e dispositivos

Para simular o que acontece no eletrodo negativo das baterias automotivas, montou-se uma célula eletrolítica com eletrodo de chumbo (ELETRODO DE TRABALHO) e soluções de ácido sulfúrico (fornecidas pelo ITEM ou preparadas com concentrações diferentes de contaminantes no LEEQ), associada a um eletrodo de referência e contra eletrodo, como mostra a Figura 18. A célula eletrolítica é composta por um recipiente de vidro com recirculação externa de água para o controle da temperatura, tampa de Teflon para evitar danos com o contato do ácido sulfúrico e entradas para os eletrodos, assim como entrada para o gás nitrogênio (N_2) utilizado nos experimentos.

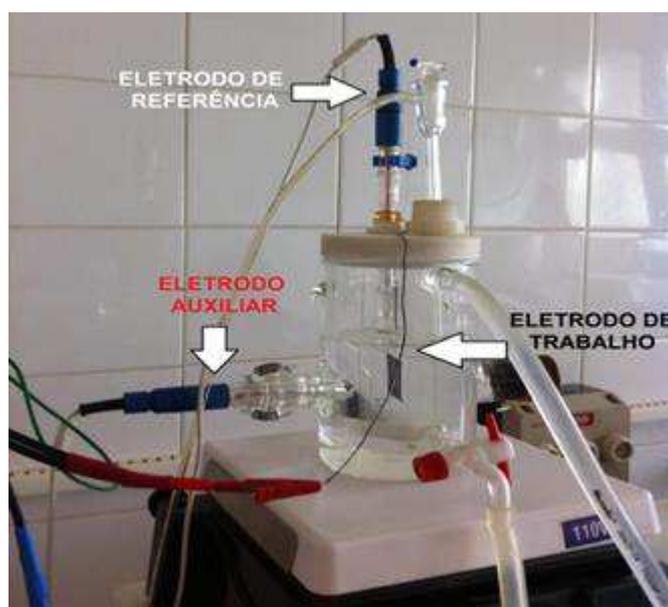


Figura. 18 – Célula eletrolítica

A agitação da solução, para alguns dos experimentos, foi feita através do borbulhamento do gás nitrogênio(N₂), que também tinha a função de neutralizar a influência de reações eletroquímicas de redução pelo gás oxigênio (O₂)..

O eletrodo de referência é empregado para medir o potencial do eletrodo de trabalho (cátodo). Este potencial do eletrodo corresponde ao potencial de equilíbrio do eletrodo para um único processo, nas condições de equilíbrio entre os íons do metal no retículo cristalino e os íons do metal em solução. O eletrodo padrão de referência para ensaios eletroquímicos é o eletrodo padrão de hidrogênio, entretanto a sua utilização prática torna-se complexa e inviabiliza o uso do mesmo.

Utilizou-se como eletrodo de referência, o eletrodo secundário MSRE (*Mercury Sulfate Reference Electrode*): Hg/HgSO₄ / K₂SO₄ que apresenta potencial de 0,650 V em relação ao eletrodo de hidrogênio e tem sua estrutura mostrada na Figura 19.



Figura 19 - Ilustração esquemática de um eletrodo MSRE. Fonte – (VILAR, 2014)

Este eletrodo também pode ser representado através das suas equações:



$$E_{\text{Hg/HgSO}_4} = E^{\circ}_{\text{Hg/HgSO}_4} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{SO}_4} \quad (3.1.2)$$

O eletrodo de trabalho (cátodo) é onde ocorrem as reações eletroquímicas de redução. Estes eletrodos podem ser um substrato metálico ou um filme óxido condutor, depositado sobre vidro ou sobre qualquer material dielétrico. Neste trabalho, foram utilizadas lâminas metálicas de 1 e 4 cm² (Figura 20) compostas por liga de chumbo semelhante as utilizadas nas baterias chumbo-ácido soldadas a fios de cobre.

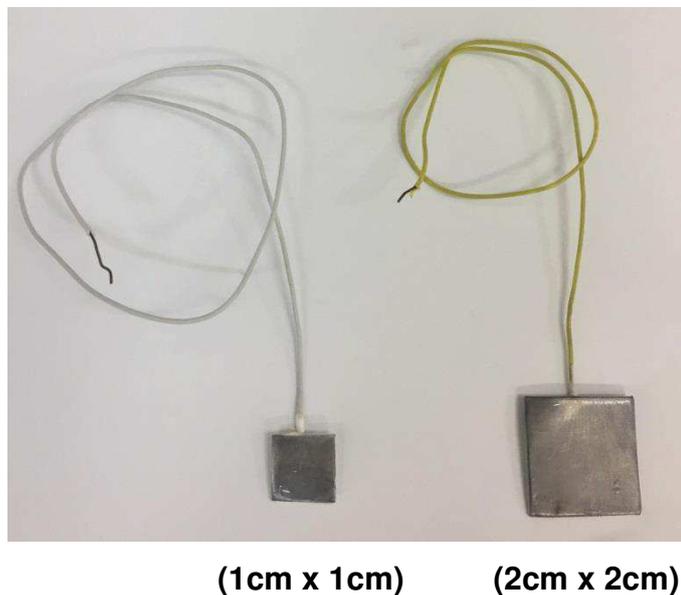


Figura 20 – Eletrodos de trabalho utilizados nos experimentos

As lâminas foram cortadas, lixadas com lixas 3M - 600 e cobertas por resina plástica em um dos lados. A superfície exposta a solução de ácido sulfúrico era novamente lixada e limpa com solução de ácido nítrico (10%) para cada novo experimento.

O eletrodo auxiliar é um condutor que completa o sistema da célula eletrolítica. Este eletrodo, em geral, é constituído por um condutor inerte, tal como grafite ou platina, e em alguns casos por um material onde se produz a oxidação do mesmo. O fluxo de corrente no eletrólito se efetua entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. Para esta pesquisa, o contra-eletrodo era um eletrodo de platina.

Para o preparo das soluções de ácido sulfúrico, foi utilizado H_2SO_4 P.A. (95-97%) e soluções padrão Titrisol[®] de cada metal em estudo (Figura 21).

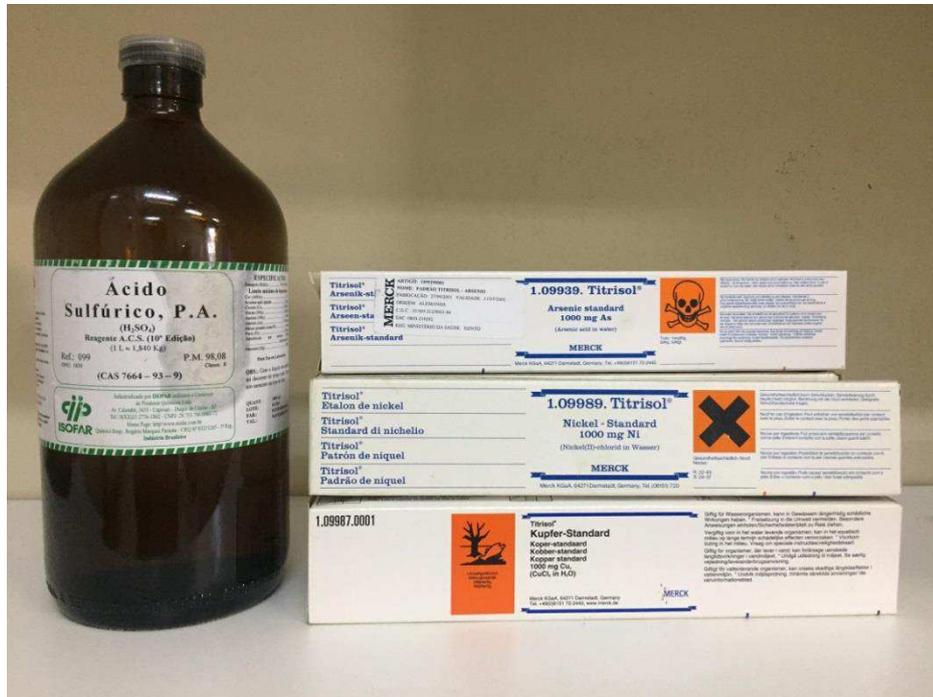


Figura 21 – Ácido sulfúrico comercial e soluções padrão titrisol[®] para cada íon metálico usadas no preparo das soluções

Após a montagem da célula eletrolítica, utilizou-se o sistema composto por (*notebook* – potenciostato – célula eletrolítica), como mostra a Figura 22.

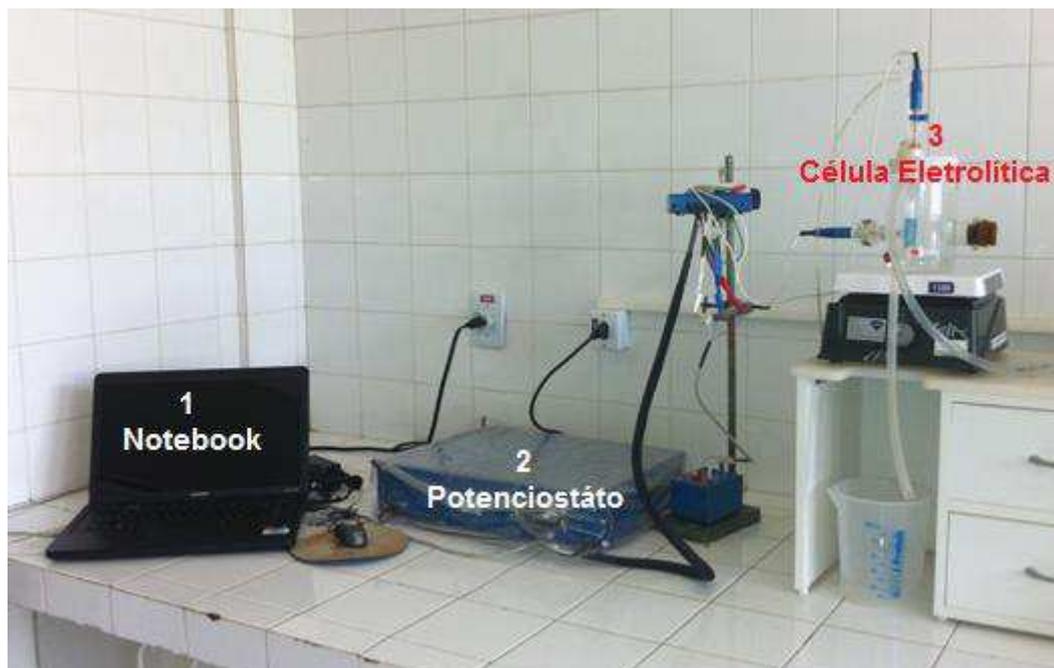


Figura 22 – Sistema utilizado para a parte experimental do projeto de pesquisa

O *software* utilizado no potenciostato para fazer as leituras potenciodinâmicas foi o EC-Lab V. 10.34 da empresa *Biologic*. A interpretação destas leituras através de estudos comparativos é que possibilita analisar a influência dos contaminantes sobre o potencial de evolução de gás hidrogênio (H₂) nas soluções estudadas.

3.2. Métodos

A primeira etapa da pesquisa envolveu o estudo da influência da concentração da solução de ácido sulfúrico sobre o potencial de equilíbrio do eletrodo de chumbo. Neste estudo, procurou-se determinar a concentração ideal para ser utilizada nos experimentos e eliminar a variável concentração da solução. Utilizou-se as técnicas de polarização linear e curvas de Tafel, que a princípio serviam para se estabelecer parâmetros cinéticos padrões para as soluções de ácido sulfúrico sem contaminantes. Os resultados foram comparados com o referencial teórico e chegou-se nas concentrações desejadas.

Partindo para o efeito individual dos íons metálicos, a técnica utilizada inicialmente foi a polarização linear e curvas de Tafel.

Com os dados fornecidos pelo ITEM, foi elaborada uma planilha de concentrações para dar prosseguimento aos experimentos como mostra a Tabela 02. Decidiu-se dar ênfase nos metais utilizados como parâmetro para a compra da solução de ácido pela empresa (Cu, Fe, Ni, Cr, Ag, Sb) e os metais controlados por auditoria interna (As, Bi, Mn, Te).

Tabela 02 – Concentrações dos metais para análise e execução dos experimentos(adotar o numero de algarismo significativo)

Concen. utilizada pela MOURA(Presentes na solução H ₂ SO ₄ (ppm)			Análise de soluções de sucata de bateria(ppm)				1º Exp. ppm Padrão	2º Exp. ppm	3º Exp. ppm	4º Exp. ppm	Média (1,2,3,4)
			1	2	3	4					
Parâmetros utilizados pela Moura para a solução nova (Rotina)	Cu	0,08	2,11	0,98	1,06	1,15	0,08	0,16	0,80	1,0	1,32
	Fe	12,5	52,5	61,6	71,3	73,2	12,5	6,00	25,0		64,6
	Ni	0,15	14,9	15,0	18,2	18,6	0,15	0,30	1,50	10,0	16,6
	Cr	0,17	4,70	4,80	5,50	6,30	0,17	0,34	1,70	4,50	5,32
	Ag	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,16	0,24	0,32	0,00
	Sb	0,42	7,40	7,80	8,90	9,50	0,42	0,84	4,20	7,00	8,40
Impurezas determinadas por auditoria	As	0,42	0,38	0,44	0,72	0,75	0,42	0,60	0,75		0,60
	Bi	0,42	1,82	0,95	0,96	1,00	0,42				1,18
	Mn	0,17	0,15	0,35	0,27	0,26	0,17	0,26	0,37		0,26
	Te	0,25	0,11	0,15	0,28	0,27	0,25				0,20
	Co	0,83					0,83				
	Cd	0,42					0,42				
	Sn	0,42					0,42				

Devido à dificuldade de reprodutibilidade/padronização dos resultados dos parâmetros cinéticos de Tafel para diferentes concentrações de alguns dos contaminantes e conseqüentemente a dificuldade de comparar os resultados entre os íons diferentes decidiu-se utilizar outras técnicas como a polarização potenciodinâmica e a cronopotenciometria.

Executando a polarização potenciodinâmica da solução de referência BRANCO foi escolhido um valor de densidade de corrente que estava na região de produção de gás hidrogênio (H₂) para realizar os experimentos utilizando a cronopotenciometria como mostra a Figura 23.

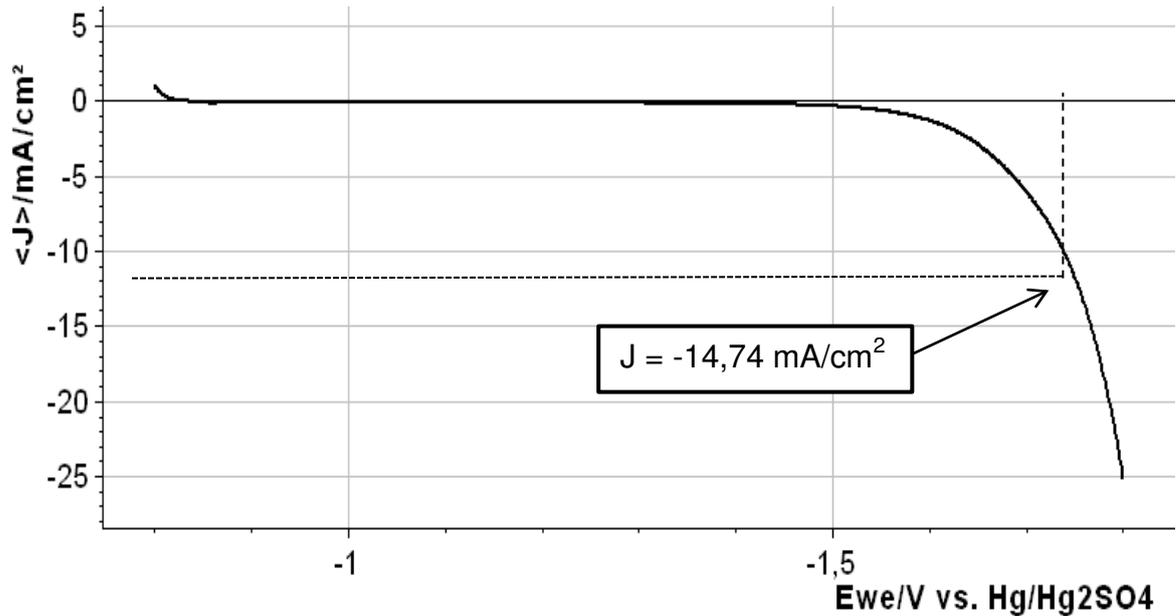


Figura 23 – Curva potenciodinâmica utilizada para estabelecer um potencial de referência para RDH através da densidade de corrente escolhida de $-14,74 \text{ mA}/\text{cm}^2$, a partir de uma solução isenta de contaminantes

Através das curvas cronopotenciométricas (Figura 24) realizadas à densidade de corrente constante ($-14,74 \text{ mA}/\text{cm}^2$), correspondente a uma intensidade de corrente de $-58,96 \text{ mA}$, ficou evidente que para um mesmo valor de densidade de corrente podemos identificar diferentes potenciais de evolução do H_2 e comparar estes resultados para diferentes concentrações do (s) contaminante(s).

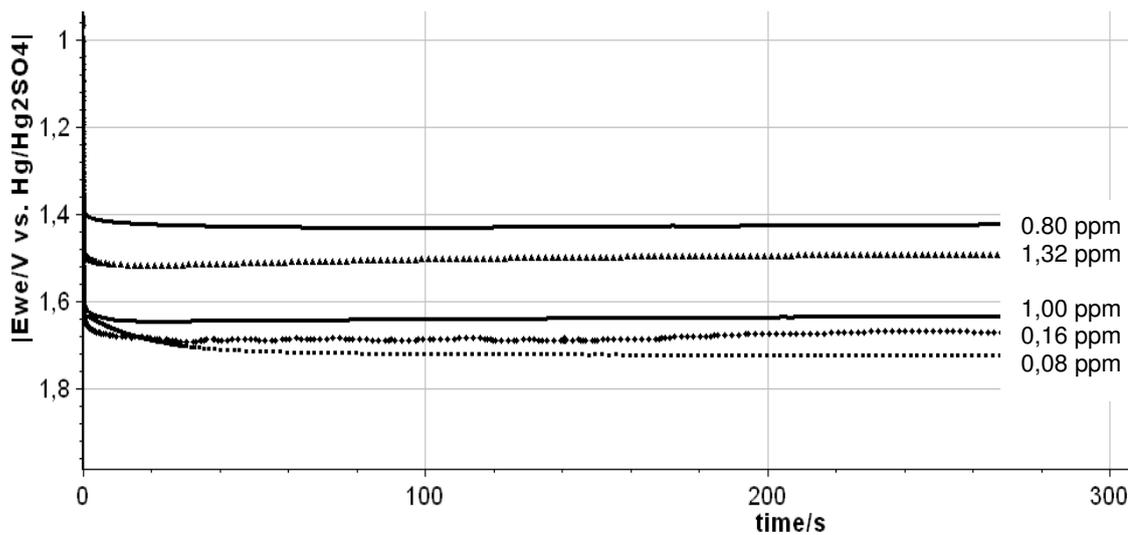


Figura 24 – Curvas cronopotenciométricas utilizadas no estudo, mostrando a variação de potencial de RDH ($J = -14,74 \text{ mA}/\text{cm}^2$ correspondendo a $i = -58,96 \text{ mA}$) para diferentes concentrações do íon cobre.

3.2.1. Planejamento experimental de misturas

Para uma pesquisa com muitas variáveis é fundamental utilizar a ferramenta do planejamento experimental. A falta de um planejamento experimental adequado implica em um maior tempo de trabalho dos pesquisadores, aumento do custo em termos de reagentes, análises químicas e testes físicos. As técnicas de planejamento de experimentos com mistura são fundamentais neste aspecto por permitir a variação de todas as variáveis de mistura ao mesmo tempo. Esta variação permite descobrir efeitos de interação entre estas variáveis, os quais são frequentes em inúmeros processos (BARROS NETO *et al*, 2001)

O planejamento experimental, definido por Buton (2012), consiste em um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo. O autor ainda destaca alguns benefícios da utilização das técnicas de planejamento experimental, dentre as quais se destacam:

- redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- determinação da confiabilidade dos resultados;
- realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios;
- seleção das variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios;
- representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

O planejamento experimental de misturas é uma ferramenta importante para se modelar, simular e otimizar, de forma prática e eficaz, determinada propriedade de uma mistura. Os métodos de experimentos com misturas representam uma importante área da estatística aplicada e são de vital importância para a indústria. Esta importância está no fato deles permitirem reduções significativas no tempo e nos custos de desenvolvimento de formulações, possibilitando a obtenção de resultados robustos e confiáveis. Isso, muitas vezes, significa a diferença entre a viabilidade ou não do desenvolvimento de um produto ou até mesmo da sobrevivência de uma empresa no mercado (RODRIGUES; LEMMA, 2014).

Este método apresenta uma relevante diferença em relação aos demais planejamentos, pois nele, as propriedades estudadas dependem da proporção dos componentes da mistura, mas não da quantidade de cada componente da mistura, a soma das proporções dos diversos componentes é sempre igual a 100%. Assim, para especificar a composição de uma mistura qualquer de n componentes, é preciso fixar as proporções de $n-1$ componentes e a proporção do último componente será sempre o que falta para completar 100% (CUNHA, 2015).

O fato da soma das variáveis ser igual a 1 (100%) , faz com que a experimentação tenha algumas restrições :

$$0 \leq X_i \leq 1 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (3.2.1)$$

$$\sum_{i=1}^n X_i = X_1 + X_2 + \dots + X_q = 1 \quad (3.2.2)$$

Onde:

X_i é a proporção dos componentes na mistura
 q é o número de componentes ou ingredientes da mistura

O delineamento do planejamento experimental de misturas pode ser entendido como um caso especial da metodologia do cálculo de superfícies de resposta, que utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para modelagem de uma dada propriedade de uma mistura em função de seus componentes (OLIVEIRA *et al*, 2012).

Após o tratamento estatístico dos dados, o procedimento do teste é usualmente resumido em uma tabela de ANOVA (*analysis of variance*), conforme tabela 3.

Tabela 03 – Tabela de análise de variância (ANOVA)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F_0
Regressão	SQ_R	p	$MQ_R = SQ_R/p$	MQ_R/MQ_r
Resíduos	SQ_r	$n-p-1$	$MQ_r = SQ_r/(n-p-1)$	
Total	SQ_T	$n-1$		

Onde:

SQ_R é a soma dos quadrados dos valores fornecidos pelo modelo de regressão

SQ_r é a soma dos quadrados dos resíduos

SQT é a soma dos quadrados dos valores observados (total)

n: número de observações

p: número de parâmetros estimados no modelo

Após determinar o modelo que melhor se ajusta ao planejamento, os resultados podem ser apresentados em um sistema de coordenada *simplex*, sistema de coordenadas usado para os valores de X_i , $i=1, 2, \dots, q$.

Na Figura 25 percebe-se que os vértices do modelo *simplex* $(1,0,0)$, $(0,1,0)$ e $(0,0,1)$ representam os componentes puros, enquanto os pontos $(1/2,1/2,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(0,1/2,1/2)$ representam misturas binárias localizadas no meio das arestas. Os pontos interiores do triângulo representam misturas nas quais todos os componentes estão presentes, ou seja, $x_1 > 0$, $x_2 > 0$ e $x_3 > 0$. O centro do triângulo corresponde à mistura dos componentes com proporções iguais $(1/3, 1/3, 1/3)$ (SPANEMBERG, 2010).

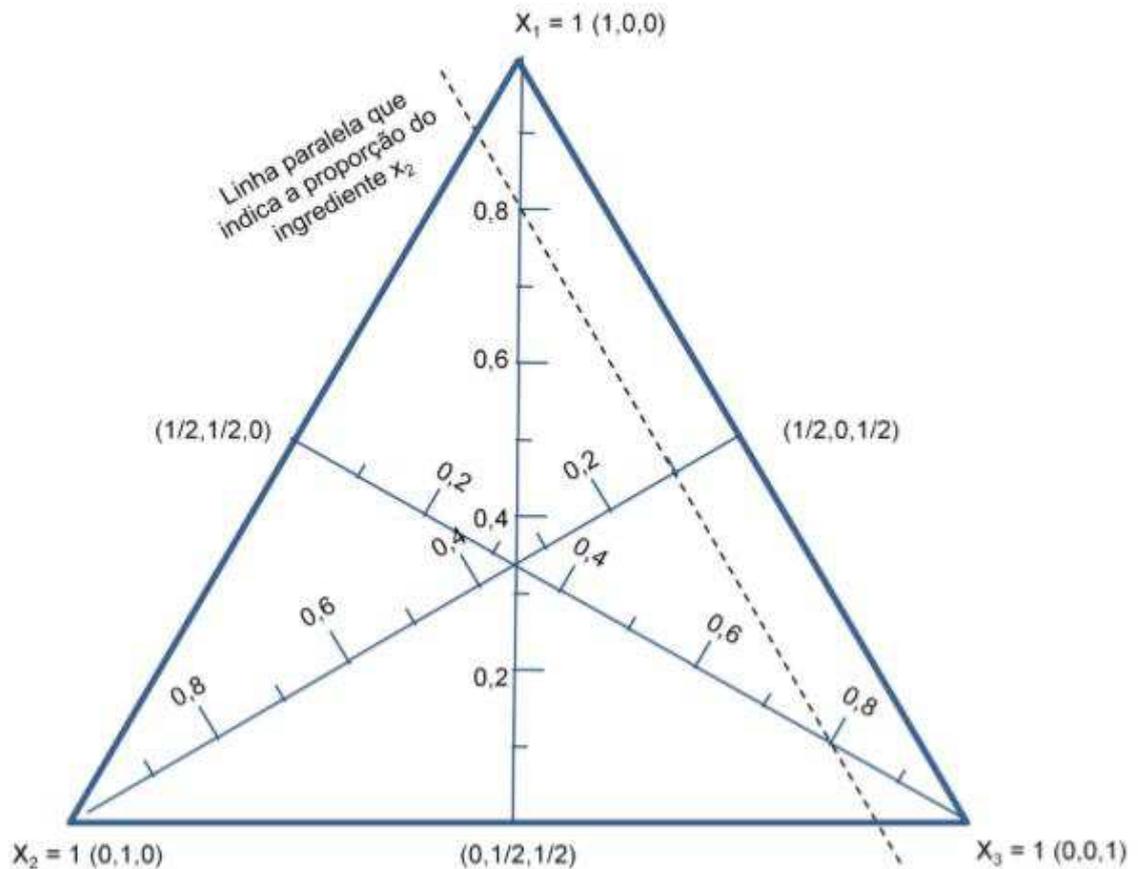


Figura 25 – Coordenadas do sistema *simplex*. Fonte: Adaptado de Spanemberg(2010).

Após diversos estudos sobre a técnica da voltametria cíclica e visando a influência dos três metais citados nos resultados (cobre, ferro e manganês) decidiu-se utiliza-la para validar os experimentos anteriores que utilizaram as técnicas de polarização linear e cronopotenciometria.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira fase dos experimentos levou em consideração estudos uni-fatoriais (*one-way*), onde foi possível analisar a influência do ácido sulfúrico em diferentes concentrações sem contaminantes sobre o eletrodo de chumbo para estabelecer a concentração da solução de ácido sulfúrico que seria utilizada na pesquisa.

Para esta análise, utilizou-se a técnica de polarização linear e obteve-se o potencial de equilíbrio do eletrodo de chumbo em diferentes concentrações (0,5 – 10) (mol/L) do ácido sulfúrico, como mostrado na Figura 26 para 0,5 mol/L e as demais polarizações encontram-se no apêndice 01.

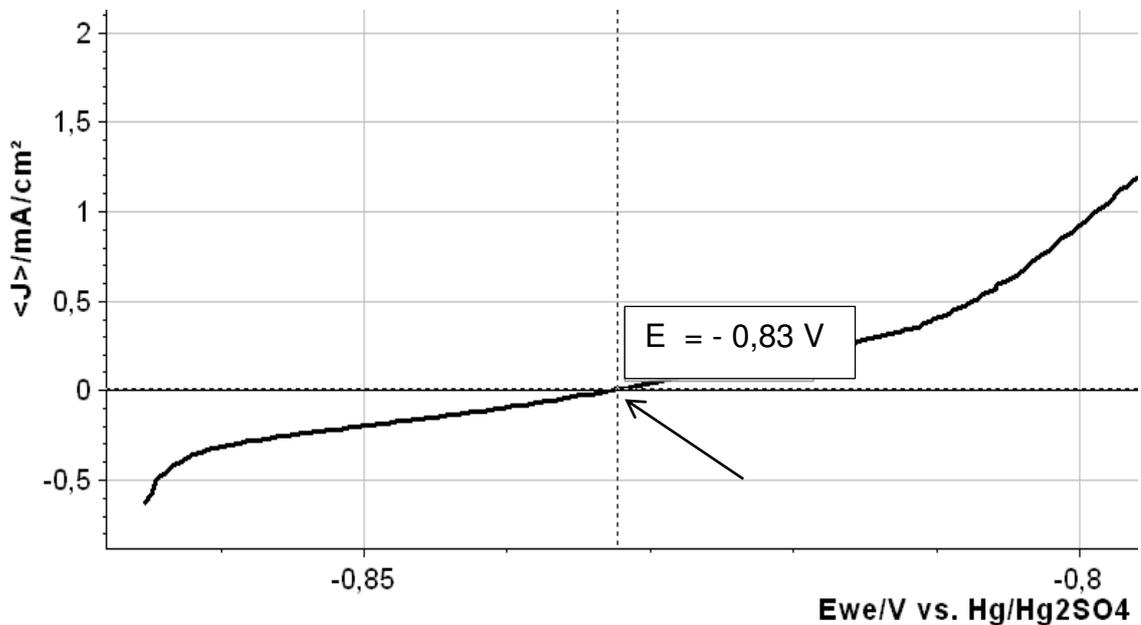


Figura 26 – Polarização linear para determinar o potencial de equilíbrio do eletrodo de chumbo em solução de ácido sulfúrico.

Após os resultados dos experimentos elaborou-se o gráfico ($E_w \times$ Concentração), como mostra a Figura 27 e comprovamos a influência direta da concentração da solução de ácido sulfúrico sobre o potencial de equilíbrio para o eletrodo de chumbo.

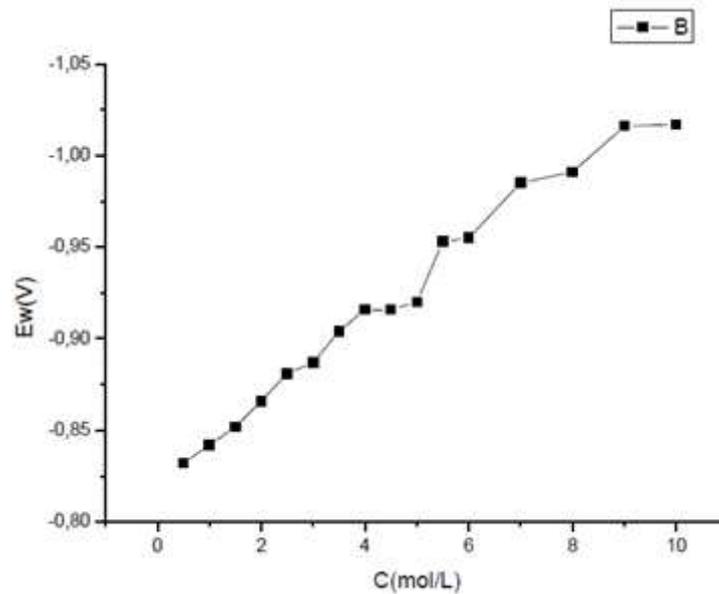


Figura 27 – Estudo da influência da concentração do ácido sulfúrico no potencial de evolução de hidrogênio.

De acordo com Pavlov; Petkova; Rogachev (2008), o ciclo de vida das baterias diminui com o aumento da concentração do ácido. Já Kanamura e Takehara (1992) descobriram que maiores cristais de sulfato de chumbo formam-se a concentrações baixas de ácido. Em outra publicação, Guo *et al.* (2000) percebeu que esses cristais maiores são mais difíceis de se reduzirem, diminuindo o ciclo de vida da bateria.

Após a revisão da literatura, as soluções de ácido sulfúrico utilizadas para os experimentos foram soluções com densidade 1,28 Kg/L (4,75 mol/L) (simulando a solução de bateria nova) e 1,11 Kg/L (1,59 mol/L) (simulando a solução de bateria reciclada).

Devido à grande quantidade de soluções a serem preparadas, a padronização do procedimento de preparação das soluções foi feita para utilizar as concentrações nominais e dispensar a análise quantitativa (espectrofotométrica).

Após a determinação das concentrações da solução de ácido sulfúrico, seguiu-se com a aplicação da técnica de polarização linear e análise das equações de Tafel para as soluções preparadas. As técnicas eletroquímicas são interpretadas a partir de uma análise relativa com uma solução de referência. A solução de referência utilizada para os experimentos, denominada de BRANCO, era formada pela solução de ácido sulfúrico, sem nenhum tipo de contaminante.

Utilizando a solução de referência (BRANCO) executou-se a polarização linear, como mostra a Figura 28.

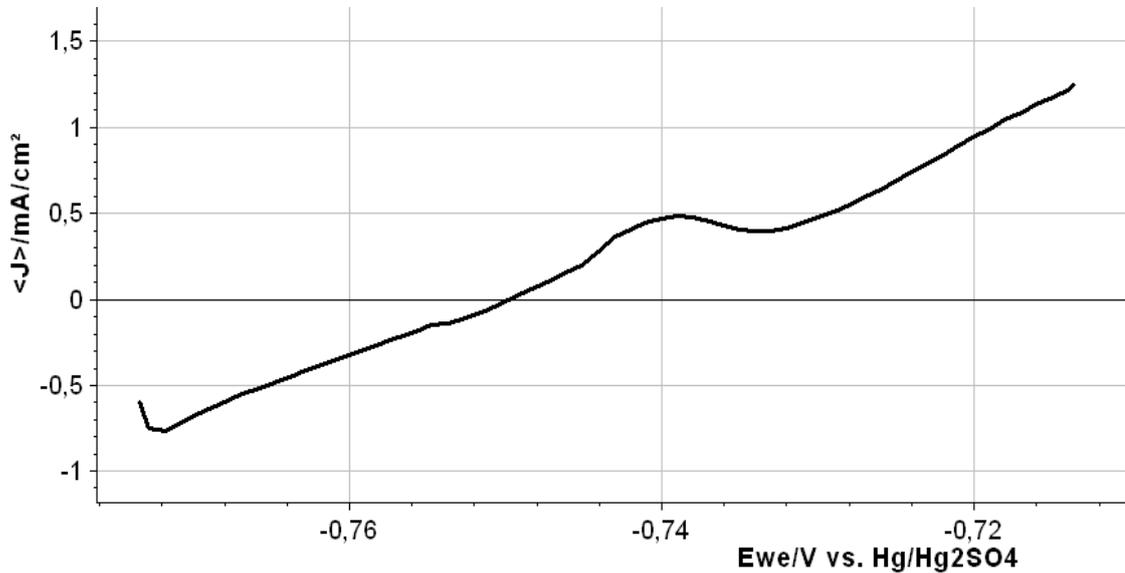


Figura 28 - Polarização linear solução BRANCO , 4,75 M H_2SO_4

Esse intervalo selecionado foi utilizado para o *software* aplicar as curvas de Tafel. Toda vez que se necessita aplicar as curvas de Tafel numa curva de polarização linear, o operador do *software* precisa ajustar o gráfico para o centro do potencial de equilíbrio na curva experimental, como mostra a Figura 29.

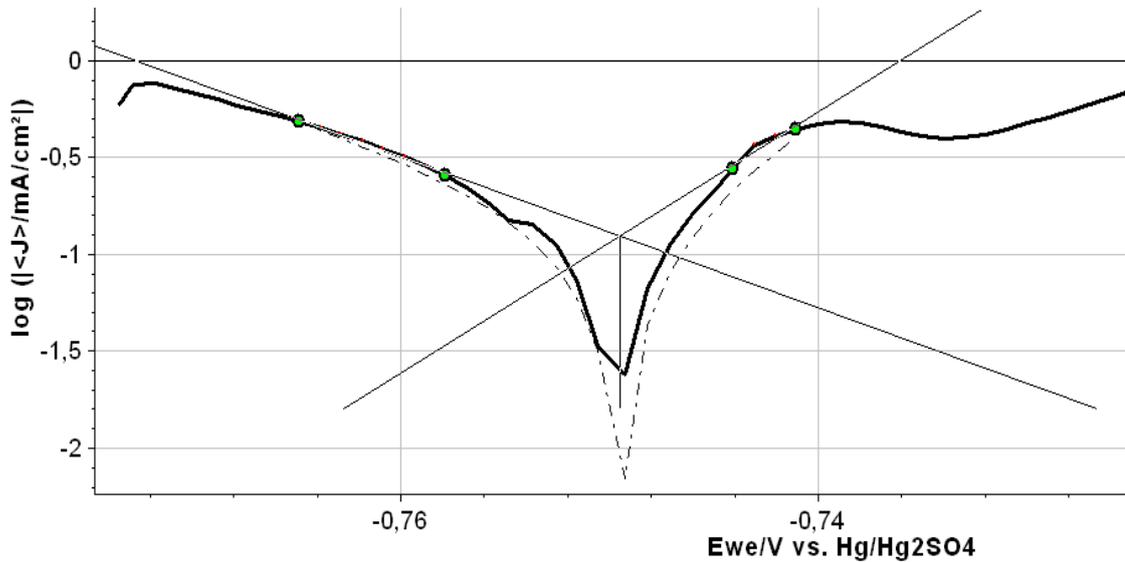


Figura 29 – Aplicação das curvas de Tafel

Após os ajustes sobre a curva de Tafel, o próprio *software* determina os parâmetros de Tafel. Para as primeiras análises entre os contaminantes e a solução padrão obteve-se as seguintes constantes, como mostra a Figura 30 :

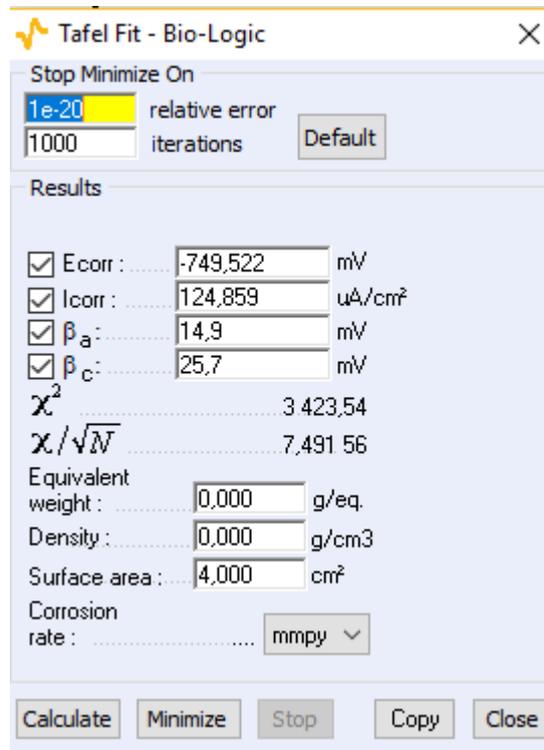


Figura 30 – Parâmetros e constantes de Tafel

Continuando as análises, efetuou-se o mesmo procedimento para a solução referência PADRÃO (solução contendo todos os metais na concentração exigida pela MOURA - ver Tabela 02) e para as soluções contaminadas individualmente com cada metal. Diante dos primeiros resultados (Tabela 04) verificou-se a dificuldade de análise , frente a diferença dos ajustes para as curvas de Tafel em cada solução, o que acarreta diferenças nos valores das constantes.

Tabela 04 – Parâmetros e constantes de Tafel , solução PADRÃO e solução cobre 0,08ppm

Contaminantes	E_{WE}	E_{CORR}	I_{CORR}	β_a	β_c	α	I_0
PADRÃO	- 0,785	-802,406	43,775	38,1	26,2	0,3093	$4,57 \times 10^{-5}$
Cu^{2+}	- 0,345	-348,930	12,094	45,2	41,8	0,2607	$1,26 \times 10^{-5}$

Percebeu-se então que apesar das curvas de Tafel serem bastante utilizadas para o estudo de evolução de hidrogênio, não seria possível a sua aplicação para esta pesquisa. Decidiu-se utilizar outras técnicas eletroquímicas.

A técnica escolhida foi a cronopotenciometria por causa da possibilidade de diminuir as variáveis dos experimentos, já que, utiliza-se a mesma densidade de corrente para todas as soluções com a respectiva evolução de hidrogênio e pode-se fazer a análise através dos potenciais em um mesmo intervalo de tempo. As curvas cronopotenciométricas foram realizadas à densidade de corrente constante ($-14,74 \text{ mA/cm}^2$), correspondente a uma intensidade de corrente de $-58,96 \text{ mA}$.

As primeiras curvas foram das soluções de referência BRANCO, representadas na Figura 31 e solução PADRÃO, representada na Figura 32.

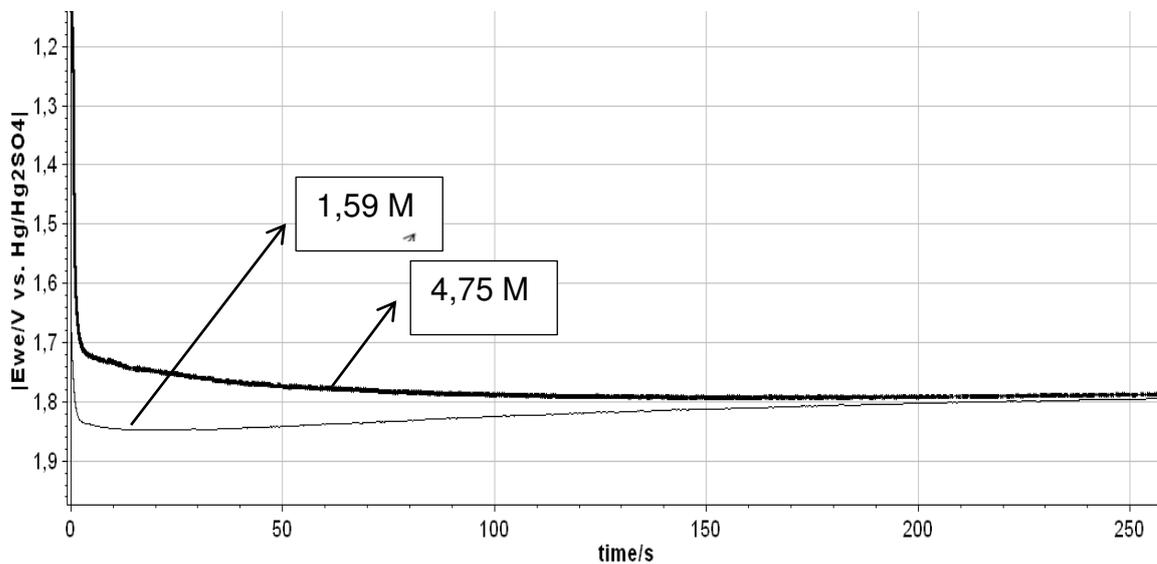


Figura 31 – Cronopotenciometria aplicada para a solução de referência BRANCO.

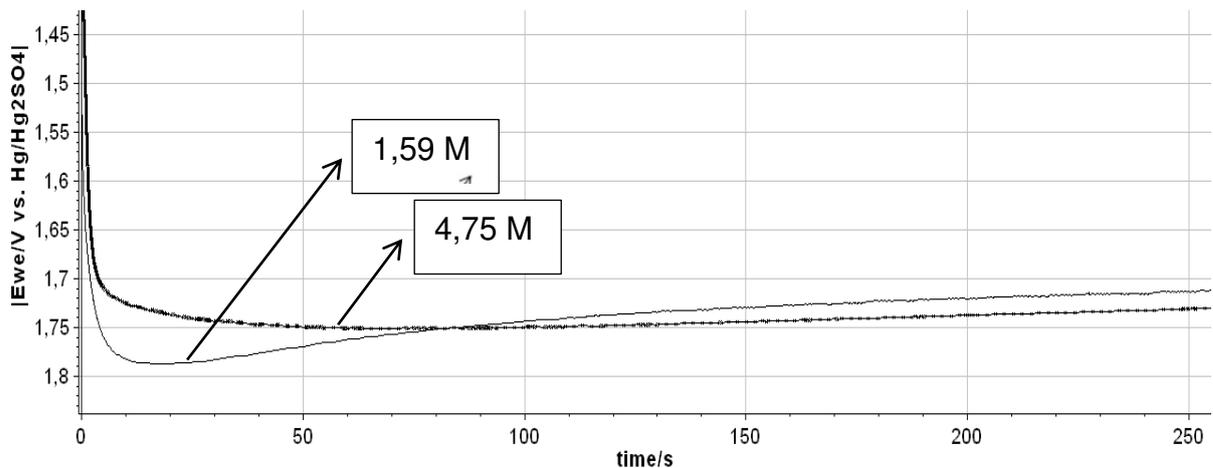


Figura 32 - Cronopotenciometria aplicada para a solução de referência PADRÃO

Analisando estas curvas a 250 s, percebe-se uma diminuição do potencial na solução PADRÃO em relação a solução BRANCO.

Continuou-se com as cronopotenciometrias para as soluções contaminadas com os metais em estudo em diferentes concentrações, como mostra o apêndice 02.

Após os resultados experimentais utilizando a técnica de cronopotenciometria para o estudo individual dos contaminantes, temos os seguintes valores para os potenciais de evolução de hidrogênio para o intervalo de 250 s (Tabelas 05 e 06).

Quando foi preciso trocar o eletrodo de trabalho, fez-se necessário ajustar os valores dos potenciais de acordo com a diferença de potencial de equilíbrio entre os eletrodos.

Tabela 05 - Resultados das curvas cronopotenciodinâmicas para $I = -58,96 \text{ mV}$ / $T \equiv 250 \text{ s}$ / densidade da solução = 1,28Kg/L

	C ₁	E ₁	C ₂	E ₂	C ₃	E ₃	C ₄	E ₄	C ₅	E ₅	PADRÃO	H ₂
BRANCO	-	-1,79	-	-1,79	-	-1,79	-	-1,79	-	-1,79	-1,73	
COBRE	0,08	-1,76	0,16	-1,73	0,80	-1,69	1,00	-1,69	1,32	-1,70	0,08	↑
FERRO	6,00	-1,71	12,5	-1,75							12,5	↑
NIQUEL	0,15	-1,92	0,30	-1,84	1,50	-1,80	10,0	-1,78	16,7	-1,78	0,15	↓
CROMO	0,17	-1,82	0,34	-1,67							0,17	
ANTIMONIO	0,42	-1,73	0,84	-1,75							0,42	↑
PRATA	0,08	-1,90	0,16	-1,90	0,24	-1,90	0,32	-1,91			0,08	↓
ARSÊNIO	0,42	-1,77	0,60	-1,85	0,75	-1,79					0,42	↓
BISMUTO	0,20	-1,56	0,42	-1,73							0,42	↑
MANGANÊS	0,17	-1,62	0,26	-1,63	0,37	-1,58					0,17	↑
TELÚRIO	0,25	-1,82									0,25	↑

Tabela 06 - Resultados das curvas cronopotenciodinâmicas para $I = -58,96 \text{ mV}$ / $T \equiv 250 \text{ s}$ / densidade da solução = 1,11Kg/L.

	C ₁	E ₁	C ₂	E ₂	C ₃	E ₃	C ₄	E ₄	C ₅	E ₅	PADRÃO	Sucata	H ₂
BRANCO		-1,80	-	-1,80	-	-1,80	-	-1,80	-	-1,80	-1,71	-1,73	
COBRE	0,08	-1,83	0,16	-1,85	0,80	-1,81	1,00	-1,83	1,32	-1,81	0,08	4,03	↓
FERRO	6,00	-1,73	12,5	-1,74							12,5	49,3	↑
NIQUEL	0,15	-1,83	0,30	-1,81	1,50	-1,76	10,0	-1,70	16,7	-1,72	0,15	27,3	↑
CROMO	0,17	-1,87	0,34	-1,65							0,17	5,82	
ANTIMONIO	0,42	-1,79	0,84	-1,80							0,42	9,87	↓
PRATA	0,08	-1,92	0,16	-1,92	0,24	-1,92	0,32	1,95			0,08	0,09	↓
ARSÊNIO	0,42	-1,83	0,60	-1,88	0,75	-1,84					0,42	0,56	↓
BISMUTO	0,20	-1,64	0,42	-1,74							0,42	0,00	↑
MANGANÊS	0,17	-1,61	0,26	-1,63	0,37	-1,67					0,17	0,20	↑
TELÚRIO	0,25	-1,85									0,25	30,0	↑

 eletrocatalizador para evolução de H₂
 NÃO eletrocatalizador para evolução de H₂

4.1. Efeitos Individuais dos contaminantes

Para uma melhor compreensão dos resultados os polarogramas potenciométricos foram adimensionalizados para cada contaminante em relação ao potencial de evolução de hidrogênio da solução pura, denominada aqui solução BRANCO, como mostra a Figura 33.

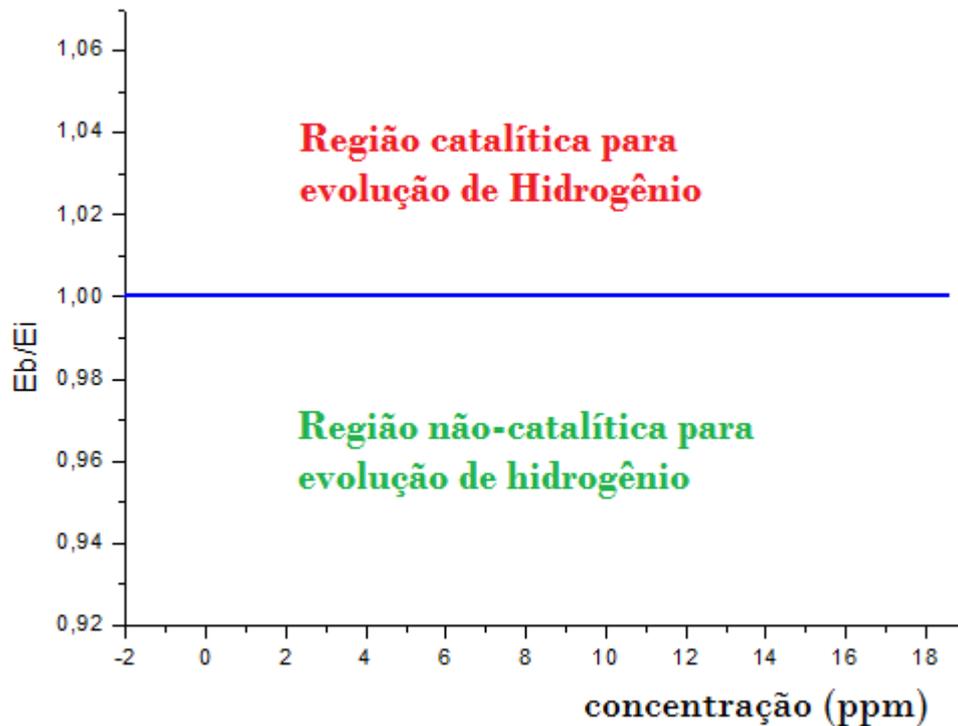


Figura 33 - Gráfico para análise adimensional para os potenciais de evolução de hidrogênio

Onde:

E_b – Potencial da solução sem contaminante (Branco)

E_i – Potencial da solução com o contaminante

Os resultados para todos os metais estudados estão a seguir:

Legenda:

E_b (potencial da solução branco) / E_i (Solução contaminada pelo metal)	—	B
E_b (potencial da solução padrão) / E_i (Solução contaminada pelo metal)	—	P
E_b (solução de sucata) / E_i (Solução contaminada pelo metal)	—	S

1. COBRE:

O cobre demonstrou ser agente catalítico para evolução de hidrogênio com densidade da solução alta e seu poder catalítico diminuiu com a diminuição da densidade da solução. Sua concentração aumenta na solução podendo chegar a ser superior a 2 ppm na solução de sucata

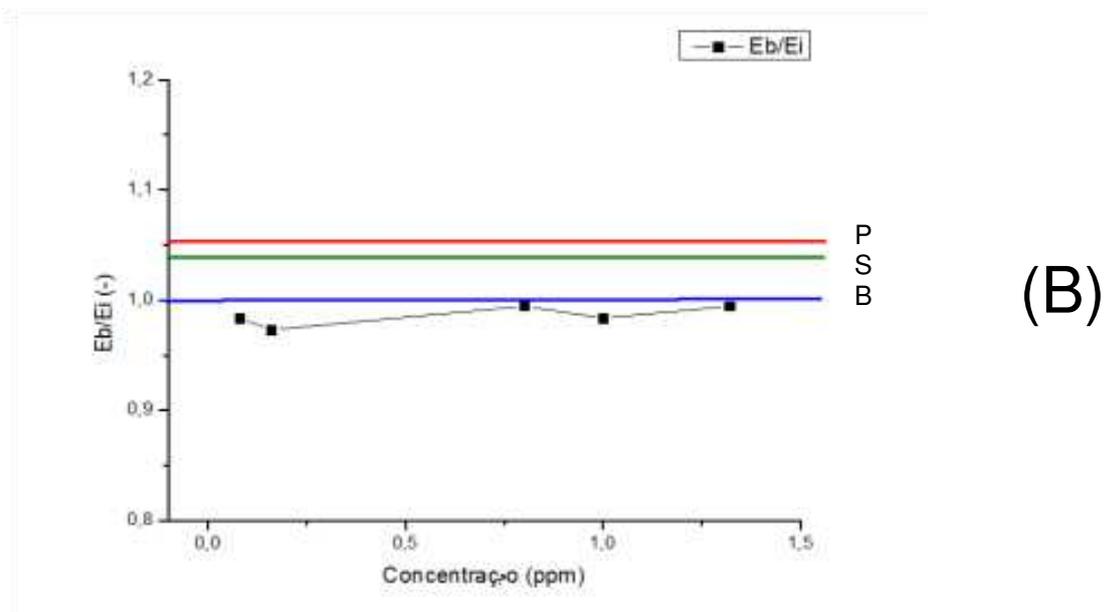
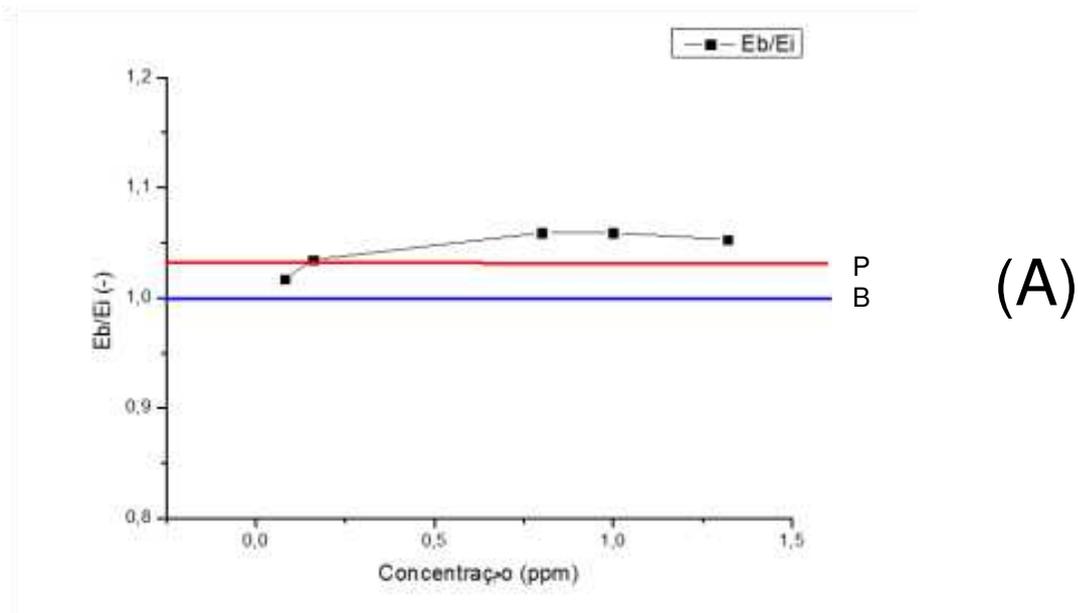


Figura 34: Resultado da análise adimensional em função do metal cobre para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).

2. FERRO:

O Ferro demonstrou ser agente catalítico para a evolução de hidrogênio e manteve seu poder catalítico na solução com densidade baixa. Sua concentração aumenta na solução podendo chegar a ser superior a 70 ppm na sucata.

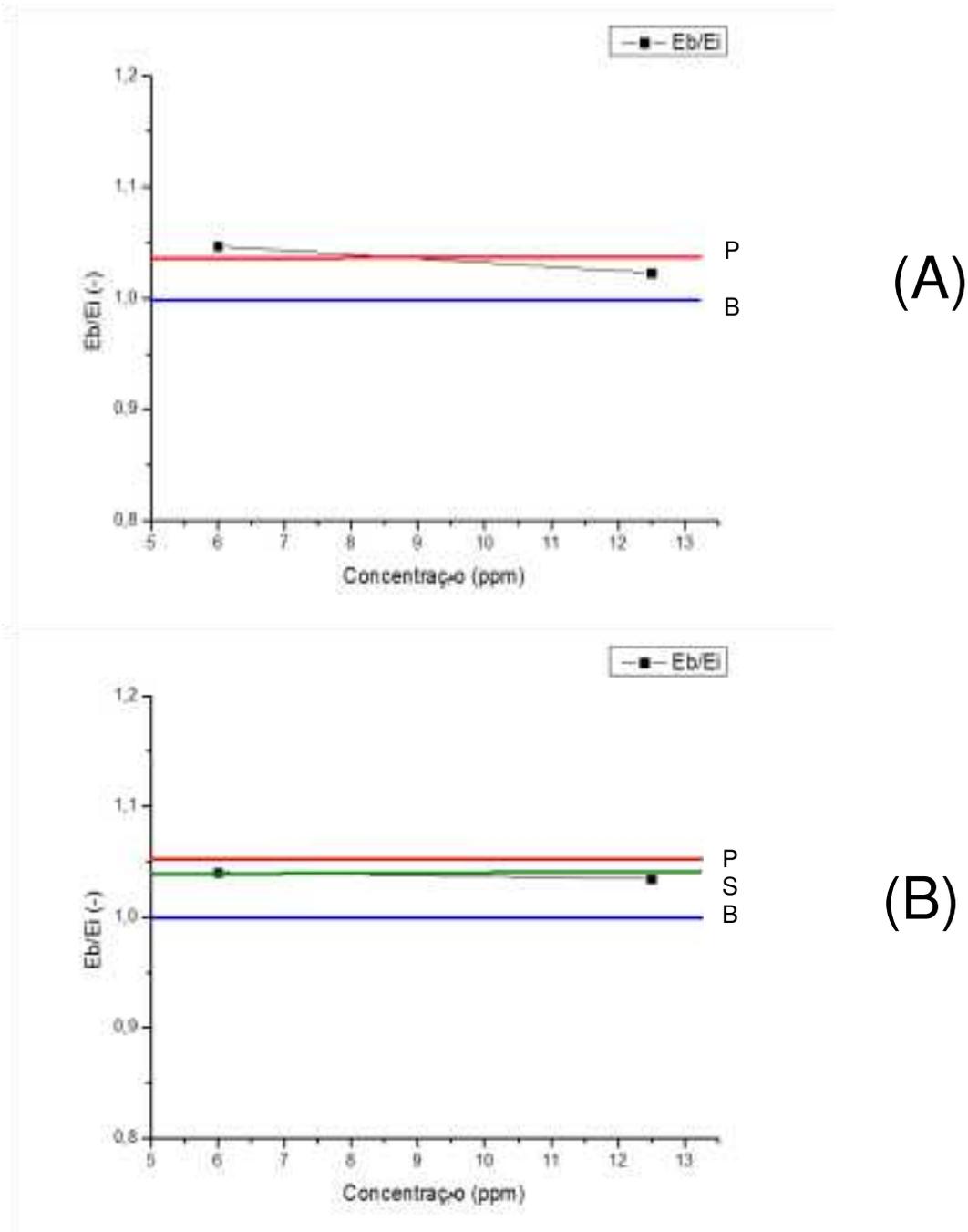


Figura 35: Resultado da análise adimensional em função do metal ferro para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).

3. NÍQUEL:

O níquel demonstrou não possuir influência como agente catalítico para a evolução de hidrogênio na solução com densidade alta, entretanto aumenta seu poder catalítico na solução com densidade baixa. Sua concentração aumenta na solução podendo chegar a ser superior a 18 ppm na sucata.

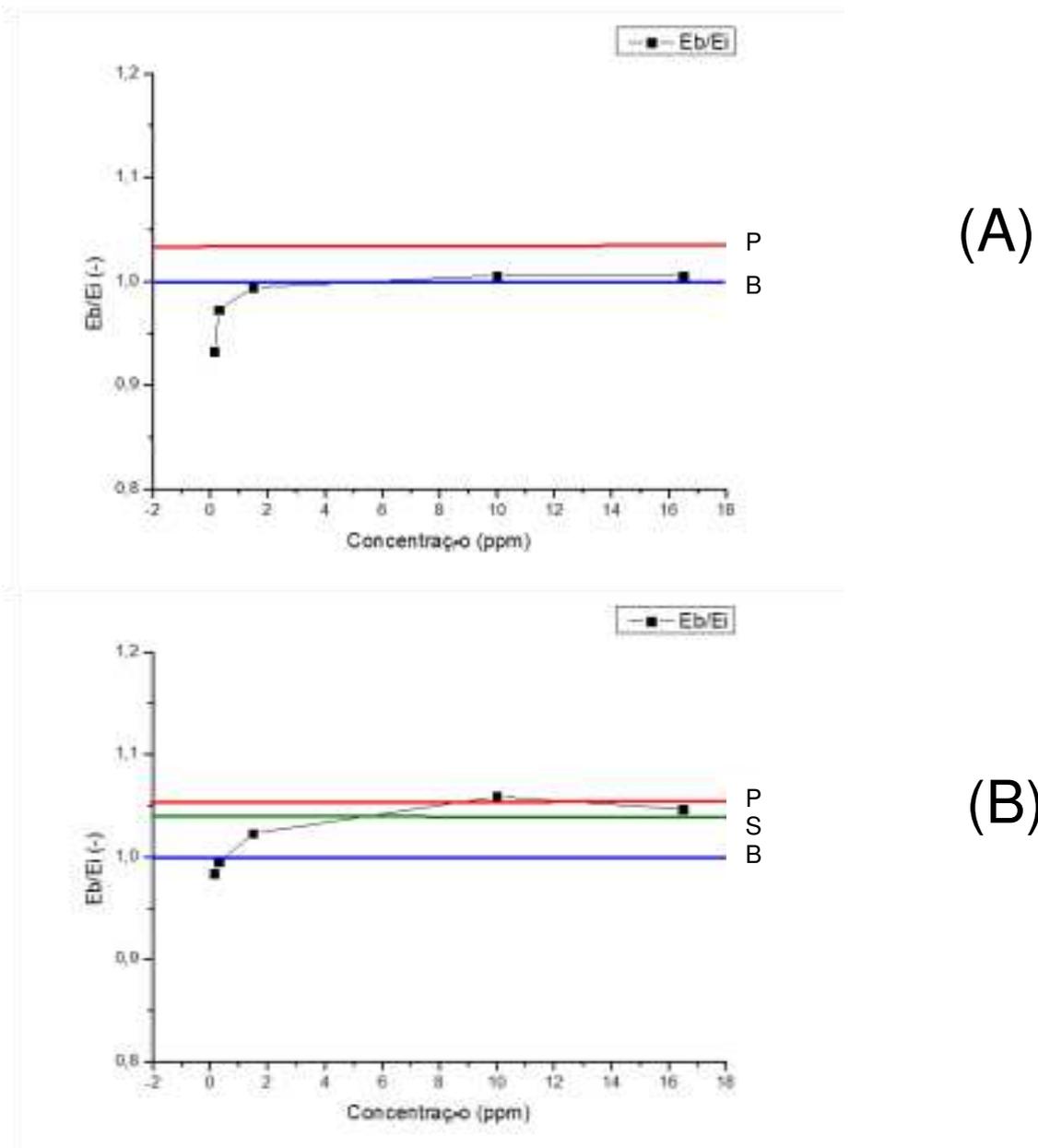


Figura 36: Resultado da análise adimensional em função do metal níquel para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).

4. CROMO:

O cromo demonstrou atuar como agente catalítico para a evolução de hidrogênio a medida que aumenta sua concentração tanto na solução com densidade alta como na solução com densidade baixa. Sua concentração aumenta na solução podendo chegar a ser superior a 6 ppm na sucata.

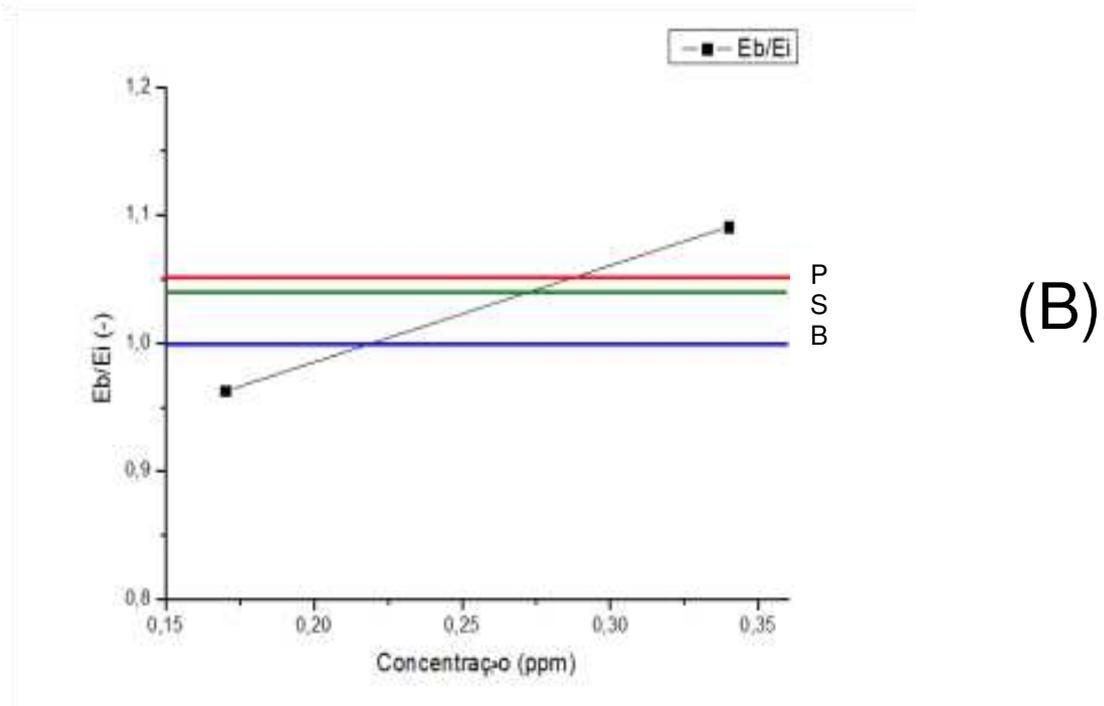
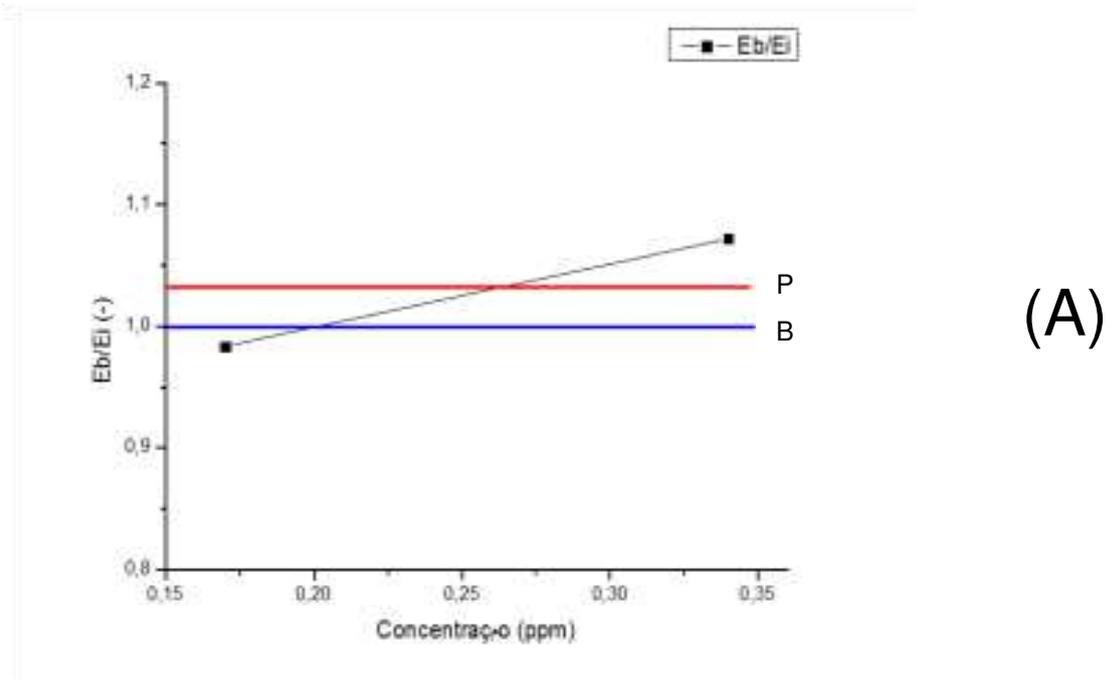


Figura 37: Resultado da análise adimensional em função do metal cromo para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).

5. ANTIMÔNIO:

O antimônio demonstrou ser agente catalítico para evolução de hidrogênio com densidade da solução alta e seu poder catalítico diminuiu com a diminuição da densidade da solução. Sua concentração aumenta na solução podendo chegar a ser superior a 9 ppm na sucata.

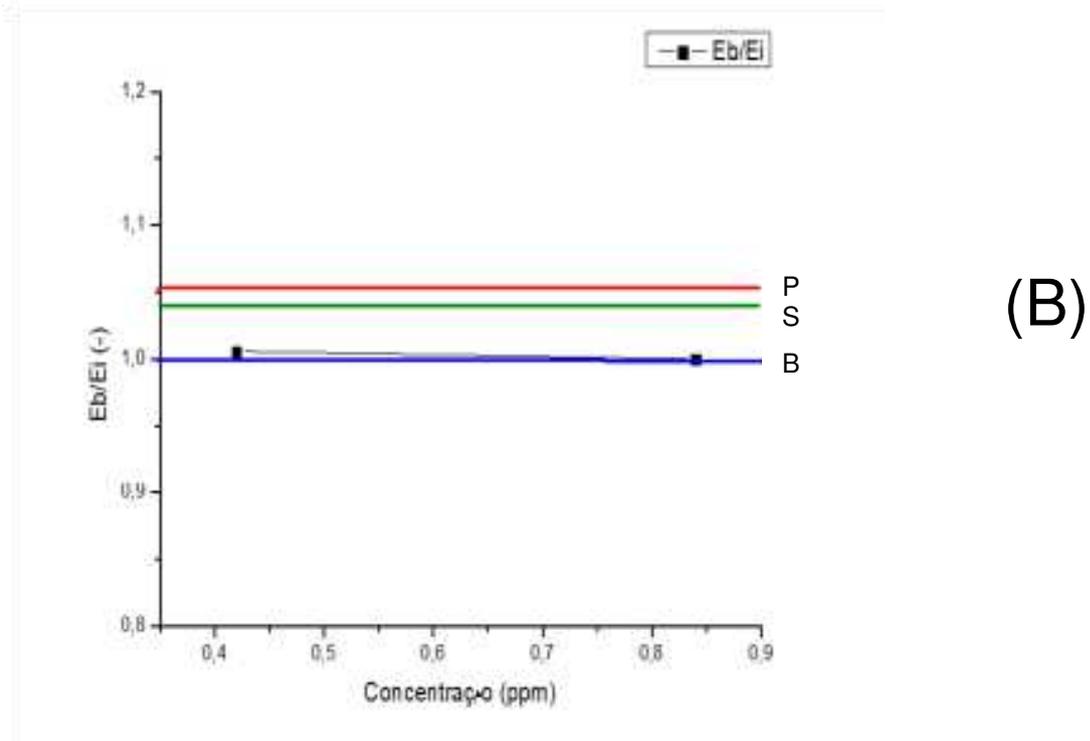
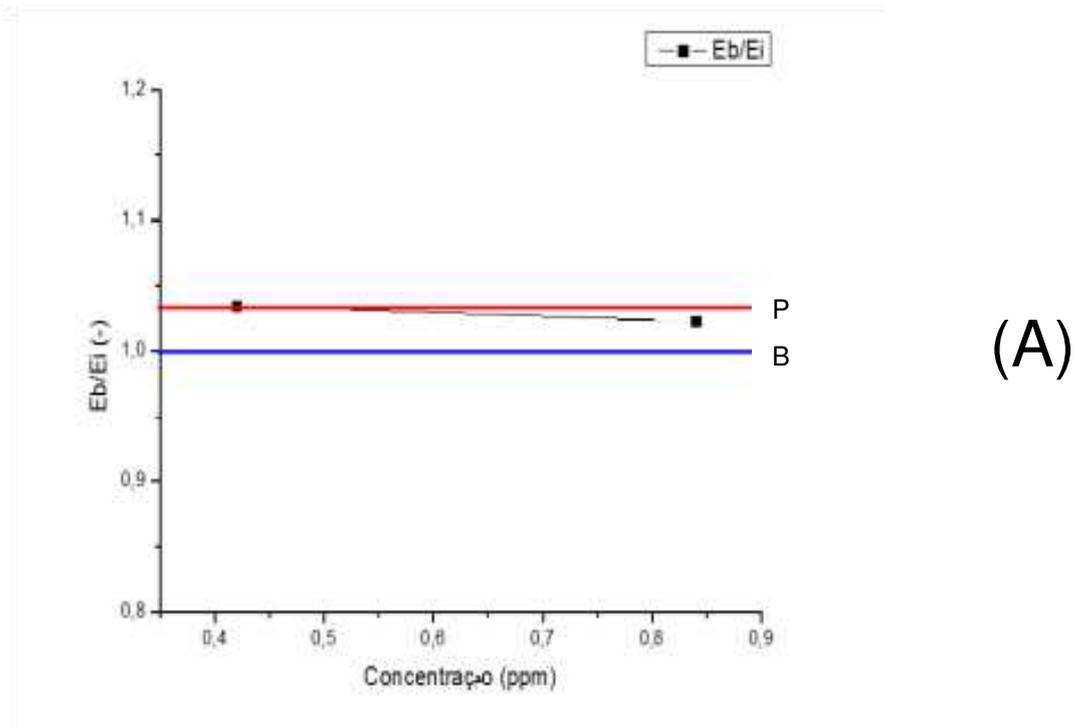


Figura 38: Resultado da análise adimensional em função do metal antimônio para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).

6. PRATA:

A prata não demonstrou ser agente catalítico para evolução de hidrogênio com densidade da solução alta e com densidade da solução baixa. Sua concentração praticamente não aumenta na solução de sucata permanecendo aproximadamente 0,0 ppm .

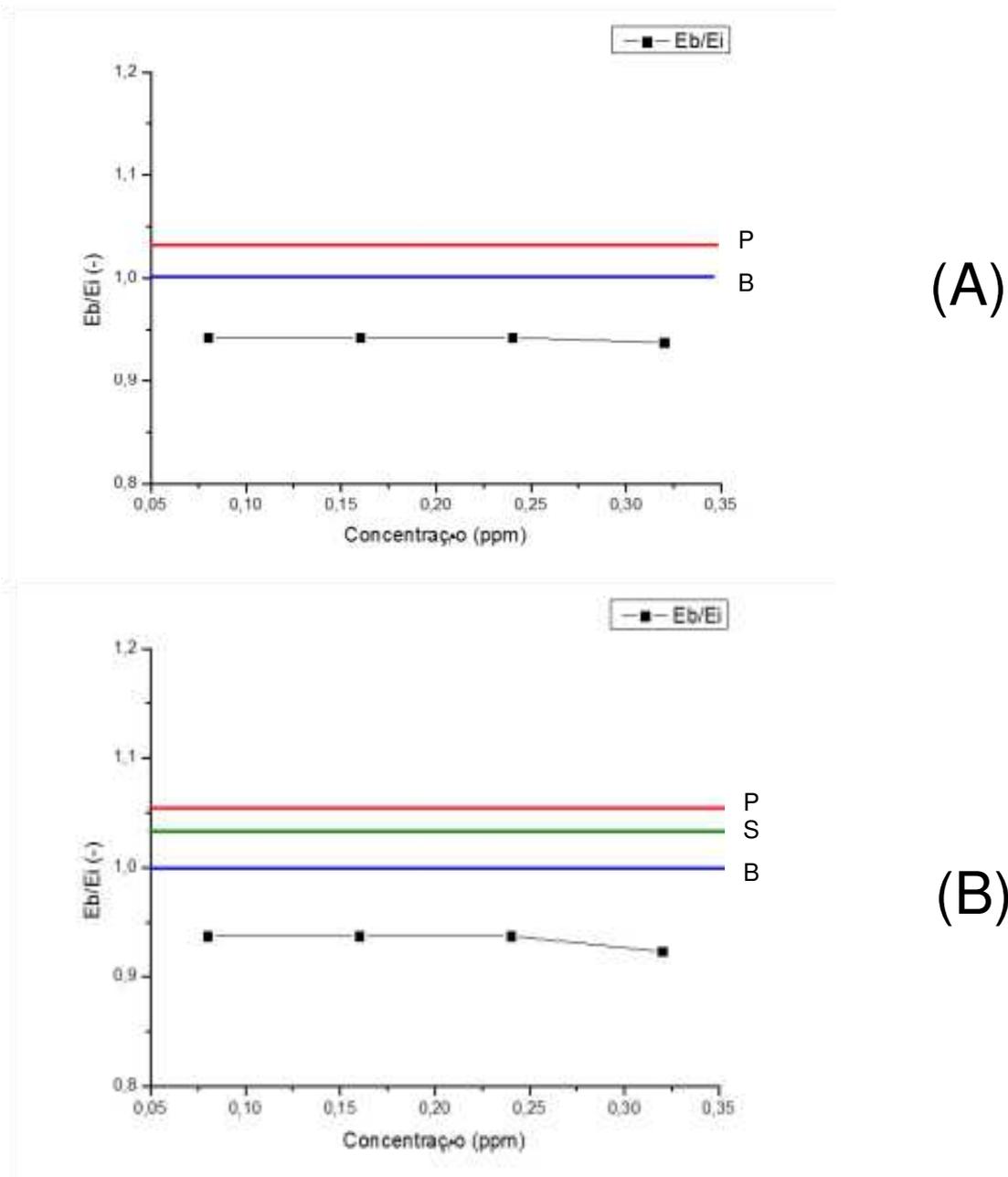


Figura 39: Resultado da análise adimensional em função do metal prata para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).

7. ARSENIO:

O arsênio não demonstrou ser agente catalítico para evolução de hidrogênio com densidade da solução alta e com densidade da solução baixa. Sua concentração não aumenta significativamente na solução de sucata.

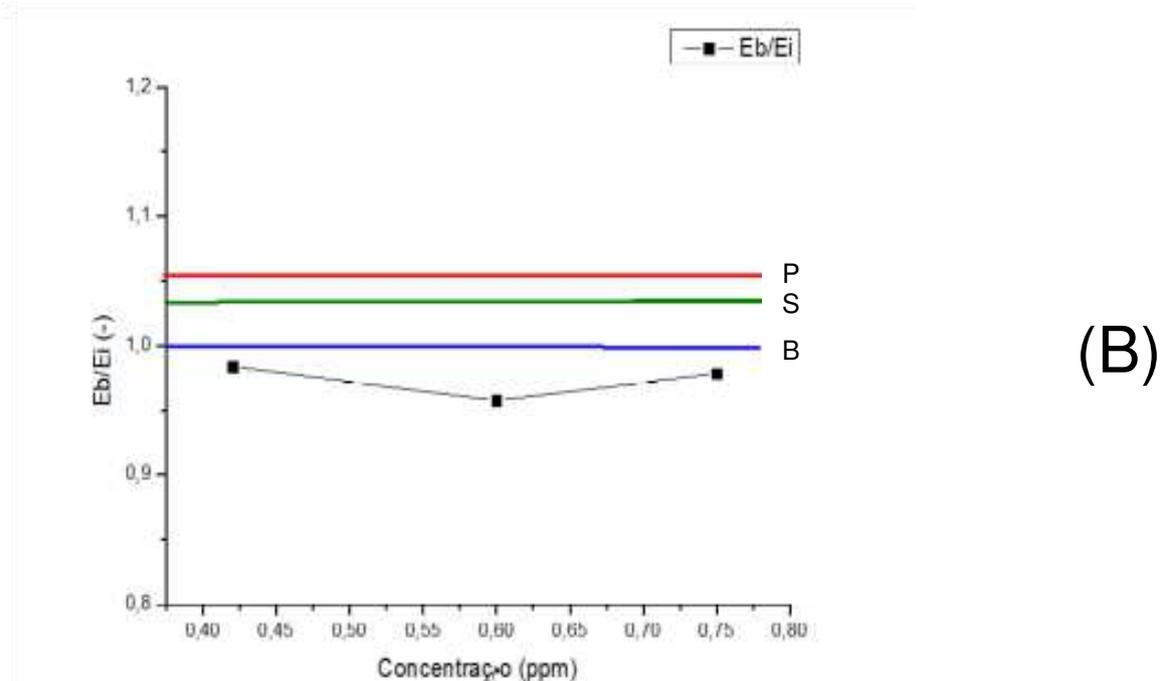
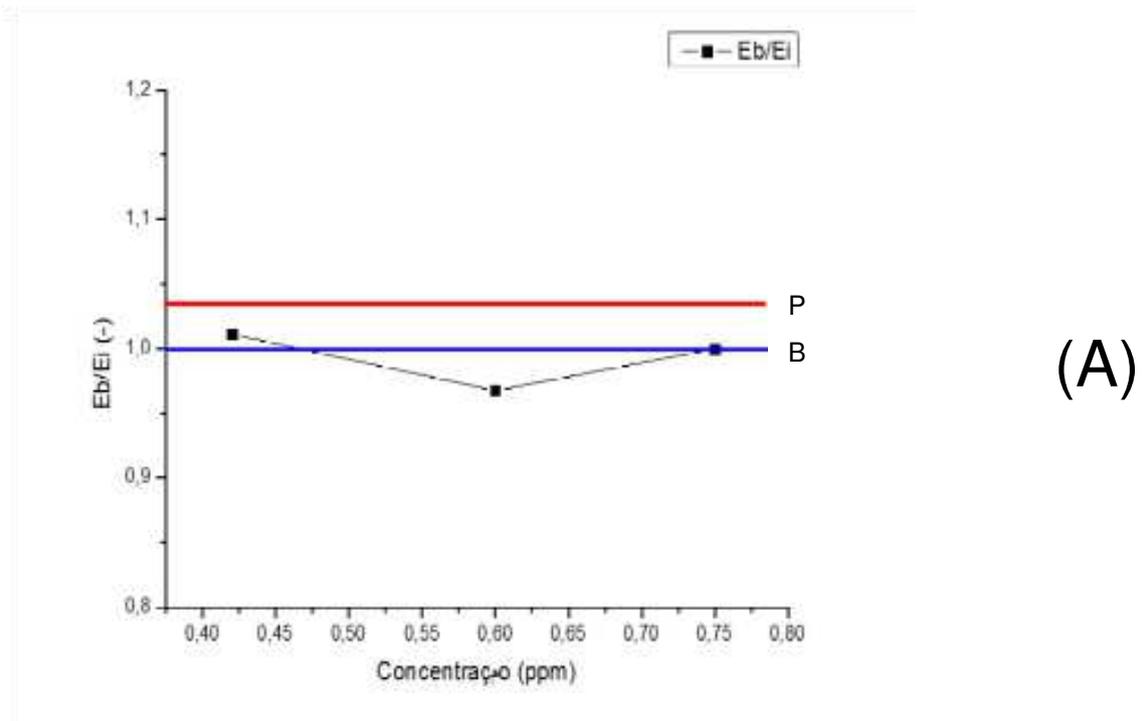


Figura 40: Resultado da análise adimensional em função do metal arsênio para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).

8. BISMUTO:

O bismuto demonstrou ser agente catalítico para a evolução de hidrogênio e manteve seu poder catalítico na solução com densidade baixa. O poder catalítico tende a diminuir com o aumento da concentração. Sua concentração aumenta na solução podendo chegar a ser superior a 1,5 ppm na sucata.

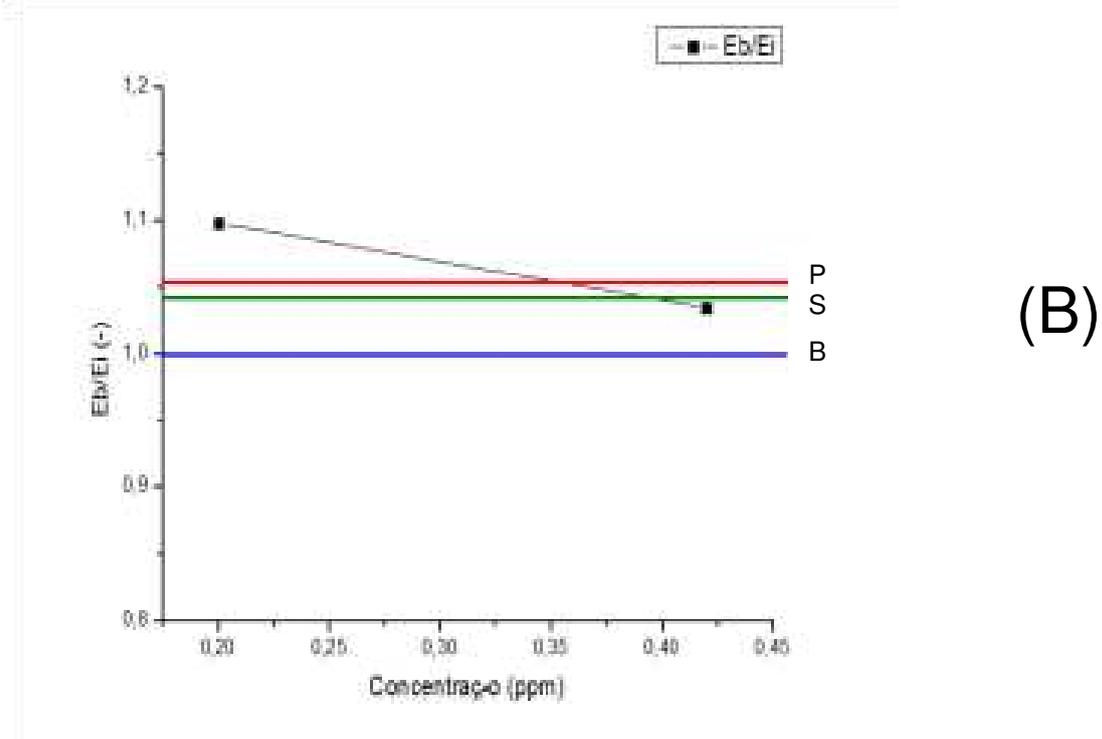
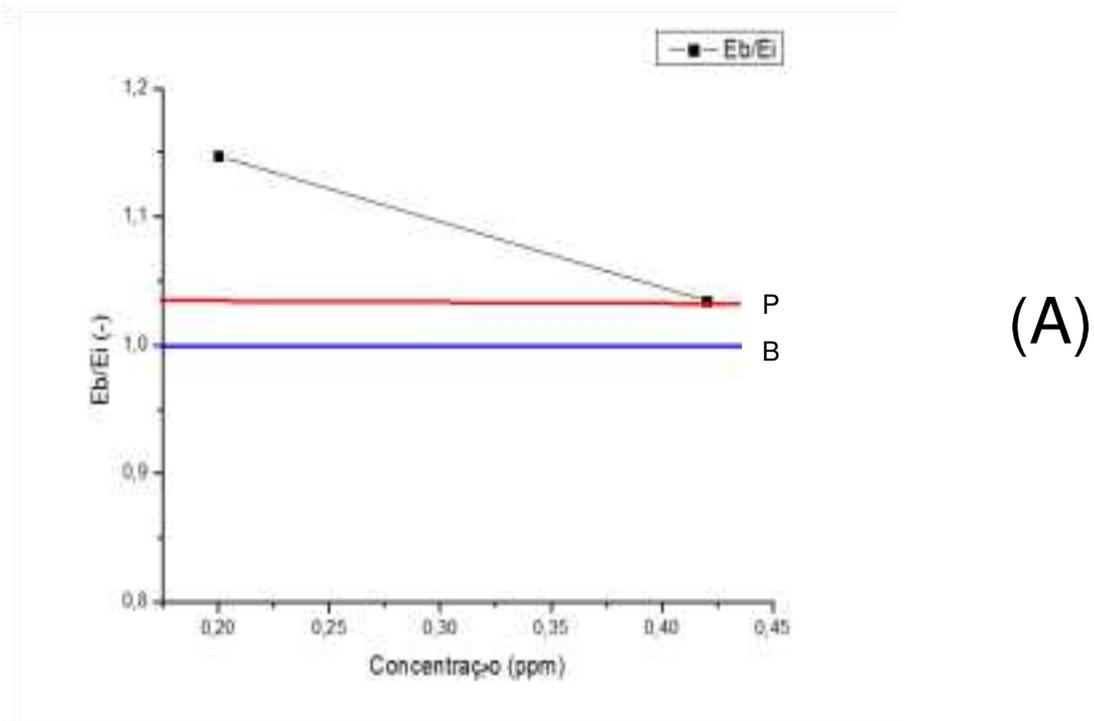


Figura 41: Resultado da análise adimensional em função do metal bismuto para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).

9. MANGÃNES:

O mangânes demonstrou ser agente catalítico para a evolução de hidrogênio e manteve seu poder catalítico na solução com densidade baixa. Sua concentração não aumenta significativamente na solução de sucata.

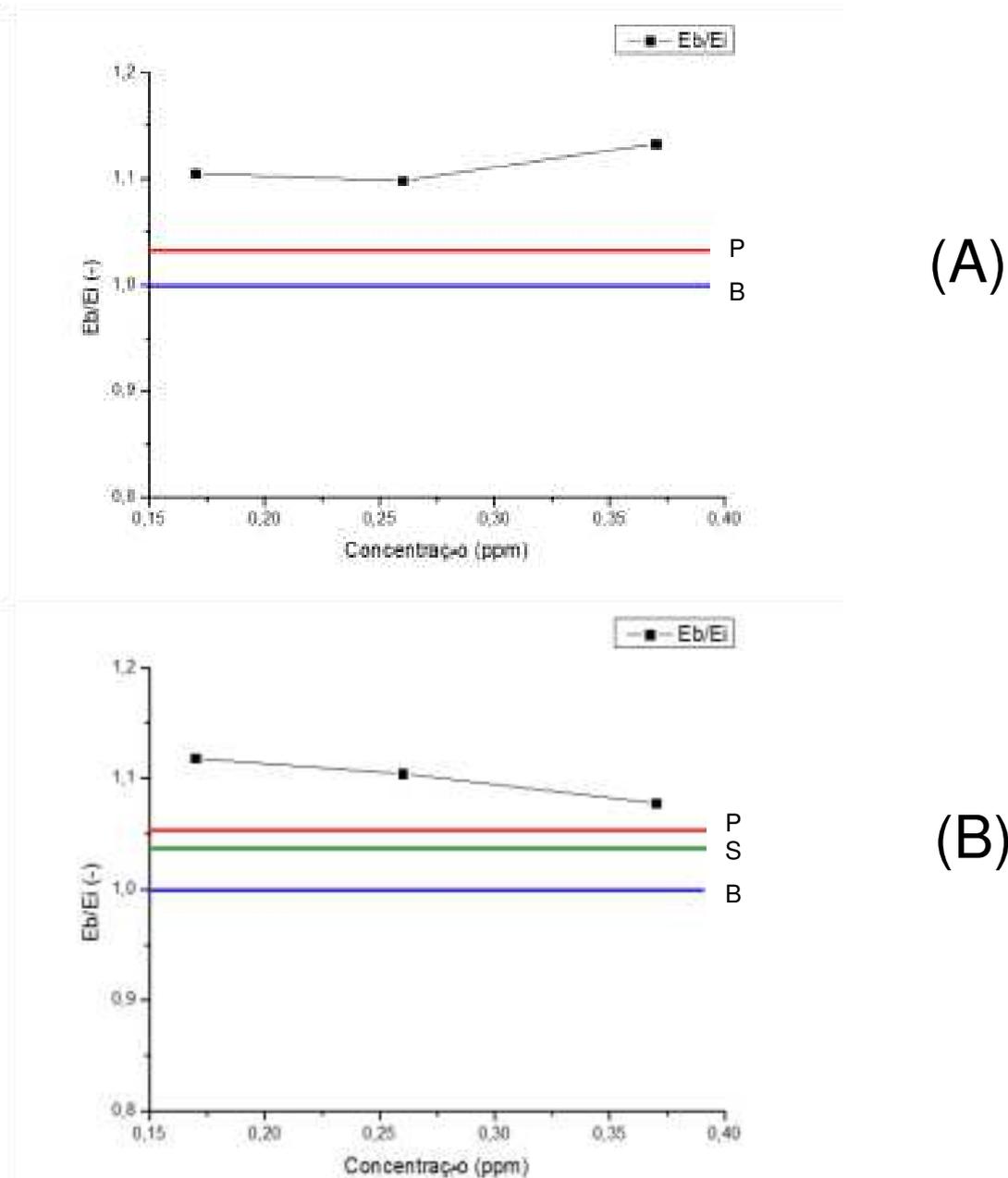


Figura 42: Resultado da análise adimensional em função do metal mangânes para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).

10. TELÚRIO:

O telúrio não demonstrou ser agente catalítico para evolução de hidrogênio com densidade da solução alta e com densidade da solução baixa. Sua concentração praticamente não aumenta na sucata permanecendo aproximadamente 0,25 ppm .

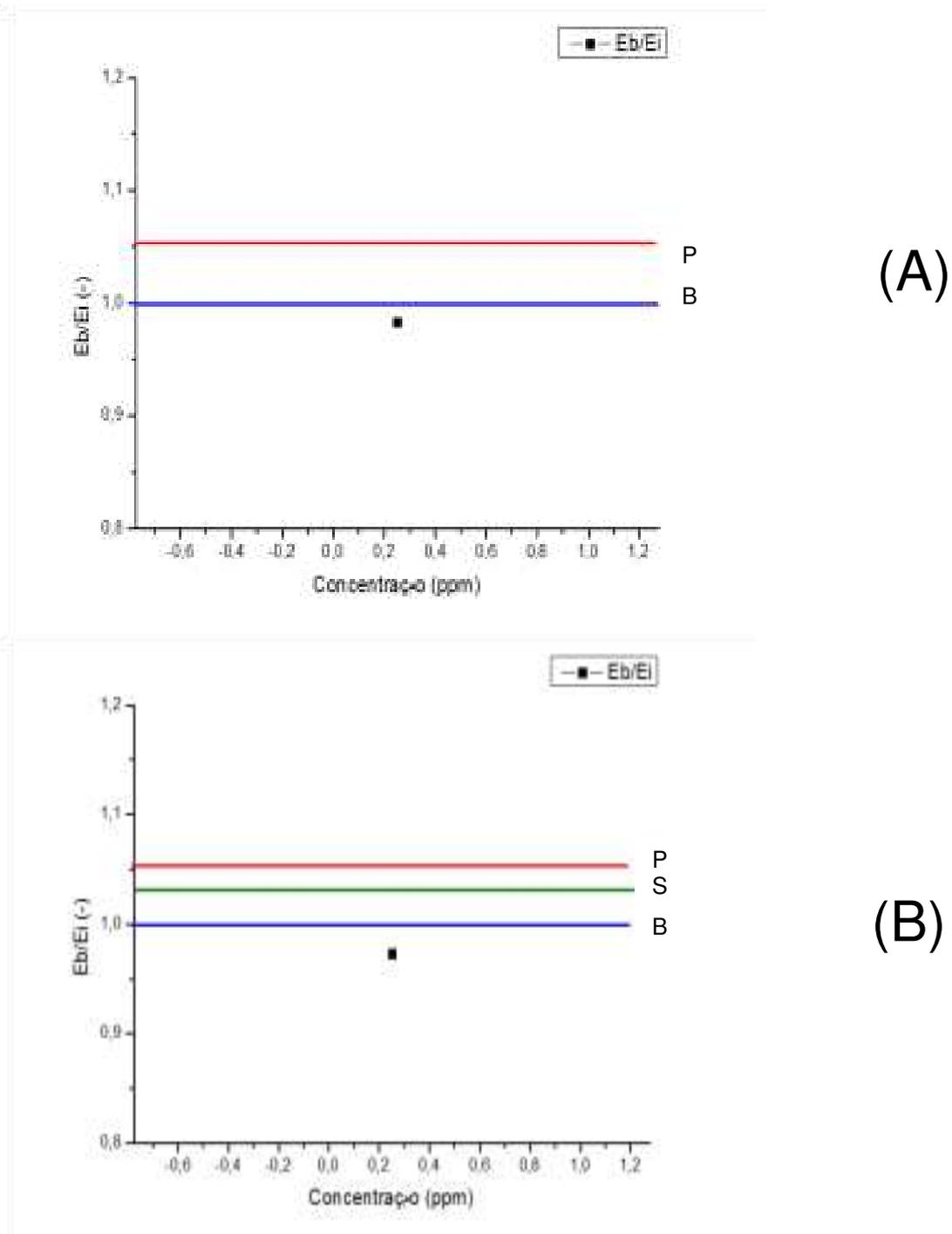


Figura 43: Resultado da análise adimensional em função do metal telúrio para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B).

Após os experimentos e levando em consideração os resultados individuais dos contaminantes, elegeram-se os contaminantes que mais influenciaram no potencial de evolução de hidrogênio (Cu, Fe, Bi e Mn). Foi considerado principalmente os efeitos dos contaminantes na solução com densidade 1,28 Kg/L. Entretanto, para o estudo dos efeitos sinérgicos no planejamento de mistura, entre os contaminantes, fez-se necessário escolher 03 variáveis (Tabela 07), seguindo o estudo sinérgico considerando agora o (Cu, Fe e Mn).

Tabela 07 – Concentrações (ppm) utilizadas para o planejamento experimental

	C ₁	C ₂	C ₃	PADRÃO	Variáveis
BRANCO					
COBRE	0,08	0,16	0,80	0,08	V
FERRO	6,0	12,5	25	12,5	V
NÍQUEL	0,30			0,15	CONSTANTE
CRÔMO	0,17			0,17	CONSTANTE
ANTIMONIO	0,84			0,42	CONSTANTE
PRATA	0,08			0,08	CONSTANTE
ARSÊNIO	0,75			0,42	CONSTANTE
BISMUTO	0,42			0,42	CONSTANTE
MANGANÊS	0,26	0,35		0,17	V
TELÚRIO	0,25			0,25	CONSTANTE

Utilizando a técnica da cronopotenciometria determinou-se o potencial de evolução de hidrogênio, no intervalo 250 s, para a solução denominada “CONTROLE”, que foi formulada sem a presença do cobre, ferro e manganês, como mostra a Figura 44 .

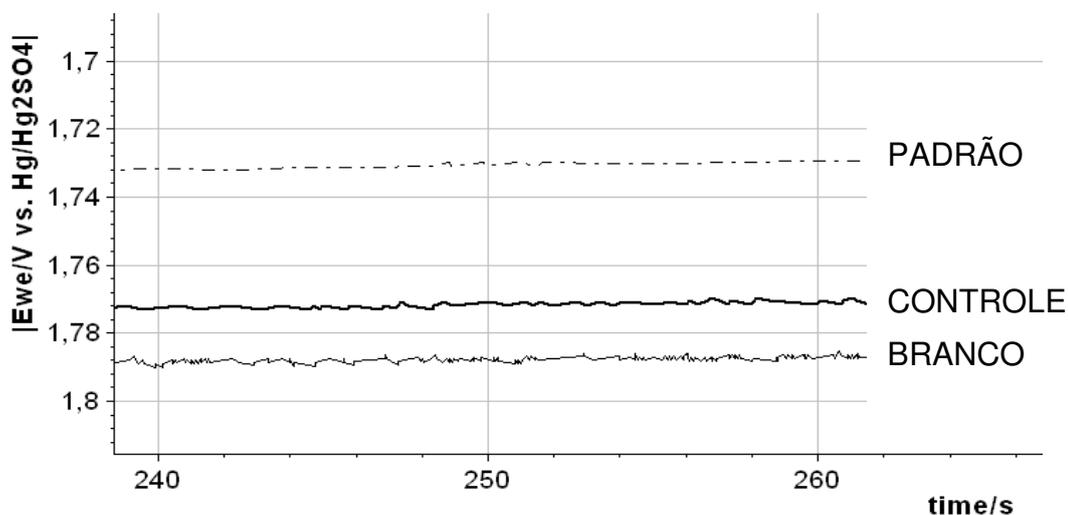


Figura 44 - Cronopotenciometria das soluções de referência para estudo sinérgico

Utilizando as concentrações dos contaminantes (Tabela 08), foram preparadas 18 soluções com todas as combinações possíveis e através da cronopotenciometria destas soluções (Apêndice 03) foi possível determinar o potencial de evolução de hidrogênio para estas soluções, como mostra a Tabela 08.

Tabela 08 – Potenciais de evolução de H₂ para cada experimento

Solução	Cu ppm	Fe ppm	Ni ppm	Cr ppm	Sb ppm	Ag ppm	As ppm	Bi ppm	Mn ppm	Te ppm	E (V)
Padrão	0,08	12,5	0,15	0,17	0,42	0,08	0,42	0,42	0,17	0,25	-1,73
Controle	0,0	0,0	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,0	0,25	-1,77
1	0,08	6,0	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,26	0,25	-1,67
2	0,08	12,5	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,26	0,25	-1,70
3	0,08	25	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,26	0,25	-1,59
4	0,16	6,0	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,26	0,25	-1,60
5	0,16	12,5	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,26	0,25	-1,63
6	0,16	25	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,26	0,25	-1,58
7	0,80	6,0	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,26	0,25	-1,57
8	0,80	12,5	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,26	0,25	-1,62
9	0,80	25	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,26	0,25	-1,38
10	0,08	6,0	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,35	0,25	-1,53
11	0,08	12,5	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,35	0,25	-1,45
12	0,08	25	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,35	0,25	-1,43
13	0,16	6,0	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,35	0,25	-1,44
14	0,16	12,5	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,35	0,25	-1,45
15	0,16	25	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,35	0,25	-1,47
16	0,80	6,0	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,35	0,25	-1,58
17	0,80	12,5	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,35	0,25	-1,43
18	0,80	25	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,35	0,25	-1,57

Para o planejamento experimental de mistura transformamos as concentrações de ppm para porcentagem considerando os três contaminantes que apresentaram maior influência (Cu, Fe e Mn). Na Tabela 09, atribuindo 100% ao somatório percentual da concentração de todos os contaminantes, a coluna denominada “**mistura fixa**”, corresponde ao percentual complementar dos demais elementos e atua no planejamento como um pseudocomponente. O pseudocomponente é uma forma de simplificar tanto o projeto do experimento quanto o ajuste de modelos ao espaço experimental, sendo aplicáveis nos casos onde há limites inferiores impostos às proporções de algum ou todos os componentes da mistura (SPANEMBERG, 2010).

Tabela 09 – Valores expressos em porcentagem para o planejamento de mistura

Experimento	Cu %	Fe %	Mn %	Mistura fixa %	TOTAL %
1	0,9	65,5	2,8	30,7	100
2	0,5	79,9	1,7	18,0	100
3	0,3	88,2	0,9	10,6	100
4	1,8	68,1	3,0	27,1	100
5	1,0	81,2	1,7	16,1	100
6	0,6	89,9	0,9	8,6	100
7	8,5	63,5	2,8	25,3	100
8	5,0	78,4	1,6	15,0	100
9	2,8	87,9	0,9	8,4	100
10	0,9	68,2	4,0	26,9	100
11	0,5	81,6	2,3	15,6	100
12	0,3	89,9	1,3	8,5	100
13	1,8	67,4	3,9	26,9	100
14	1,0	81,2	2,3	15,5	100
15	0,6	89,6	1,3	8,6	100
16	8,4	62,9	3,7	25,1	100
17	5,0	77,9	2,2	14,9	100
18	2,8	87,6	1,2	8,4	100
19-Padrão	0,5	85,2	1,1	13,2	100

Os dados da Tabela 09 foram utilizados para alimentar o *software statistic 10.0* para determinar qual seria o melhor modelo de resposta (potencial) em função da concentração percentual dos contaminantes, para ser utilizado nesta análise. Para o Cu, Fe e Mn utilizamos os valores em porcentagem tal qual se encontram na Tabela 09. Para a mistura fixa, utilizamos a média dos valores (17,1%) devido à necessidade de ajuste deste valor para alimentação do *software*.

Após a análise estatística, um dos parâmetros importantes que deve ser levado em consideração é o coeficiente de correlação(R) entre os dados experimentais e os teóricos calculados pelo modelo. Desta forma, pode ser observado que o maior coeficiente de correlação foi obtido pelo modelo especial cúbico , onde o coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,83, como mostra a Tabela 10, o que resulta em um coeficiente de correlação $R = 0,91$.

Verifica-se para o modelo especial cúbico, a soma quadrática do resíduo, que representa a média do desvio entre o valor predito pelo modelo e o valor experimental, teve seu valor (0,030), menor que os outros modelos.

Tabela 10 - Resultados da análise de variância (ANOVA)

Modelo	SQ Efetivo	gl	MQ Efetivo	SQ Resíduo	gl	MQ Resíduo	F	p	R ²
Linear	0,096	3	0,032	0,087	15	0,006	5,54	0,009	0,52
Quadrático	0,0347	6	0,006	0,052	9	0,006	0,99	0,483	0,71
Especial cúbico	0,0215	4	0,005	0,030	5	0,006	0,86	0,540	0,83
Total Ajustado	0,1838	18	0,010						

SQ - Soma Quadrática / GL – Grau de Liberdade / MQ – Média Quadrática

Em seguida, utilizando o modelo especial cúbico, determinou-se os valores para o teste F e valor **p** (Tabela 11). Estes parâmetros são os mais importantes para a análise estatística. Se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, existem evidências de diferença significativa nos tratamentos, ao nível α de significância escolhido. Caso contrário, não há evidências de diferença significativa entre tratamentos. Outra maneira de avaliar a significância da estatística F é utilizando o valor **p**. Se o valor **p** $> \alpha$, não há evidências de diferenças significativas entre os tratamentos, ao nível α de significância escolhido (RODRIGUES, LEMMA, 2014).

O valor do teste F encontrado (1,9) é menor que o valor tabelado (2,14) mostrando que não houve efeito nos tratamentos. Fato comprovado novamente através do valor p (0,24) que foi maior que α (0,05), concluindo que as médias dos tratamentos encontradas não são estatisticamente significativas.

Tabela 11 – Estimativas de adequação do modelo

Fonte da Variação	(SQ)	GL	(MQ)	Teste F	P
Tratamento	0,153	13	0,011	1,9	0,24
Resíduo	0,030	5	0,006		
Total	0,183	18	0,010		

Por fim, seguimos com o tratamento estatístico para determinar os coeficientes da equação que rege o processo (Tabela 12) e elaboração dos gráficos para uma melhor análise dos resultados (Figuras 28, 29 e 30).

4.2 Modelo matemático estatístico (efeito sinérgico):

Utilizando os coeficientes da Tabela 12, o modelo estatístico que rege o processo engloba tanto os efeitos individuais das variáveis utilizadas como as interações sinérgicas representadas pelos grupos.

Tabela 12 – Modelo Estatístico

Fator	Coeff.	Std.Err.	t(4)	p	Cnf. Limt	+85% Cnf. Limt
(A)Cu	100,200	711,800	0,1407	0,893	-1109,4	1309,860
(B)Fe	0,70000	1,30000	0,5765	0,589	-1,5000	2,960000
(C)Mn	5524,90	5363,40	1,0301	0,350	-3589,5	14639,20
(D)Mistura	123,000	89,1000	1,3796	0,226	-28,500	274,6200
AB	-108,000	711,600	-0,1517	0,885	-1317,4	1101,460
AC	-11321,6	-11321,6	15563,9	-0,727	0,4995	-37770,4
AD	-563,700	1176,90	-0,4790	0,652	-2563,7	1436,330
BC	-5633,80	5420,30	-1,0390	0,346	-14844,9	3577,280
BD	-155,200	101,900	-1,5210	0,188	-328,400	18,10000
CD	-9357,30	7633,40	-1,2258	0,274	-22329,3	3614,810
ABC	4845,70	17435,9	0,2779	0,792	-24784,2	34475,63
ABD	484,200	527,400	0,9180	0,400	-412,100	1380,490
ACD	13657,7	28188,8	0,4840	0,648	-34245,4	61560,74
BCD	3899,70	2212,00	1,7630	0,138	140,600	7658,780

A equação abaixo mostra a relação da variável resposta – E(V) potencial de RDH (Reação de Desprendimento de Hidrogênio), em função da concentração dos percentuais dos contaminantes, equacionada pelo *modelo especial cúbico*.

$$E(V) = 100,2[Cu] + 0,7[Fe] + 5524,9[Mn] + 123,0[mist.] - 108,0[Cu][Fe] - 11321,6[Cu][mist.] - 563,7[Cu][mist.] - 5633,8[Fe][Mn] - 155,2[Fe][mist.] - 9357,3[Mn][mist.] + 4845,7[Cu][Fe][Mn] + 484,2[Cu][Fe][mist.] + 13657,7[Cu][Mn][mist.] + 3899,7[Fe][Mn][mist.]$$

4.3. Aplicação do modelo especial cúbico.

Caso seja preciso estimar o potencial de evolução de hidrogênio a partir do resultado de uma análise de outras soluções de bateria, mas que contenha os mesmos elementos estudados, basta utilizar a equação matemática transformando a concentração dos contaminantes Fe, Cu e Mn, de ppm para porcentagem lembrando que a diferença de percentual para completar 100% corresponde a parcela de todos os outros componentes da mistura, que denominamos de “mistura fixa”.

Deve-se ainda considerar para o uso da equação a margem dos limites percentuais verificados no modelo dos componentes escolhidos para o estudo sinérgico (Tabela 13):

Tabela 13 - Limites das concentrações utilizadas no planejamento experimental

	Limites(%)	
	Inferior	Superior
Cu	0,28	8,47
Fe	62,89	89,93
Mn	0,91	3,98
Mistura	8,37	30,71

4.4. Análise gráfica

A análise do gráfico de Pareto (Figura 45) serve para mostrar quais elementos apareceram com maior frequência no planejamento de mistura e possível influência sobre o potencial de RDH. O Fe como já era esperado devido aos seus valores percentuais superiores apresentou maior frequência, seguido de suas combinações, bem como o Manganês e suas combinações.

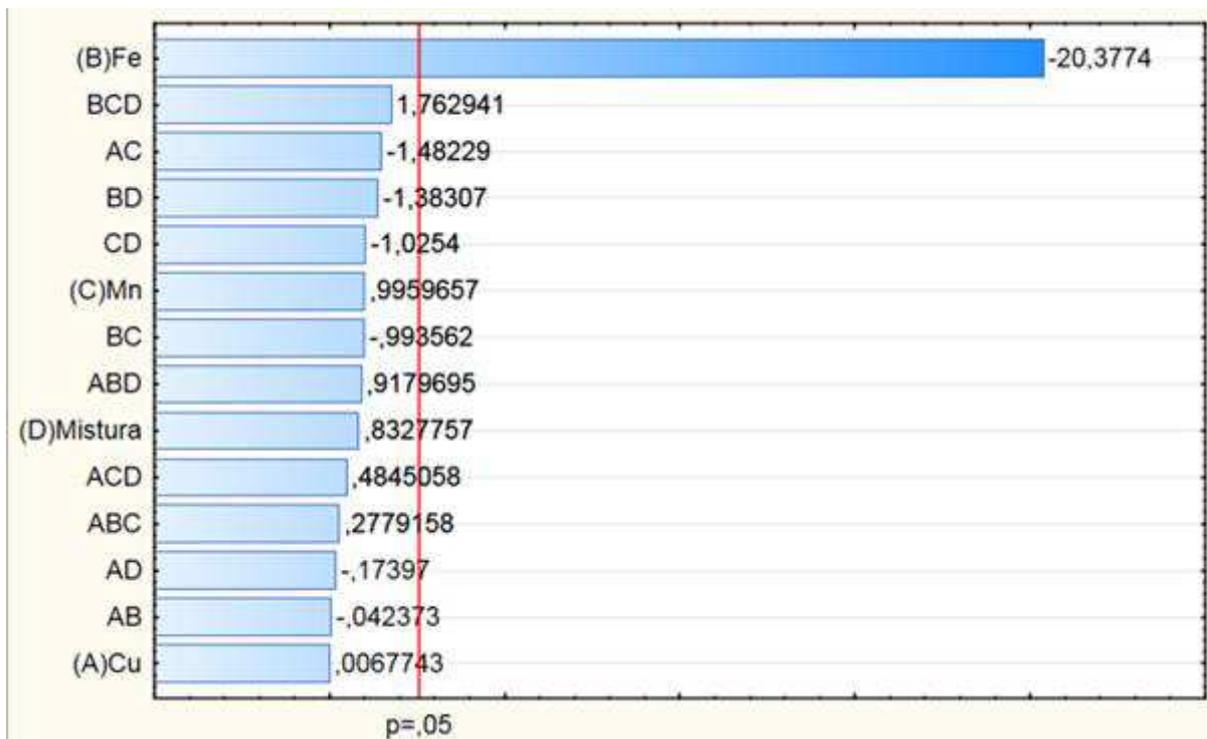


Figura 45 – Gráfico de Pareto

Os gráficos 3D e 2D , Figuras 46 e 47 respectivamente, criados a partir do modelo especial cúbico mostram as regiões para o potencial de evolução de hidrogênio baseadas nos limites das concentrações percentuais dos componentes escolhidos para o estudo sinérgico.

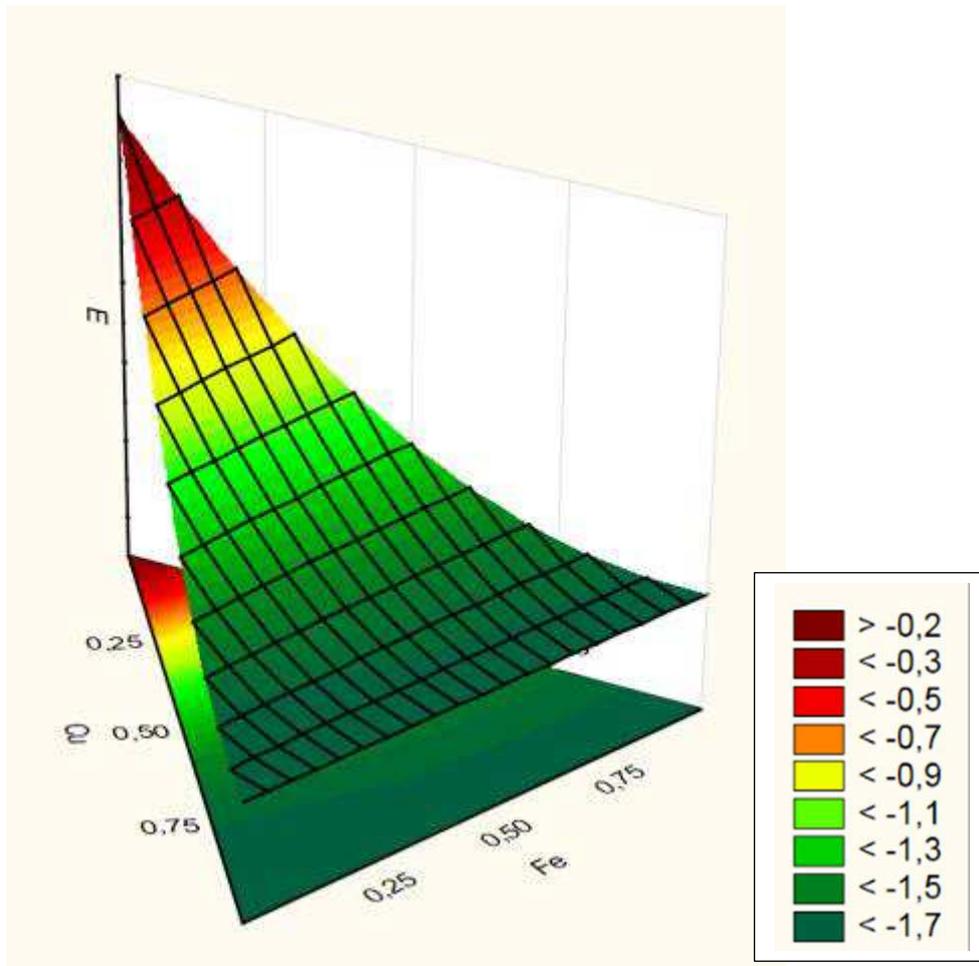


Figura 46 - Gráfico 3D do Modelo especial cúbico para (Cu,Fe,Mn,Mist.)

Fixando o percentual da mistura dentro do modelo, o gráfico mostra as zonas de menor e maior potencial para RDH em relação a interação dos contaminantes Cu, Fe e Mn. Pode-se observar a influência do manganês sobre o cobre e o ferro na diminuição do potencial de evolução de hidrogênio. Uma melhor análise desta influência pode ser visualizada na Figura 47. Para efeito prático é mais conveniente a utilização da equação matemática para determinar o potencial de RDH com base nas concentrações em ppm que serão convertidas em porcentagem.

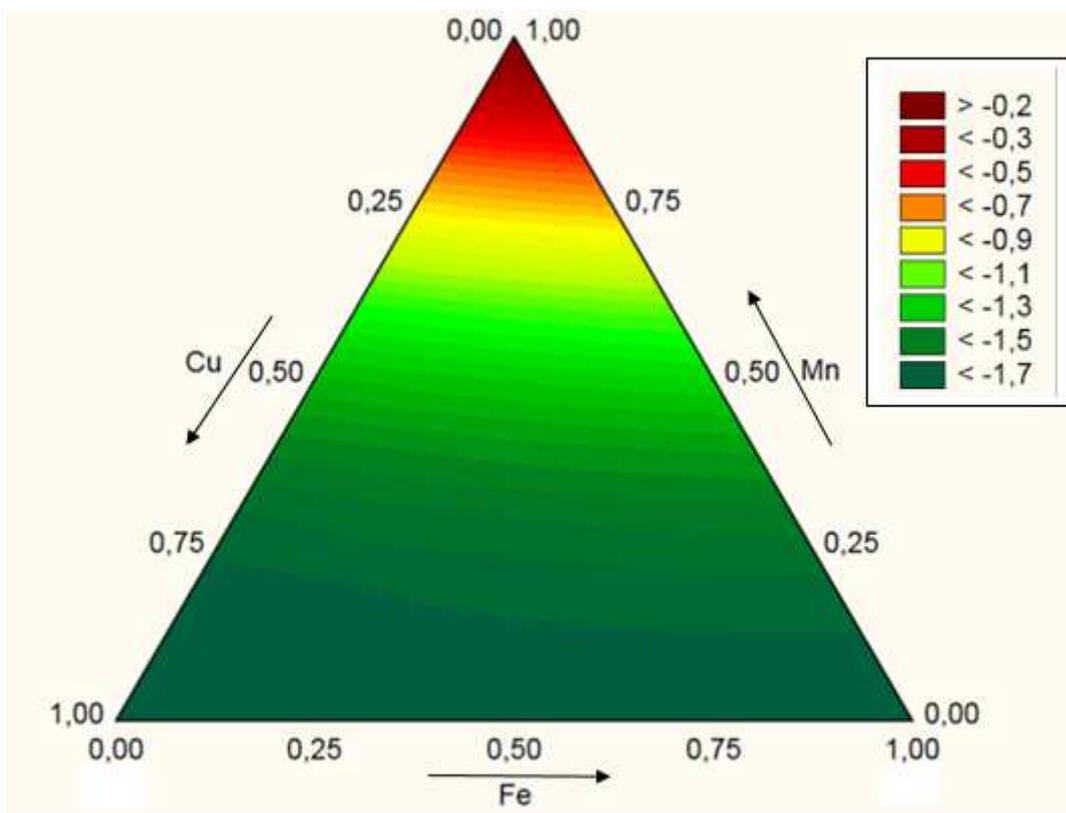


Figura 47 - Gráfico 2D do Modelo especial cúbico para (Cu,Fe,Mn,Mist.)

4.5. Validação dos resultados utilizando a técnica da voltametria cíclica

Devido à escassez de publicações na área de reciclagem da solução eletrolítica, decidiu-se continuar o estudo utilizando outras técnicas eletroquímicas para podermos comparar os resultados e entender melhor a influência dos contaminantes. A técnica escolhida foi a voltametria cíclica.

A voltametria cíclica – usualmente denominada voltamograma – apresenta grande facilidade de interpretação quantitativa em termos termodinâmicos (potencial redox) e cinéticos (transferência de carga homogênea e heterogênea e reações químicas acopladas) (SILVA, 1998).

Foram montados experimentos com o eletrodo de chumbo utilizando a solução branco (H_2SO_4 4,75 M), a solução PADRÃO (mistura com todos os metais com concentração definida) e a solução “CONTROLE” (mistura com todos os metais exceto Cu, Fe, Mn). Para cada solução efetuou-se 03 ciclos e

seus voltamogramas estão representados nas Figuras 48, 49 e 50, respectivamente.

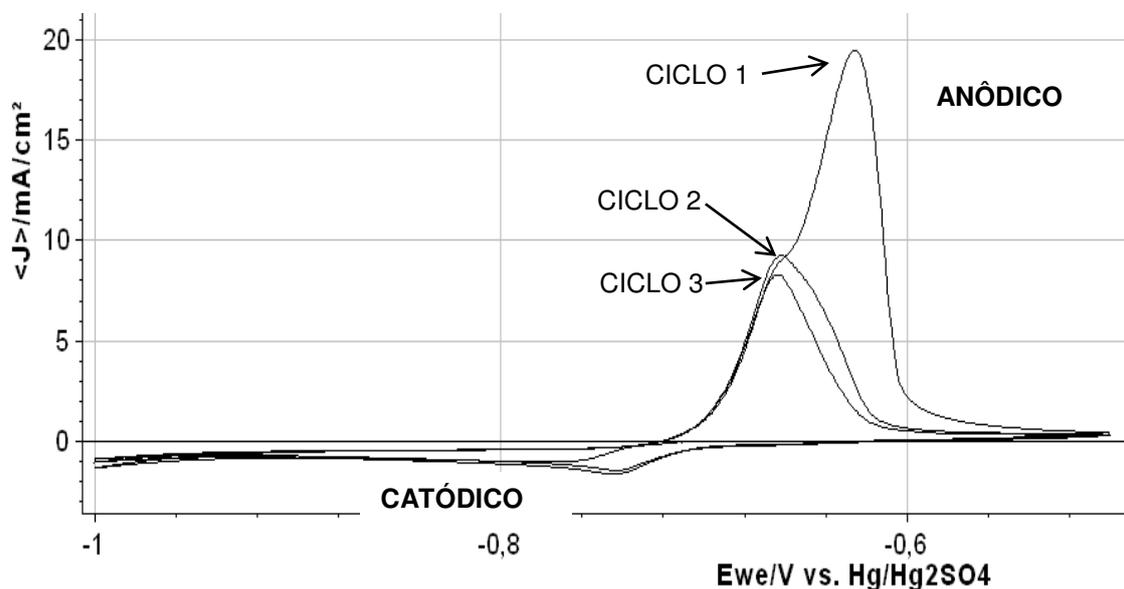


Figura 48 – Voltametria cíclica solução BRANCO – 03 ciclos

Percebe-se pelo voltograma uma grande diferença entre os picos anódicos e catódicos, o que caracteriza o processo como irreversível. Esta grande diferença entre os processos de oxidação e redução nessas concentrações está associada à formação de cristais de sulfato de chumbo na superfície do eletrodo para a solução BRANCO. Nas outras soluções, além desses cristais, temos reações paralelas com os íons contaminantes na superfície do eletrodo. Observando os picos anódicos, a cada ciclo ocorre uma diminuição na densidade de corrente em todas as soluções. Pelo fato dos picos catódicos apresentarem um comportamento mais irregular, seguiu-se a análise através dos picos anódicos.

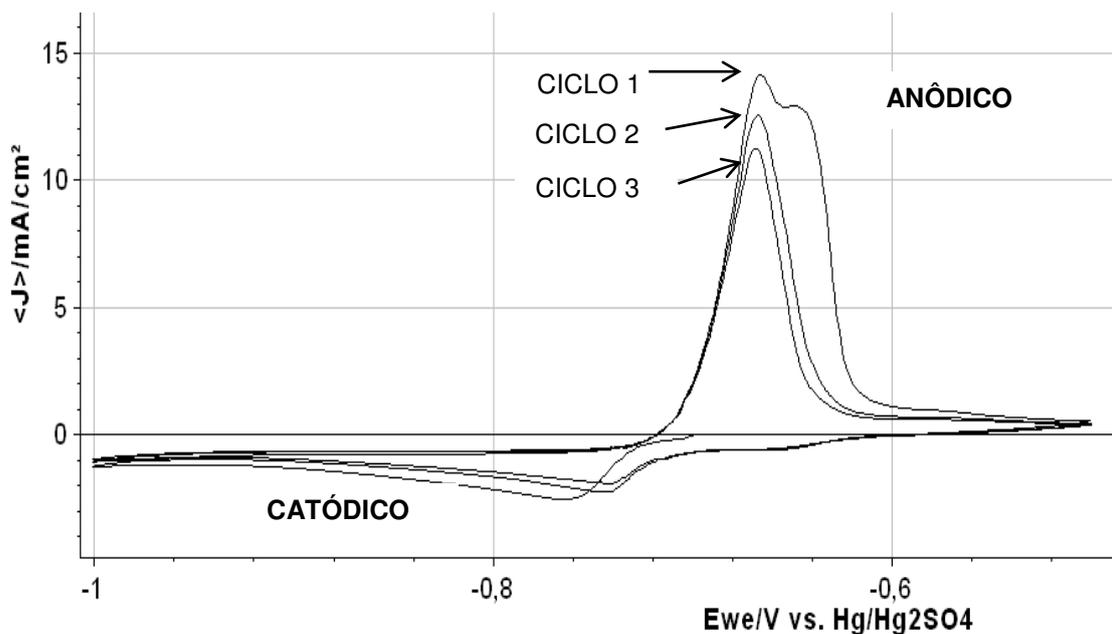


Figura 49 - Voltametria cíclica solução PADRÃO – 03 ciclos

Devido a grande quantidade de íons contaminantes, conseqüentemente ocorre várias reações paralelas na superfície do eletrodo, dificultando a identificação das reações responsáveis pela diminuição da densidade de corrente.

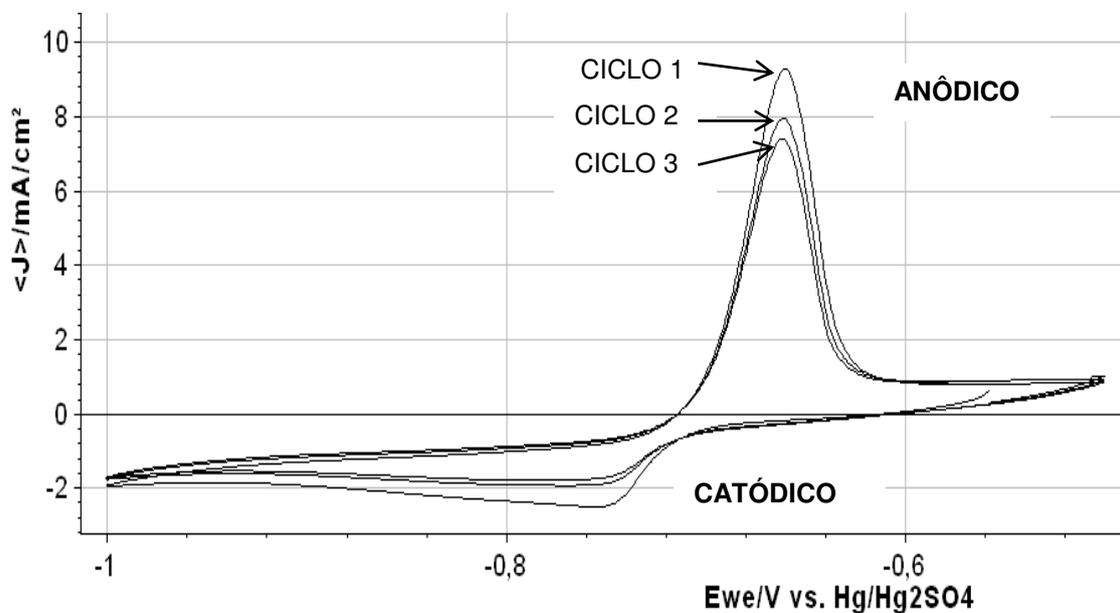


Figura 50 – Voltametria cíclica solução CONTROLE – 03 ciclos

Para efeito de interpretação reuniu-se na Tabela 14 os valores das correntes e potenciais anódicos e catódicos.

Tabela 14 – Valores de corrente e potencial para as voltametrias cíclicas das soluções BRANCO, PADRÃO e CONTROLE.

	Ciclo	I _{pa}	E _{pa}	I _{pc}	E _{pc}
Solução Branco	1	19,4584	- 0,6256	- 1,0075	- 0,7836
	2	9,2275	- 0,6632	- 1,5839	- 0,7484
	3	8,2677	- 0,6622	- 1,4347	- 0,7413
Solução Padrão	1	14,1379	- 0,6657	- 2,5089	- 0,7611
	2	12,5511	- 0,6676	- 2,2259	- 0,7428
	3	11,2435	- 0,6676	- 1,9204	- 0,7408
Solução Mistura Fixa	1	9,2604	- 0,6593	- 2,4977	- 0,7516
	2	7,9575	- 0,6603	- 1,9074	- 0,7555
	3	7,4148	- 0,7625	- 1,7749	- 0,6613

Isolando o Ciclo 03 de cada voltograma, e considerando os picos anódicos, fica evidente o deslocamento da corrente e dos potenciais ocasionados pelo efeito dos contaminantes cobre, ferro e manganês, presentes na solução padrão.

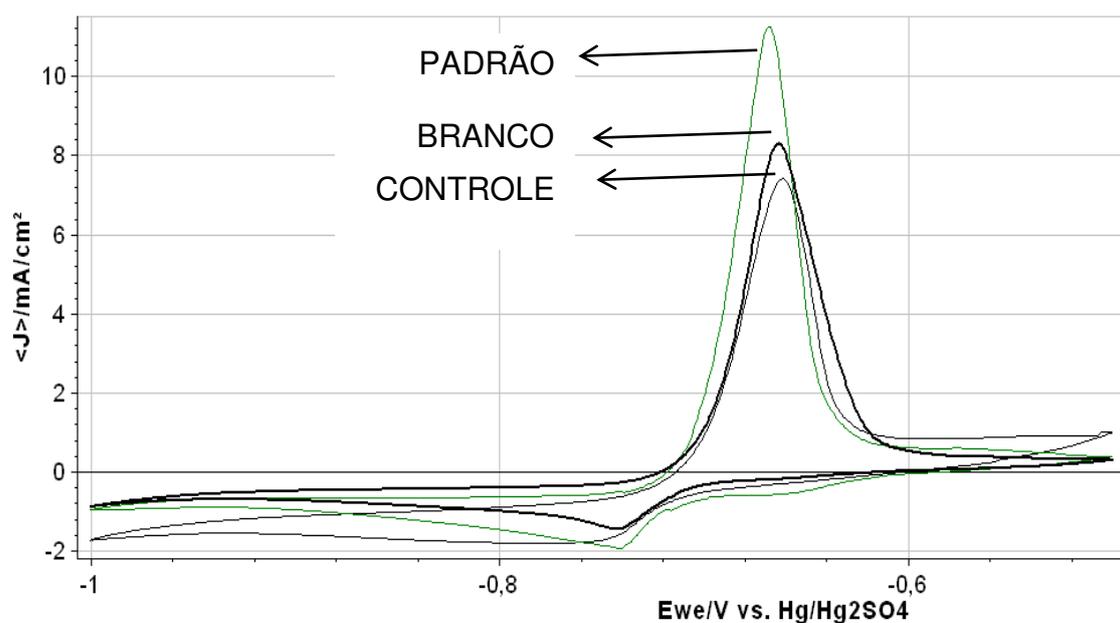


Figura 51 – Voltametria cíclica(ciclo 03) para as três soluções (BRANCO / PADRÃO / CONTROLE)

4.6. Discussões complementares

As discussões complementares foram necessárias em resposta às questões levantadas durante a apresentação do relatório preliminar para o ITEM, questões que consideramos úteis e contribuem para um entendimento complementar deste trabalho.

No que diz respeito ao relatório apresentado, podemos dizer que o principal foco deste trabalho foi responder as seguintes questões “**Há influência de íons metálicos presentes em soluções reaproveitadas de baterias automotivas, sobre o potencial de RDH em um catodo formado por uma liga de chumbo?**” Sendo a resposta afirmativa, quais as concentrações críticas que devem ser observadas e qual metodologia pode ser adotada para responder com mais brevidade e segurança estas questões. Acredito que o relatório deixou claro a estratégia metodológica utilizada. Mas agora devemos considerar as questões levantadas onde as principais foram as seguintes:

1 – Uso de eletrodo poroso no lugar do eletrodo plano.

R- Por ser um estudo que tratou sobre a variação do potencial de RDH desenvolvido na interface metal-solução (dupla-camada), precisou-se apenas utilizar amostras formadas pela liga de chumbo. Esta poderia ter a forma de uma placa retangular, quadrada, grade ou placa perfurada. O problema estudado da variação do potencial na dupla-camada seria o mesmo. A geometria de um eletrodo torna-se importante quando se estuda outro tipo de fenômeno como por exemplo, a influência da adsorção ou aderência de bolhas de hidrogênio sobre a queda de potencial de uma célula eletrolítica, pois as mesmas formam uma área de cobertura ou cortina de microbolhas que tendem aumentar a resistência interna destas células. Trata-se aqui de estudos que envolvem a influência de geometrias eletrodicas sobre a eficiência energética de células eletroquímicas que evidentemente não têm a função de acumuladores, mas de gerar gás (eletrolisadores por exemplo) ou produtos como cloro, soda, alumínio etc.

2- Com relação a quantidade de contaminantes adsorvidos no eletrodo.

R- Gostaríamos de lembrar que em nenhuma parte do relatório está escrito ou assegurado que 100% da massa iônica de um determinado contaminante, foi adsorvida ou eletrodepositada na superfície catódica. Mas devido aos efeitos da difusão causada pelas diferenças de concentração, micro convecções e migração (campo elétrico estabelecido), é certo que suas influências foram “sentidas” na dupla-camada eletroquímica e medidas pelos ensaios cronopotenciométricos, para uma determinada quantidade (constante) de hidrogênio produzida. À princípio a obtenção de curvas de adsorção seria interessante para este estudo pois elas estão associadas aos fenômenos da dupla-camada, como seu potencial, adsorvidade das espécies e propriedades capacitivas. Mas esta opção teria pouca praticidade em sistemas tão complexos como o que foi estudado. Para dar base a este argumento transcrevo aqui o primeiro parágrafo do item 1.8 – **Isotermas de adsorção** dos autores Edson A. Ticianelli e Ernesto R. Gonzales, pesquisadores da USP, que publicaram o livro – Eletroquímica editado pela Edusp 2ª Ed. (2005);

“A isoterma de adsorção é uma relação analítica que correlaciona a quantidade adsorvida de um componente em uma interface com a concentração deste componente no meio da fase. A isoterma de adsorção é extremamente útil em eletroquímica, mas devido aos diferentes tipos de interações que governam a adsorção de diferentes espécies, não existe uma única isoterma aplicável a todas as situações. Nas interfaces carregadas, como é o caso das interfaces eletrodo/solução, surge um problema adicional: a quantidade adsorvida depende do estado elétrico da interface que deve ser especificado através de uma variável adequada (.....)”.

Imaginem agora uma solução eletrolítica composta por dez elementos com diferentes composições e capacidades adsorptivas; associe esta condição ao **efeito sinérgico** existente entre eles na interface metal/solução. Pelas curvas de adsorção seria possível saber qual ou quais dentre eles (adsorvidos) formariam sítios (capacitivos) ou subcamadas anisotrópicas que teriam maior influência sobre o potencial de RDH? De qualquer forma a possibilidade de utilizarmos esta metodologia pode ser ainda avaliada no futuro.

3- Concentração dos íons-metálicos expressa em ppm ao invés de percentual.

R - Concordo plenamente que seria muito mais prático (e útil) que a escala do diagrama triangular fosse expressa em termos de ppm mas sua limitação, ou melhor, a razão para que a mesma seja representada desta forma é a seguinte. Para formação deste diagrama feito a partir do planejamento experimental de mistura, o somatório percentual de todos os elementos **para cada ensaio** realizado (20 ao todo) deve ser igual a 100%. Este diagrama triangular produzido pelo software **é o resultado de todos** os ensaios realizados e com base nesta premissa, não é possível reescalar o diagrama para ppm. Sendo assim os valores percentuais lidos no diagrama devem ser convertidos para ppm.

5. CONCLUSÕES

✓ Como justificado na metodologia, devido à dificuldade de reprodutibilidade/padronização dos resultados dos parâmetros cinéticos de Taffel para diferentes concentrações de alguns dos contaminantes, o estudo da influência da concentração destes íons sobre o potencial de produção do hidrogênio pela técnica de polarização linear seguida das curvas de Taffel, foi substituído pela técnica da cronopotenciometria.

✓ O fato do modelo estatístico concluir que as médias dos tratamentos encontradas não são estatisticamente significativas não invalida os resultados dos experimentos, visto que para técnicas eletroquímicas os valores de potenciais, correntes, densidade de corrente, podem ser da ordem de grandezas infinitamente decimais;

✓ Na utilização de soluções recicladas de acumuladores automotivos, o estudo e resultados aqui apresentados mostram que alguns cuidados com o teor dos elementos eletrocatalíticos para reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) como Mn, Fe e Cu associados a seus efeitos sinérgicos medido pelo planejamento experimental de mistura, devem ser considerados. Diante disto passamos as seguintes recomendações:

- É possível o aumento da concentração de cobre para níveis superiores a 0,08 ppm, desde que mantido a restrição da concentração de ferro e manganês;

- É preferível manter a concentração de ferro a 12,5 ppm. Caso se decida restringir sua concentração, será necessário o estudo sinérgico dos demais contaminantes, pois aumentará o seu nível de influência;

- É preferível manter a concentração de manganês a 0,17 ppm;

- É possível o aumento da concentração de alguns contaminantes, observando o estudo individual;

- A partir da metodologia criada, poderia ser feito outros estudos sinérgicos com outros contaminantes e outras concentrações.

- Podemos estabelecer como parâmetros máximos de contaminantes na solução os seguintes valores em partes por milhão (ppm):

Cu	Fe	Ni	Cr	Sb	Ag	As	Bi	Mn	Te
0,08	12,5	0,30	0,17	0,84	0,08	0,75	0,42	0,17	0,25

6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Aplicar em escala industrial as soluções eletrolíticas com as concentrações determinadas neste estudo;
- ✓ Pesquisar o efeito sinérgico para outros grupos de íons, devido à limitação do planejamento experimental de misturas para grupos com apenas 03 íons;
- ✓ Pesquisar o uso da eletrodeposição para remoção dos contaminantes da solução eletrolítica de ácido sulfúrico;
- ✓ Avaliar economicamente as proporções estequiométricas das misturas entre solução eletrolítica nova e a reciclada e sua relação custo/benefício diante do produto obtido;
- ✓ Utilizar outras técnicas eletroquímicas para estabelecer metodologia de pesquisa a o potencial das reações de despreendimento de hidrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACUMULADORES MOURA S.A. Manual técnico Moura Clean. 34f. Belo Jardim-PE.
2. ALBERTI, E. L. **Desenvolvimento de técnicas de diagnóstico da corrosão em pés de torres de linha de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas.** 2004. 95f. Dissertação(Programa de Pós Graduação em Engenharia)Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
3. ANDRADE, J. **Estudo do mecanismo da carga pulsada em eletrodos planos de Pb e em eletrodos porosos de baterias chumbo-ácido.** 2005.95f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Engenharia)Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
4. ATKINS, P.; JONES, L. **Chemical Principles: the quest for insight**, 4^a ed. Freeman, 2007.
5. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.
6. BRASIL. Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília:2010.
- 7._____. Resolução CONNAMA nº 401 de 04 de novembro de 2008. Estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado, e dá outras providências.Brasília:2008.
8. BRETT, C. M. A.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry: principles, methods, and applications.** Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Portugal, OXFORD UNIVERSITY PRESS, New York, 1993.
9. BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado.** Notas de aula. Campinas: 2012. 88 p.
10. CARDOSO, P. E. dos R. **Estudo de correlação de parâmetros elétricos terminais com características de desempenho em baterias.**2005. 66f. Dissertação (Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

11. CASTRO, B. H. R.; BARROS, D.C.; VEIGA, S.G. Baterias automotivas: Panorama da indústria no Brasil, as novas tecnologias e como os veículos elétricos podem transformar o mercado global. **Automotivo**. BNDS setorial. Rio de Janeiro: nº 37, 2013.
12. CHAGAS, M. W. P. **Novas Tecnologias para Avaliação de Baterias**. 2007. 97f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Tecnologia). IEP/LACTEC, Curitiba, 2007.
13. CUNHA, C. T. C. **Desenvolvimento de diafragmas poliméricos aplicáveis na produção eletrolítica de cloro-soda**. 2015. Tese. (Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de matérias). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2014.
14. COEURET, F.; LÓPEZ, J.C. **Introducción a la Ingeniería Electroquímica**. Editorial Reverte . Barcelona. 1992.
15. FERREIRA, L. A., et al. **Química Aplicada: corrosão**. Curso de formação de operadores de refinaria. Curitiba: Petrobrás: UnicenP, 2002.
16. GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345p.
17. GUO, Y.; NIU, L. ; ZHANG, S. ; CHEN, S. *The electrochemical behavior of PbSO with different structures on Pb*. **Journal of Power Sources**. 85(2000) 38–43.
18. LAM, L.T.; CEYLAN, H.; HAIGH, N.P.; LWIN, T.; RAND, D.A.J.. *Influence of residual elements in lead on oxygen- and hydrogen-gassing rates of lead-acid batteries*. **Journal of Power Sources** .195 (2010) 4494–4512.
19. LUCZKIEWICZ, F. R. G. **Determinação do estado de saúde da bateria chumbo-ácido**. 2011. 87f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada). UNICENTRO, Guarapuava, 2011.
20. KANAMURA, K; TAKEHARA, Z. Microscopic Reaction Site Model for Cathodic Reduction of Lead Sulfate to Lead. **J. Electrochem. Soc.** 1992 139(2): 345-351;

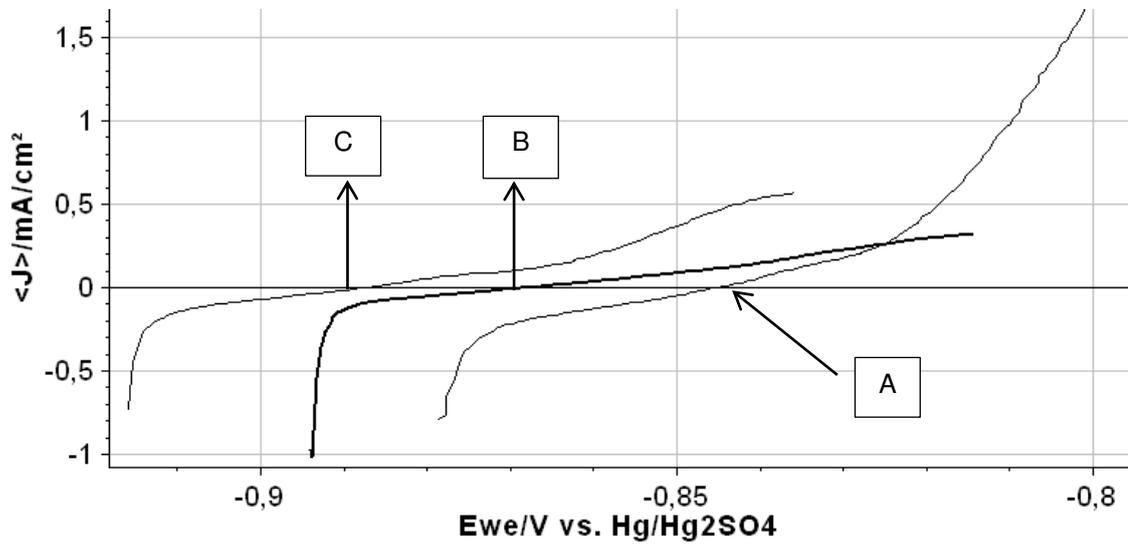
21. MAHATO, B.K.;TIEDEMANN, W.H. *Linear Potential Sweep of Lead-Acid Battery Electrodes Containing Trace Te, Sb, As, Co, and Ni*. **J. Electrochem. Soc.** 130 (1983) 2139.
22. MILANEZ, B.; BÜHRS, T. Capacidade ambiental e emulação de políticas públicas: o caso da responsabilidade pós-consumo para resíduos de pilhas e baterias no Brasil. **Planejamento e políticas públicas**, Brasília: nº 33, Jul./Dez. 2009.
23. MOTTA, G. P. **Logística reversa em Baterias automotivas: Um estudo na Pioneiro ecometais LTDA**. 2009. (Departamento de ciências da administração), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009
24. OLIVEIRA, D. N. S; NEVES, G. A.;BEZERRA, U. T.; CHAVES, A. C. ; LIRA, B. S. **Emprego do Método de Delineamento de Misturas para Otimização da Resistência Mecânica do Cimento Portland**. In: 20º CBECIMAT, Joinville-SC, 2012.
25. OLIVEIRA, M. M. Logística reversa: Um estudo operacional das baterias automotivas em Campo Grande-MS, **Revista Agepam**. V. 1 – nº 1 – jan/fev.2012.
26. PAVLOV, D. ; PETKOVA, G.; ROGACHEV, T. *Influence of H₂SO₄ concentration on the performance of lead-acid battery negative plates*. **Journal of Power Sources** . 175 (2008) 586–594.
27. PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos .**Revista Virtual de Química**, 2013, 5 (4), 516-537. 2013.
28. PONTE, A. de A. **Fundamentos da Corrosão**. Departamento de Engenharia química. Universidade Federal do Paraná. 2003.
29. PRATTA, P. M. P. **Mecanismos reacionais e os processos de carga e descarga no caso de eletrodos planos de Pb em ácido sulfúrico e formação de eletrodos planos de PbO₂ partindo de eletrodos de Pb**. 2007. Tese (Programa de Pós-graduação em Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP. 2007.
30. PRENGAMAN, R. D. *Improvements to active material for VRLA batteries*. **Journal of Power Sources**. 144 (2005) 426–437.

31. QUEIROZ, M. B. **Estudo comparativo da corrosão em grades utilizadas em baterias de chumbo-ácido, formadas em processos de fundição e laminação.** 2014. Tese. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.
32. REYES, A. B.; MENDONZA, A.J.G. **Princípios de eletroquímica analítica.** UNAM, 2011.
33. RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos.** 3ª edição. Campinas, SP. Cárita editora. 2014.
34. SANHUESA, A. E. C. **Desenvolvimento na indústria de acumulação de energia em baterias chumbo-ácido: processos alternativos em recuperação de chumbo.** 2007. 140f. Tese (Programa de Pós-graduação interunidade em ciência e tecnologia de matérias) Universidade estadual Paulista, Bauru, 2007.
35. SILVA, M. F. C. G. **Voltametria Cíclica — Aplicações ao estudo de mecanismos de reações induzidas por transferência eletrônica.** 1998.
36. SPANEMBERG, F. E. M. **Planejamento de Experimentos com Mistura no Estudo da Vida Útil de Balas Duras.** 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara D'oeste.
37. VILAR, E. O. **Tópicos especiais em Eletroquímica.** Universidade Federal de Campina grande. Campina grande, 2014.
38. WALSH. F. C. **A first course in electrochemical engineering.** Portsmouth: ECC, 1993. 381p.
39. WOLYNEC. S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

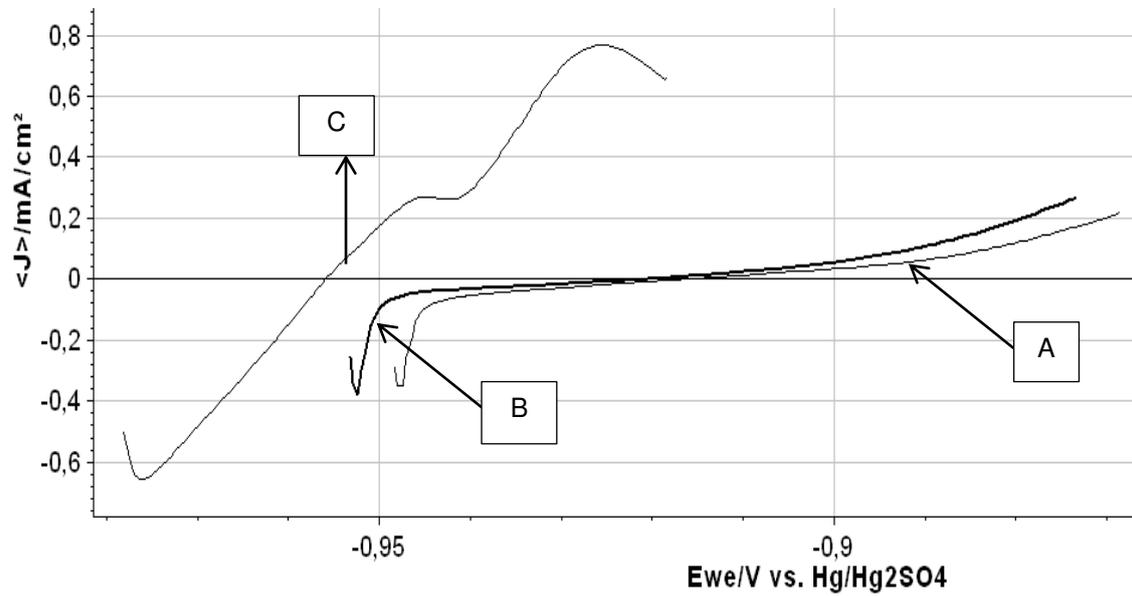
APÊNDICES

APÊNDICE 01

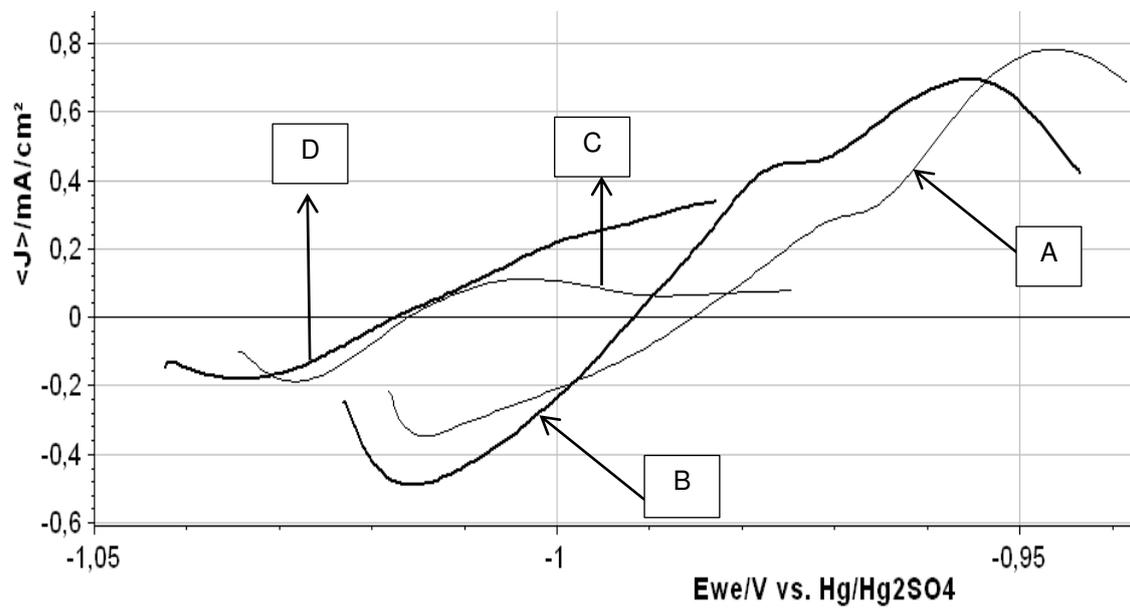
Apêndice 1.1 – Polarização linear para soluções 1,0 M (A) , 2,0 M (B) e 3,0 M (C) H_2SO_4



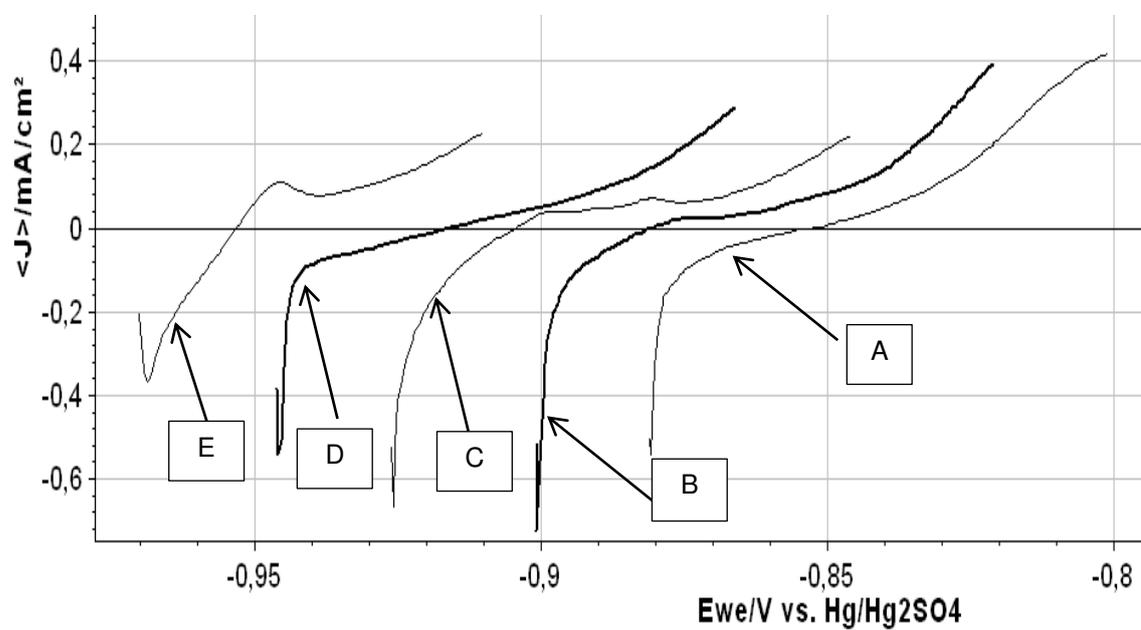
Apêndice 1.2 – Polarização linear para soluções 4,0 M (A) , 5,0 M (B) e 6,0 M (C) H_2SO_4



Apêndice 1.3 – Polarização linear para soluções 7,0 M (A) , 8,0 M (B) , 9,0 M (C) e 10,0 M (D) H_2SO_4

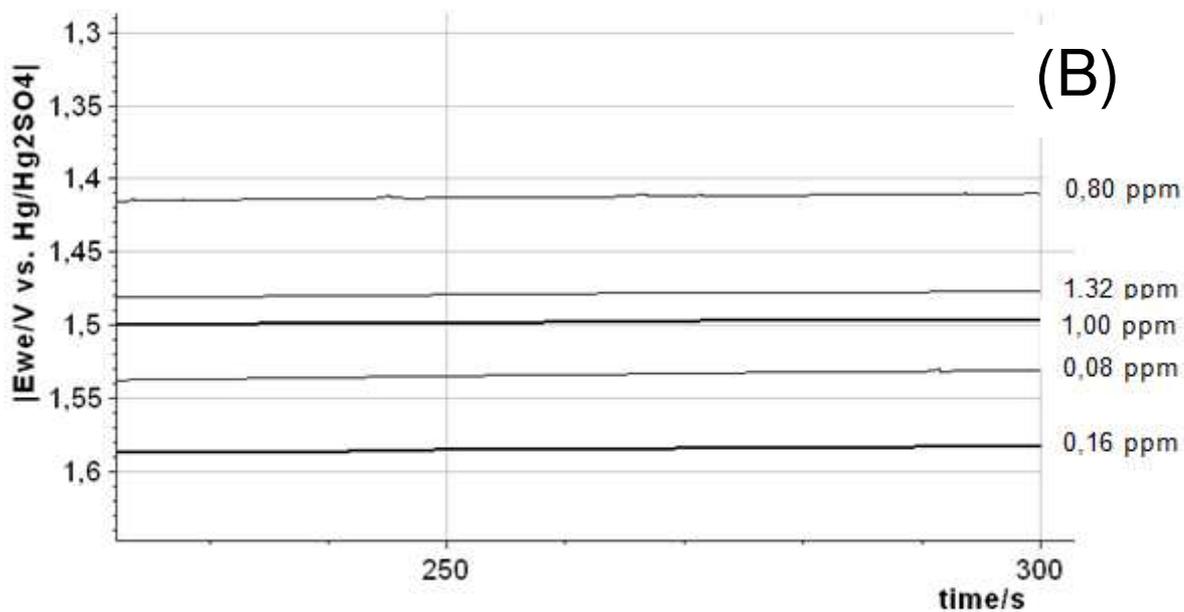
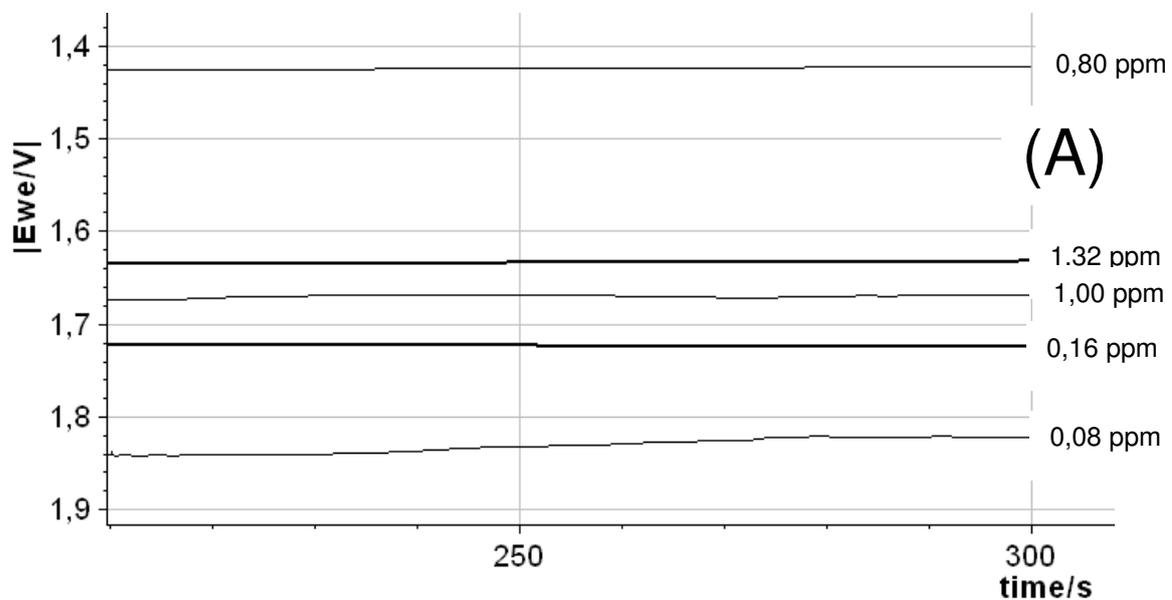


Apêndice 1.4 – Polarização linear para soluções 1,5 M (A) , 2,5 M (B) , 3,5 M (C) , 4,5 M (D) e 5,5 M (E) H_2SO_4

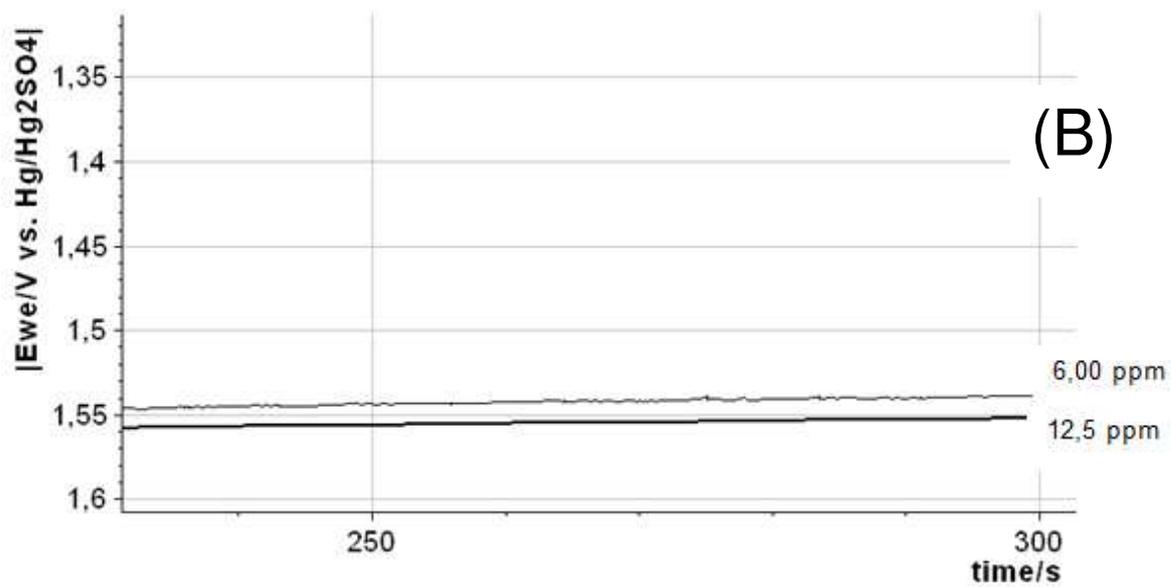
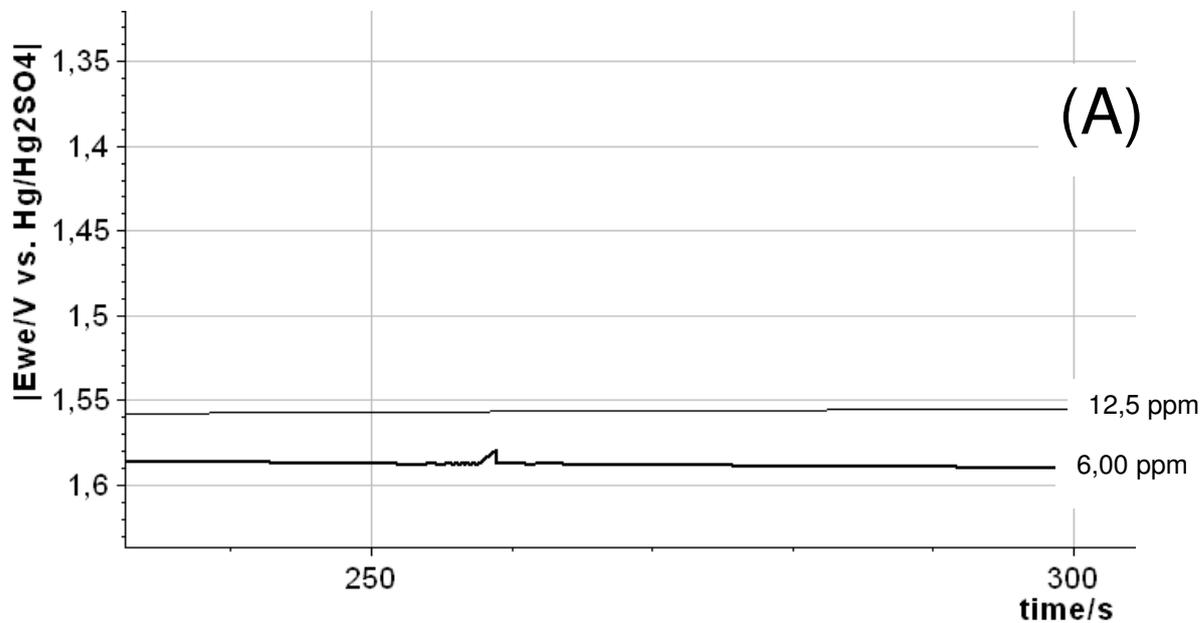


APÊNDICE 02

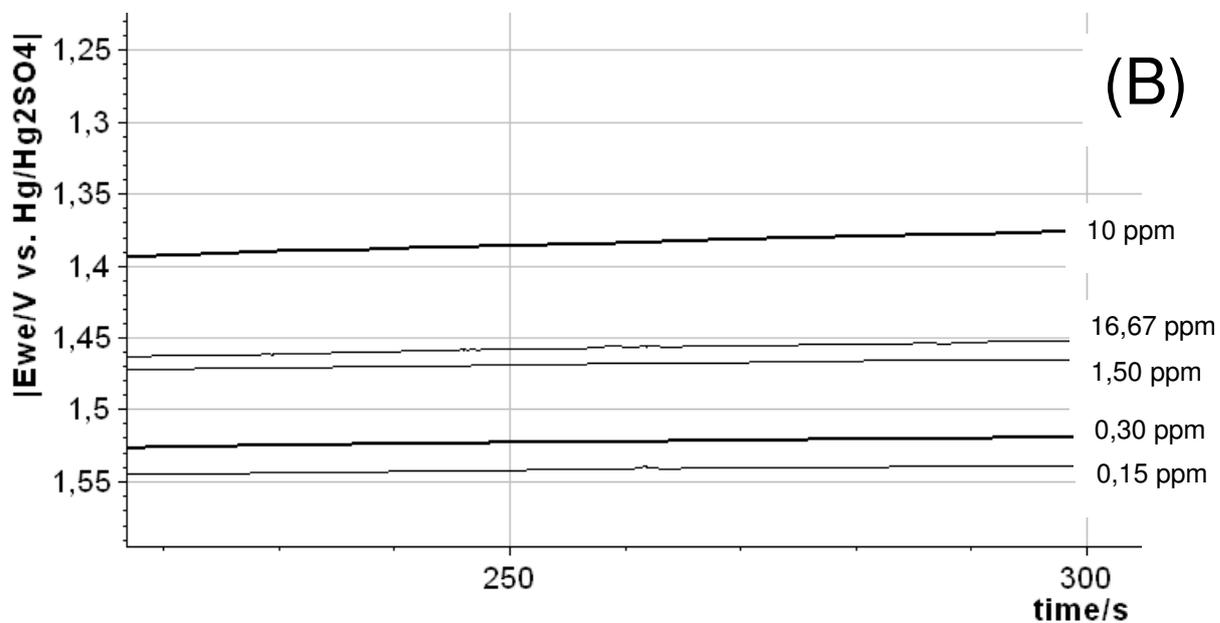
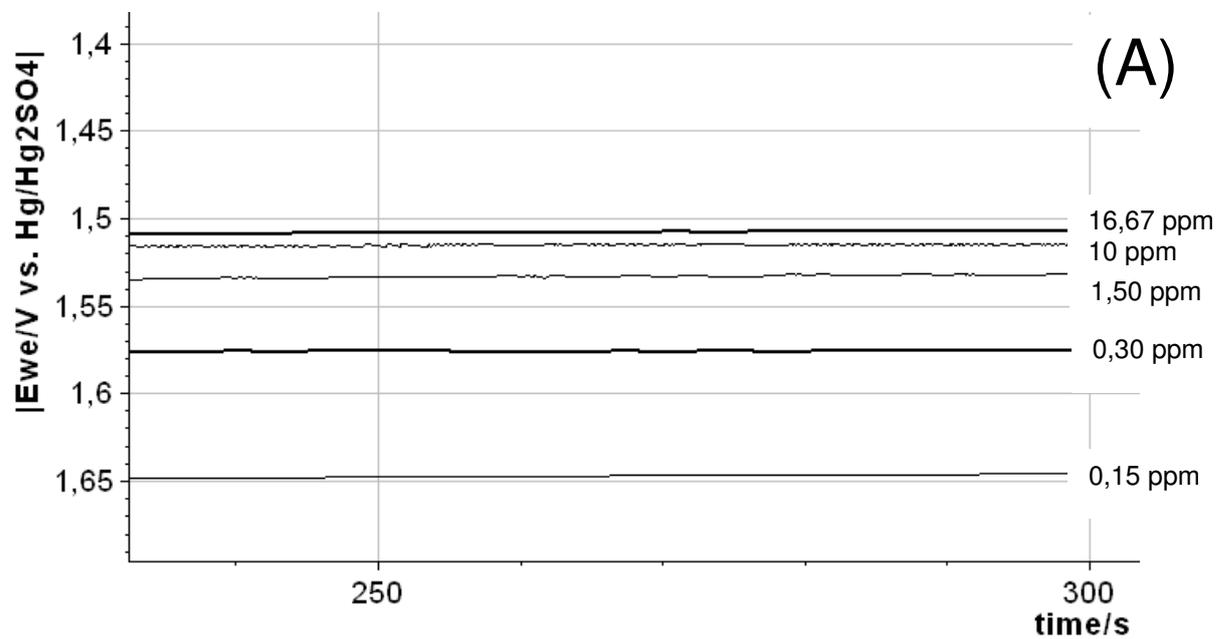
Apêndice 2.1 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H_2SO_4 dopada com cobre



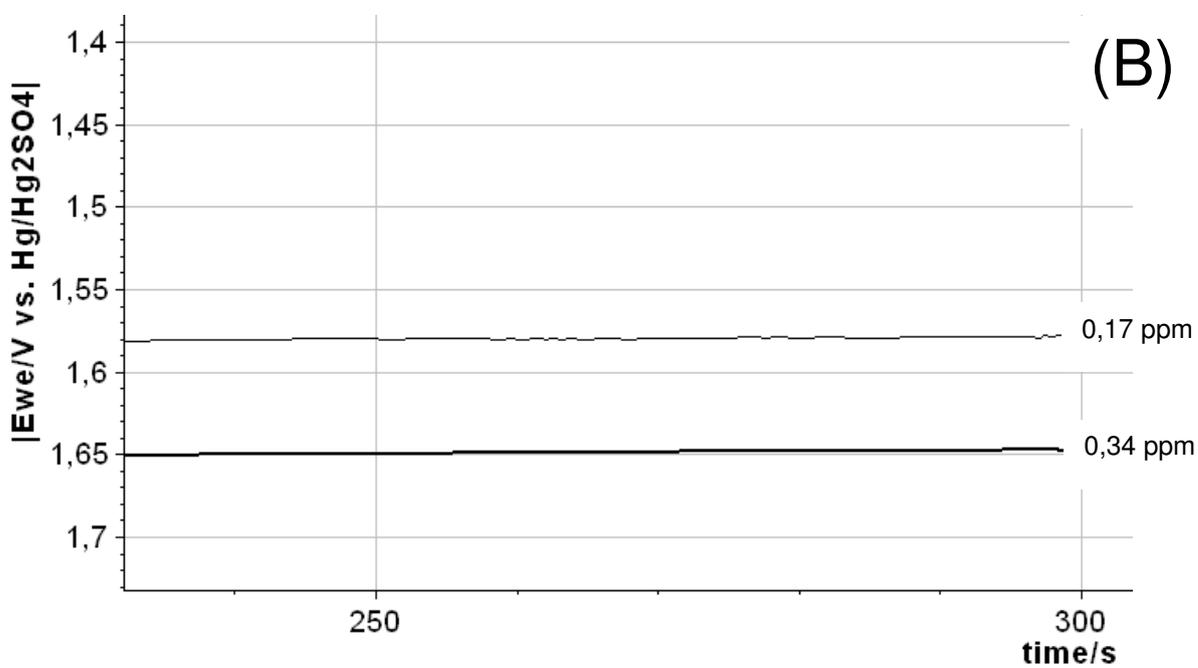
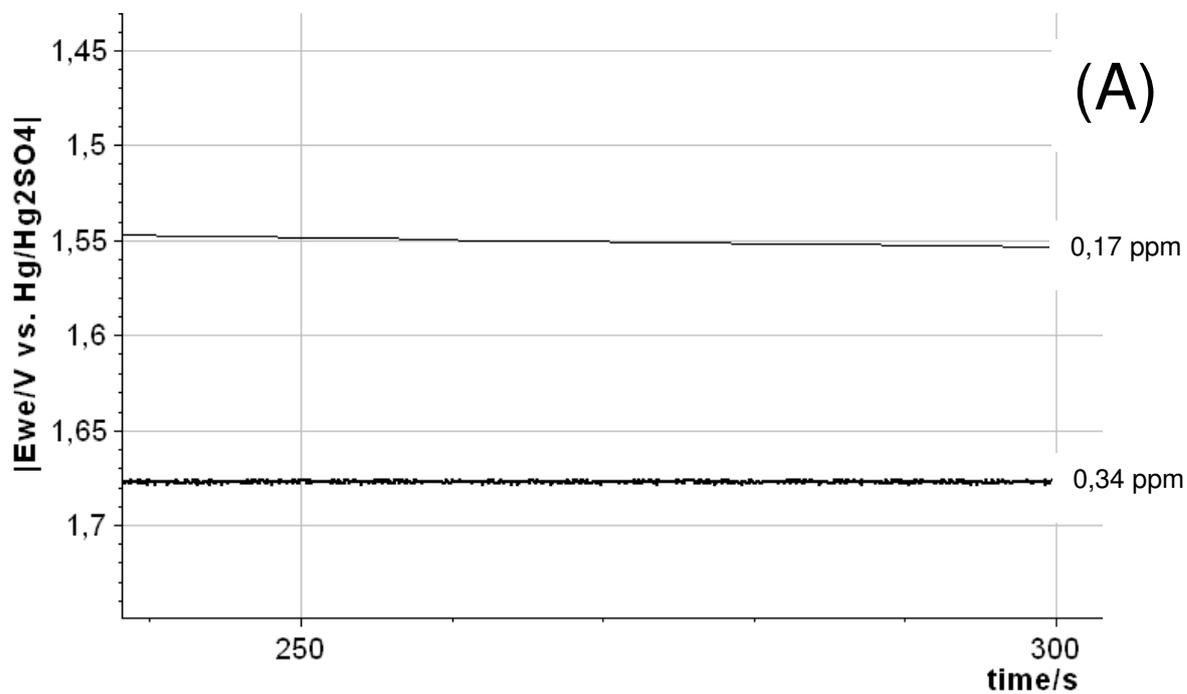
Apêndice 2.2 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H_2SO_4 dopada com ferro



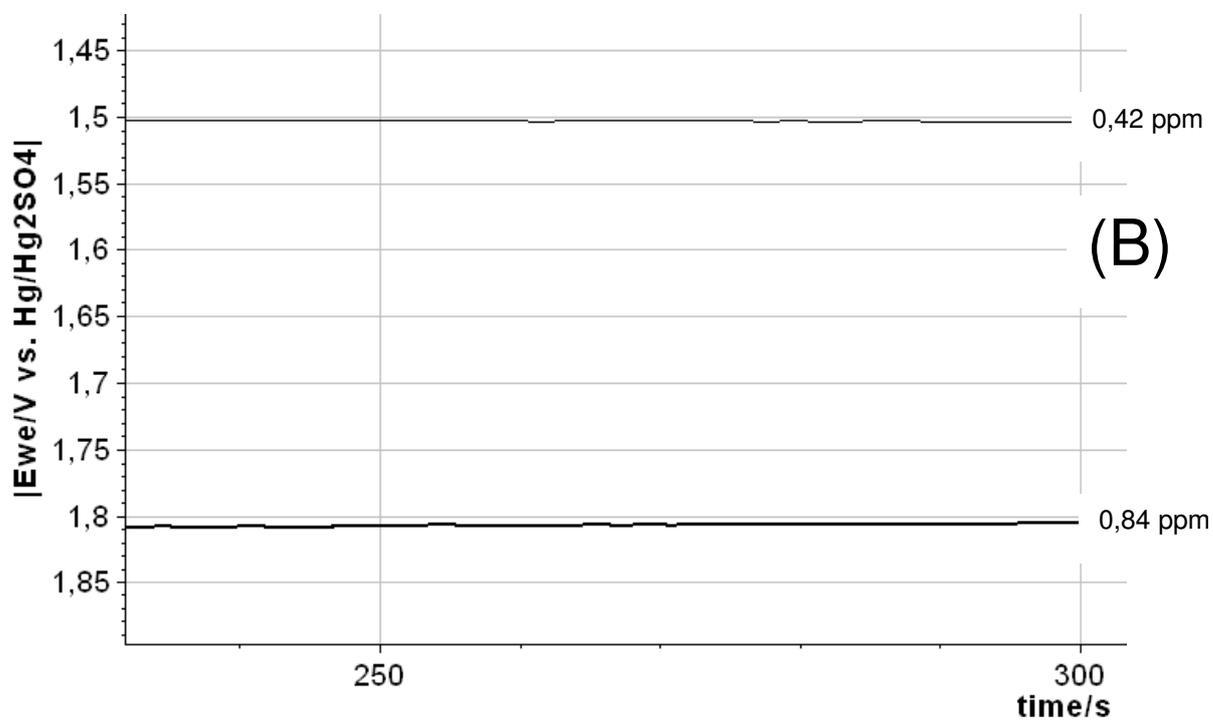
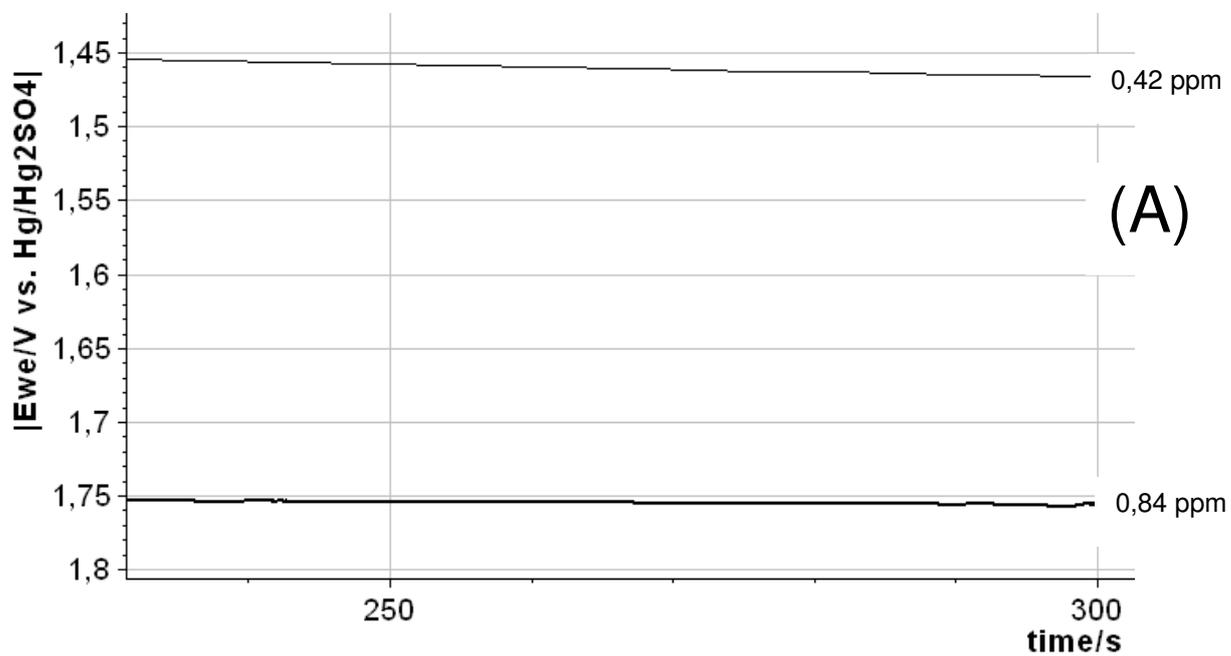
Apêndice 2.3 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H_2SO_4 dopada com níquel



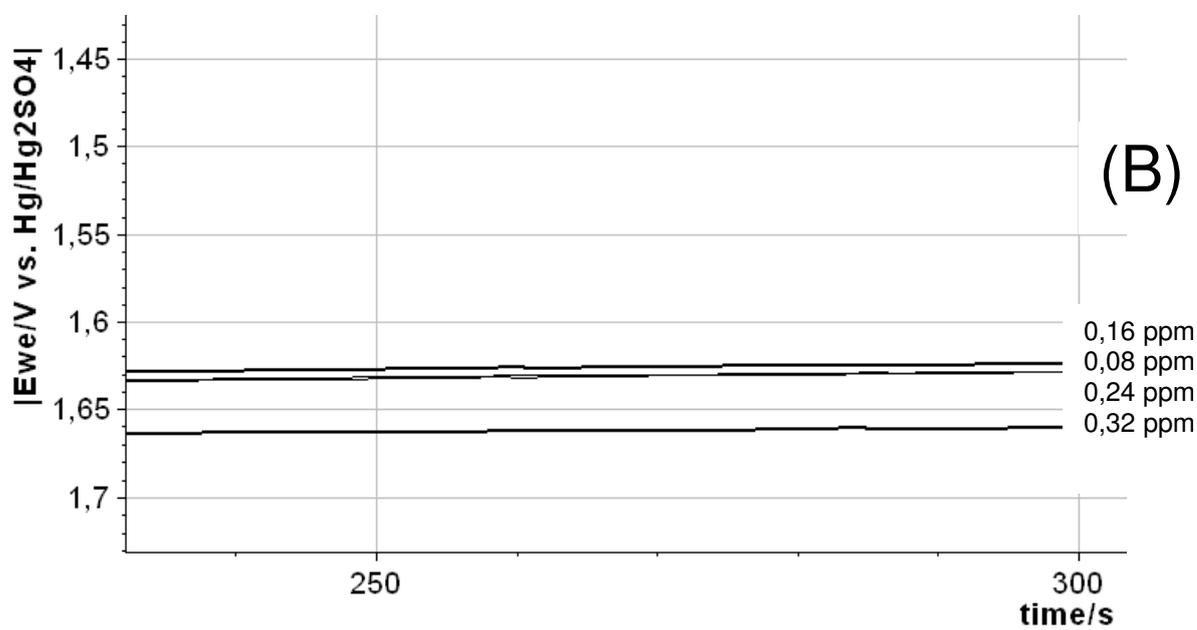
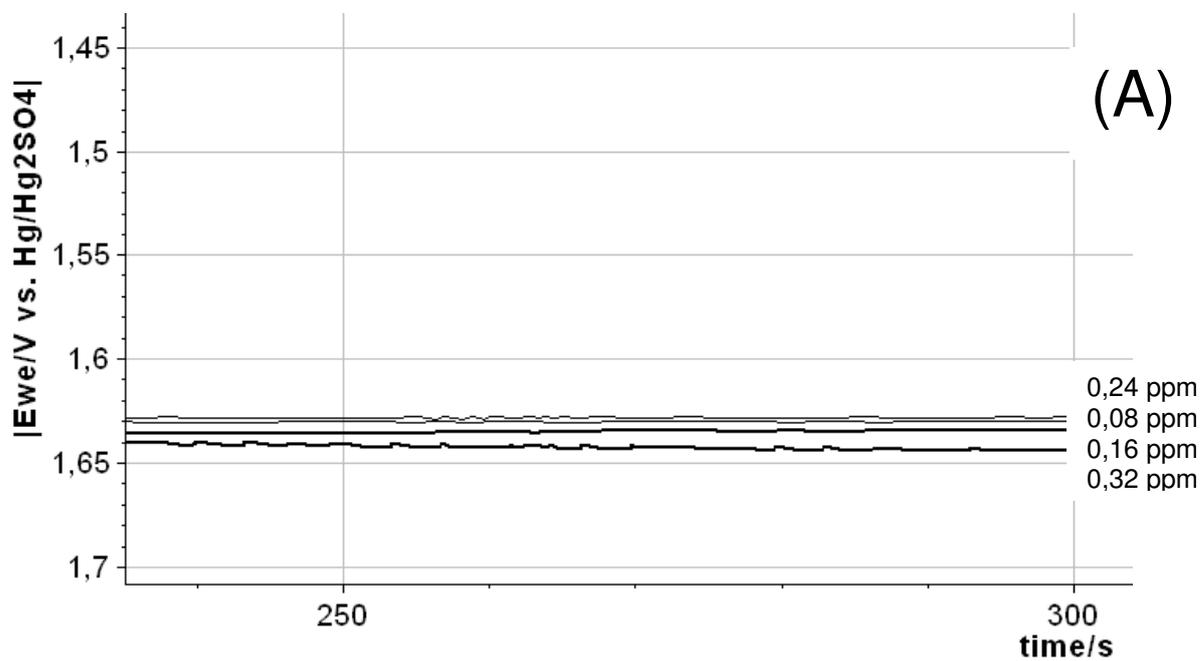
Apêndice 2.4 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H_2SO_4 dopada com cromo



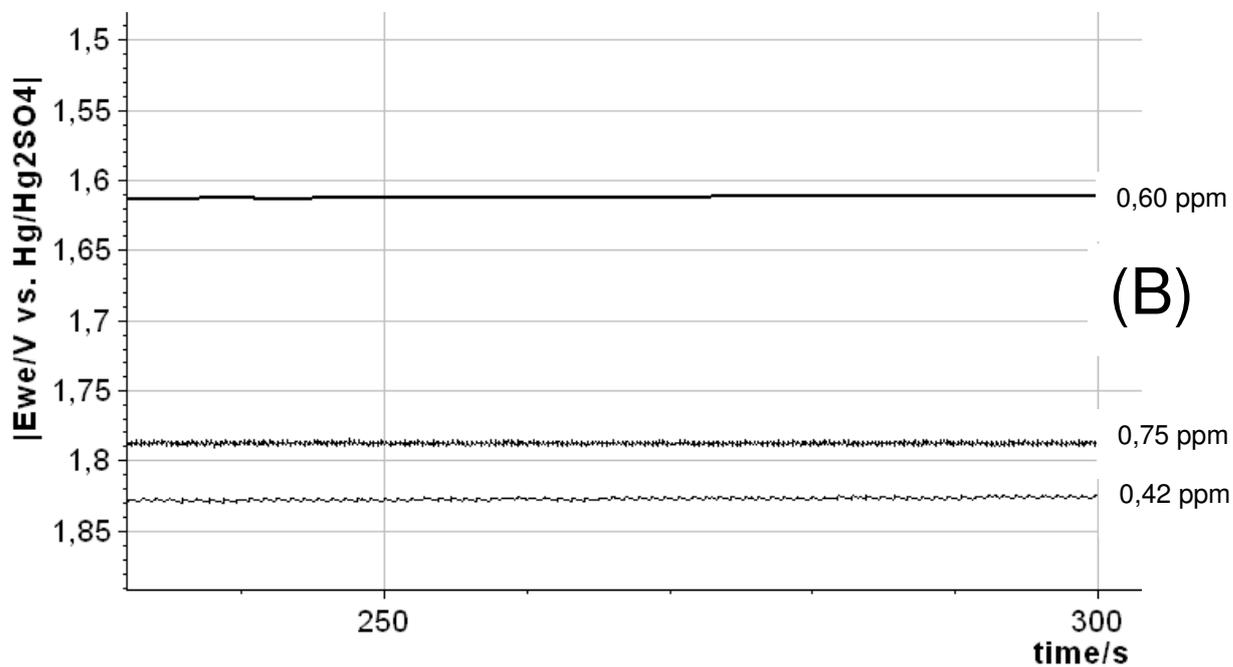
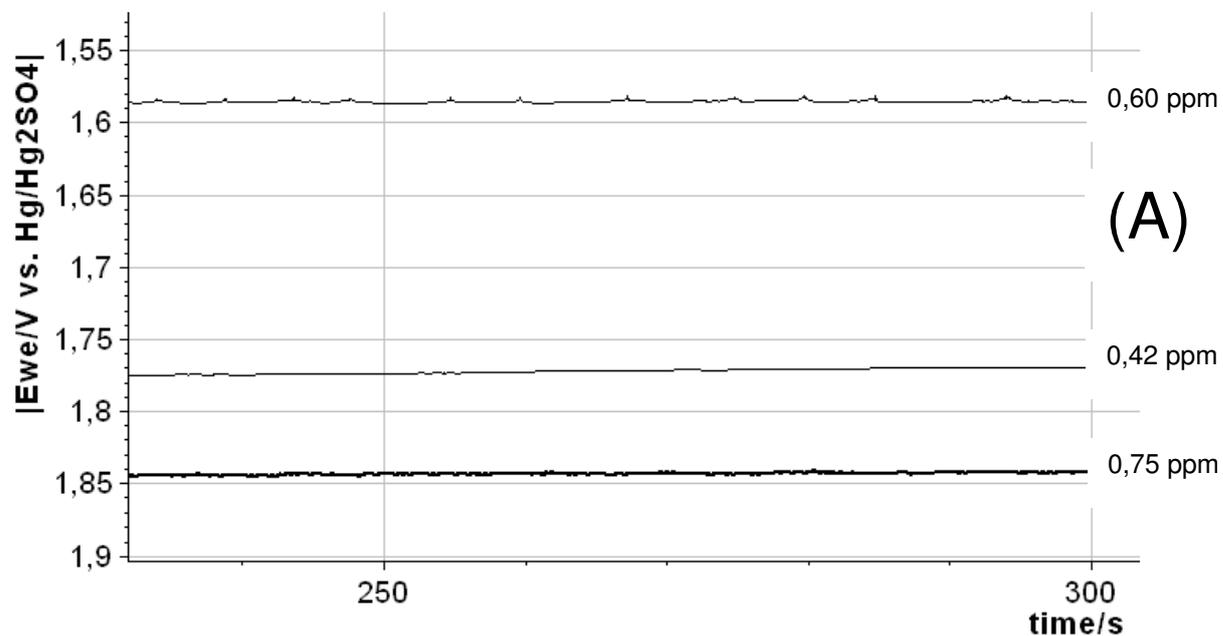
Apêndice 2.5 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H_2SO_4 dopada com antimônio



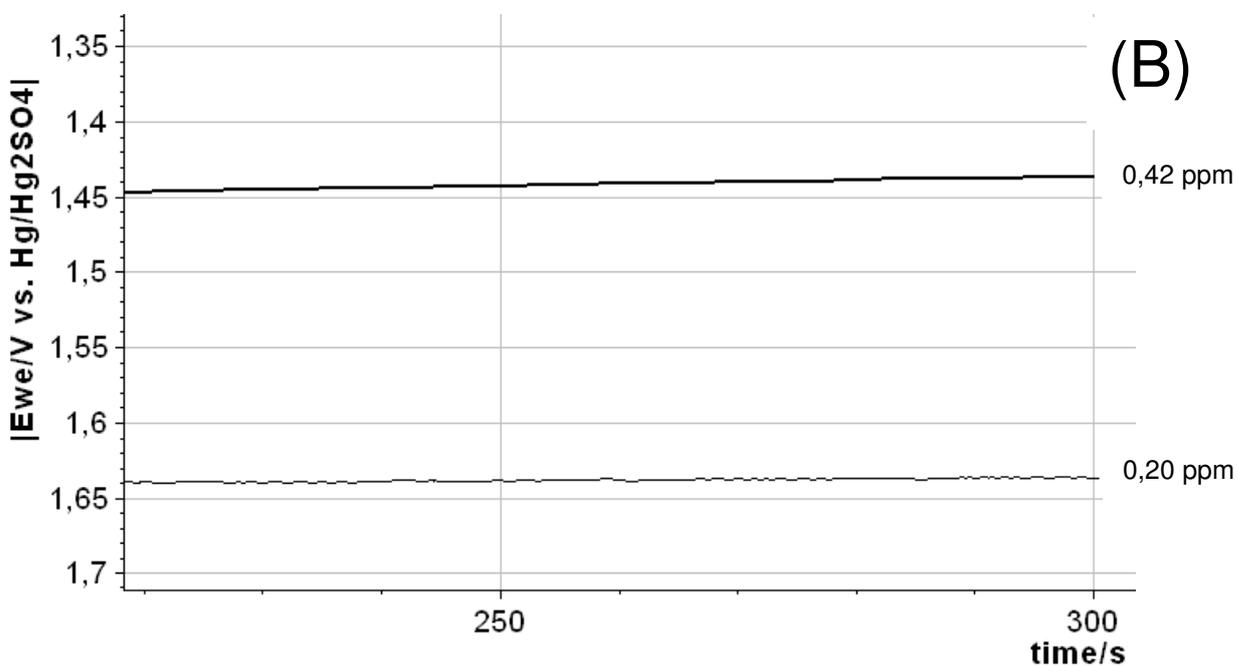
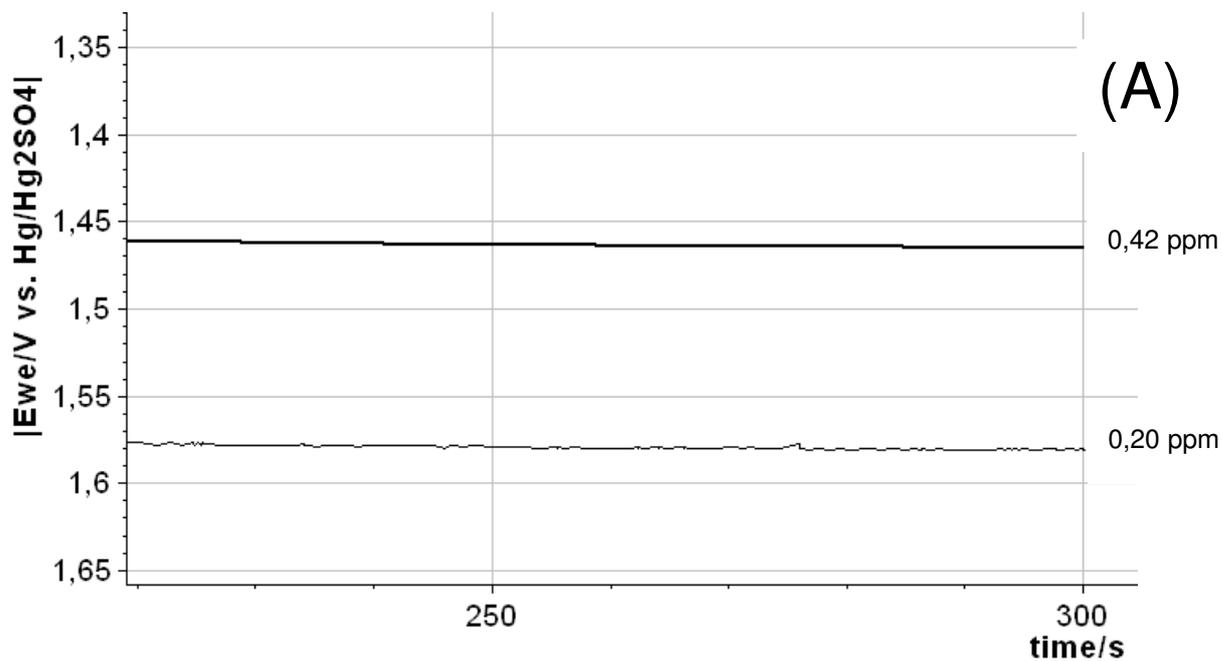
Apêndice 2.6 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H_2SO_4 dopada com prata



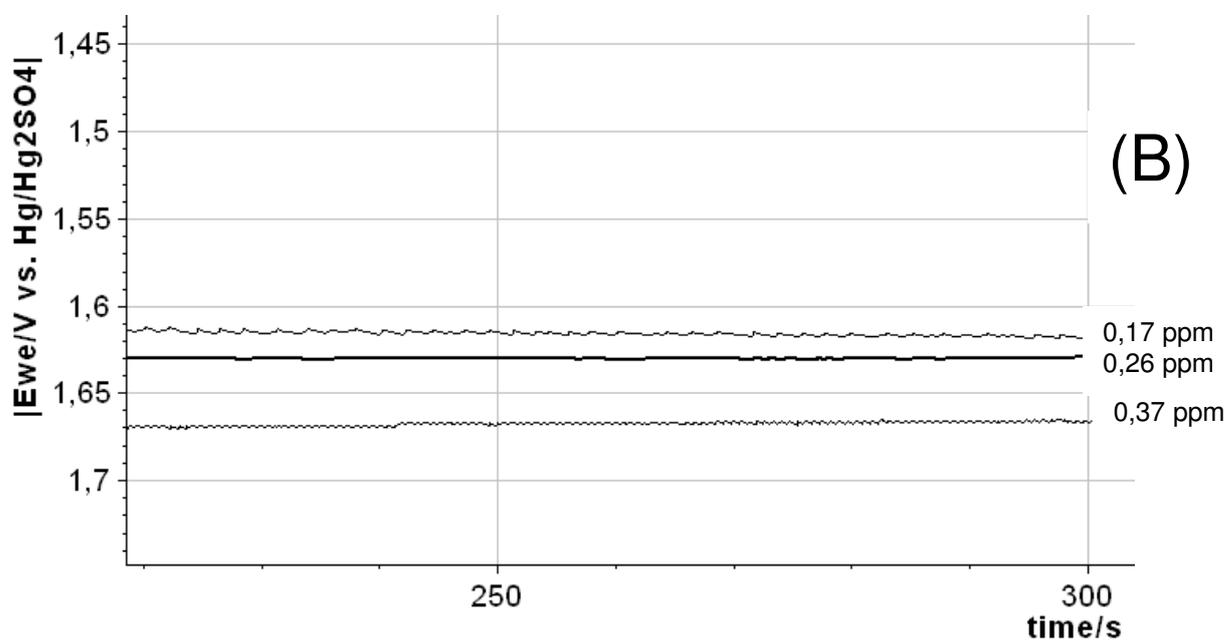
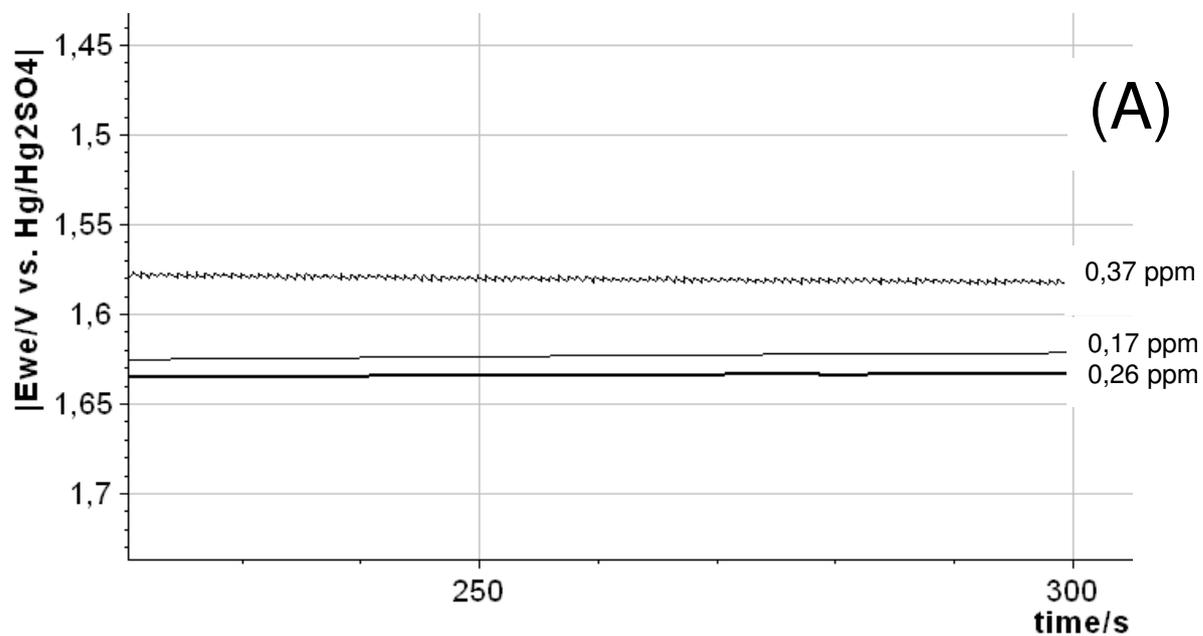
Apêndice 2.7 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H_2SO_4 dopada com arsênio



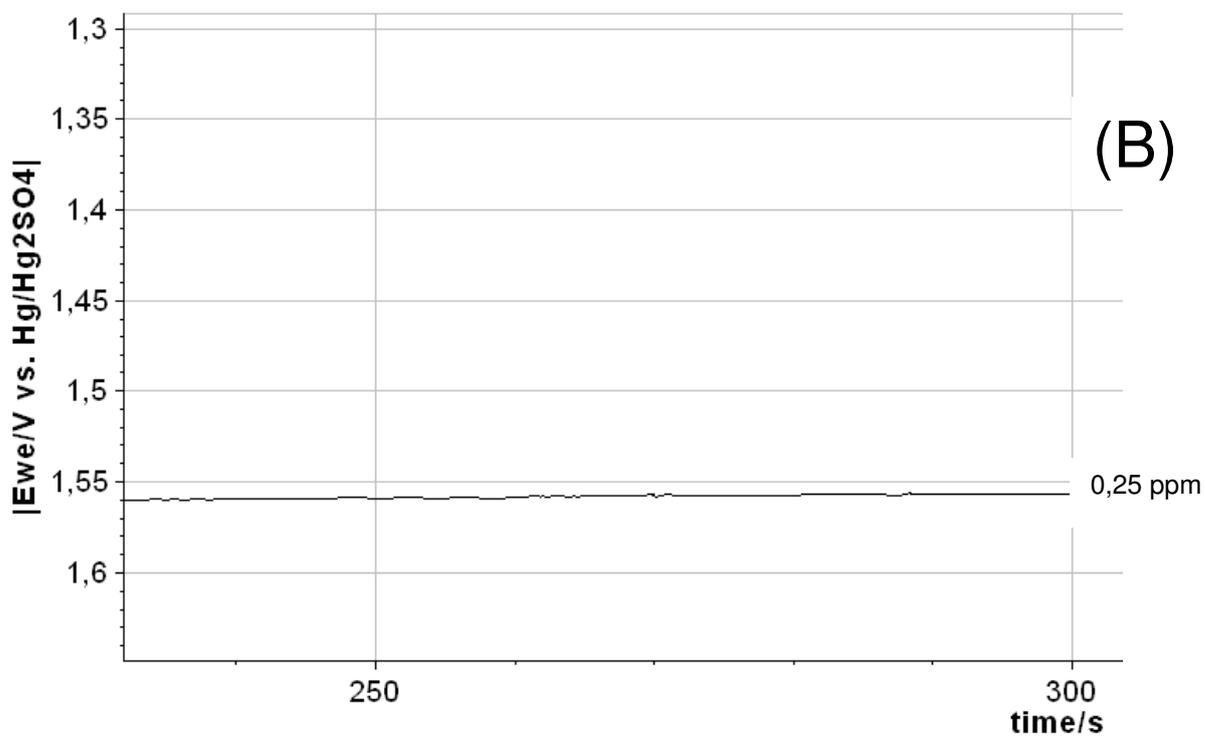
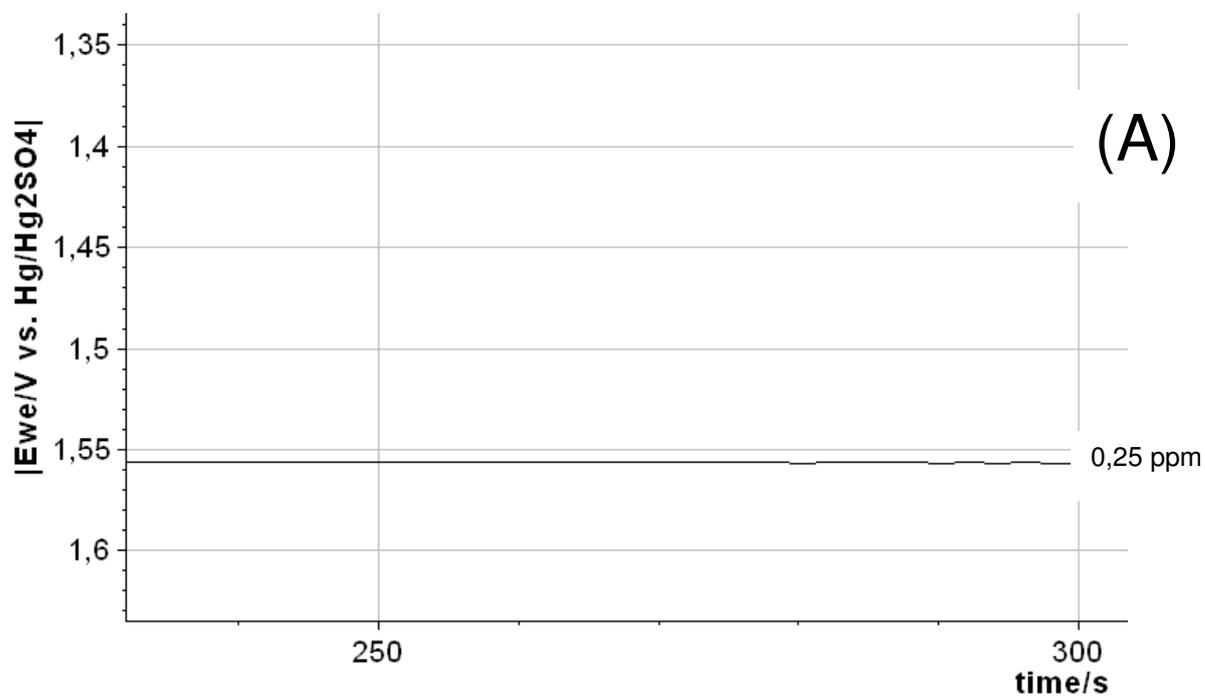
Apêndice 2.8 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H_2SO_4 dopada com bismuto



Apêndice 2.9 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H_2SO_4 dopada com manganês

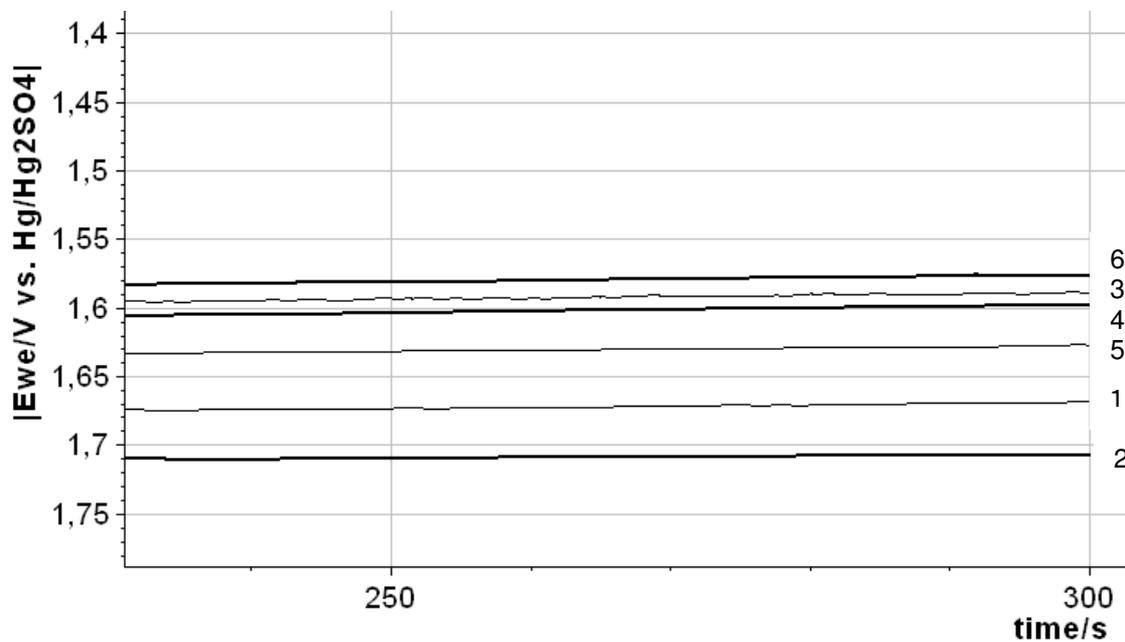


Apêndice 2.10 – Cronopotenciometria para solução 4,75 M (A) e 1,59 M (B) H_2SO_4 dopada com manganês

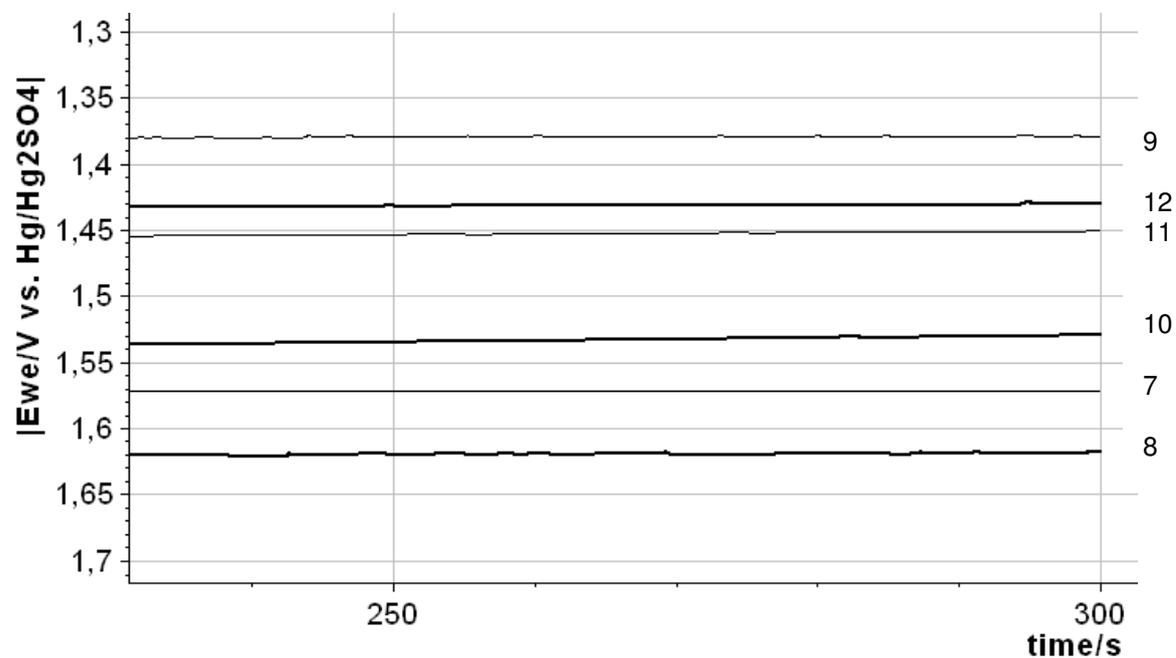


APÊNDICE 03

Apêndice 3.1. – Cronopotenciometria para estudo sinérgico das soluções 1,2,3,4,5,6.



Apêndice 3.2. – Cronopotenciometria para estudo sinérgico das soluções 7,8,9,10,11,12.



Apêndice 3.3. – Cronopotenciometria para estudo sinérgico das soluções 13,14,15,16, 17,18.

