



PILHAS: DISPOSITIVOS COTIDIANOS DE OBTENÇÃO DE ENERGIA

PILHAS: DISPOSITIVOS COTIDIANOS DE OBTENÇÃO DE ENERGIA

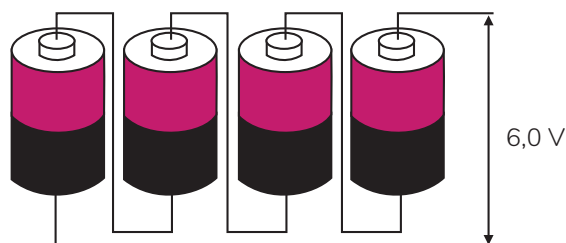
No capítulo anterior desta apostila, introduziu-se sobre quais fenômenos reacionais ocorrem em uma pilha, onde a energia **química** é transformada em **energia** elétrica de modo espontâneo. Agora é hora de vermos como as pilhas e baterias estão presente em nossos dia a dia.

Pilhas e Baterias

Todo sistema eletroquímico que estudamos até agora é considerado como sendo **pilha**, pois de acordo com sua definição temos apenas um cátodo e um ânodo (dois eletrodos) e um eletrólito. Em situações onde já uma associação de no mínimo duas ou mais pilhas ligadas entre si, seja em série ou em paralelo, passamos para uma definição de **bateria**.

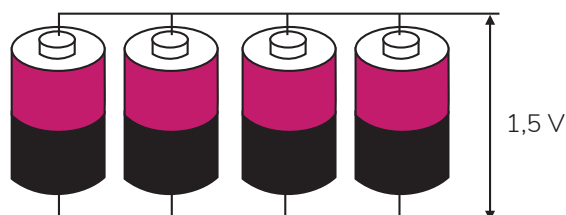
Bateria de pilhas ligadas em série

Nesse tipo de associação, o valor de ddp obtido sempre será maior que o da pilha unitária. Por exemplo, no caso de quatro pilhas de 1,5V associadas, a ddp final do arranjo será de 6,0V (4 vezes maior quando comparado com a pilha).



Bateria de pilhas ligadas em paralelo

Considerando associação em paralelo, a ddp permanece **constante**, porém a corrente elétrica é maior. Para 4 pilhas ligadas em paralelo a corrente é 4 vezes maior em relação a pilha.





Sistemas eletroquímicos primários e secundários

A diferença entre os sistemas eletroquímicos reside em ser **recarregável** ou não. Para isso subdividimos em primários e secundários.

Sistema eletroquímico primário

As reações químicas que constituem o sistema são **irreversíveis**, ou seja, após elas se completarem o sistema para de funcionar. Por esse motivo não são recarregáveis.

Sistema eletroquímico secundário

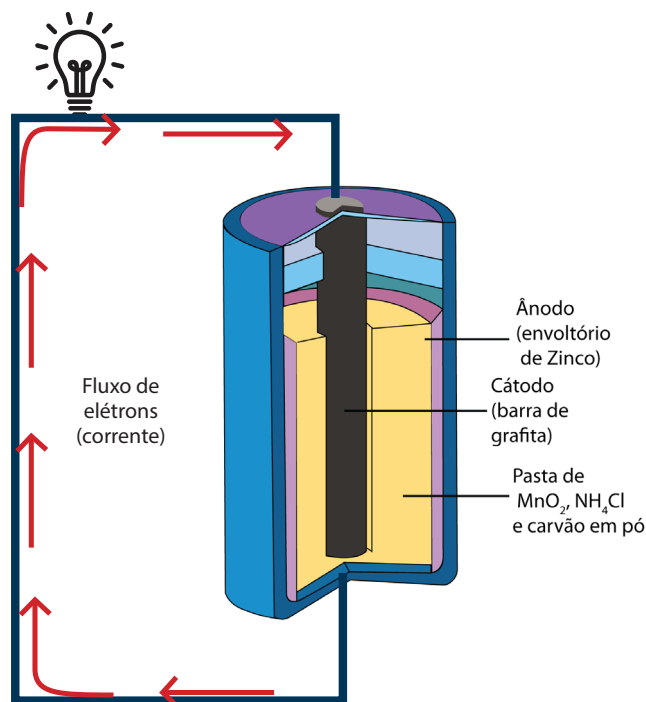
Com o fornecimento de corrente elétrica é possível **reverter** as reações de oxirredução envolvidas no processo, caracterizando a **recarga** do sistema. Feito isso, a transformação de energia química em elétrica é reestabelecida de forma **espontânea**. Sistemas desse tipo são classificados como **recarregáveis**.

PRINCIPAIS BATERIAS PRIMÁRIAS COMERCIALIZADAS

Pilha seca ácida ou Pilha de Leclanché

São as pilhas mais utilizadas no cotidiano, a qual foi patenteada em 1866 pelo francês Georges Leclanché. Seu invento ganhou proporções imensuráveis devido a grande utilização nos sistemas de telégrafo, sinalização e campainhas da época. Sua grande contribuição reside no fato de mesma fornecer uma corrente elétrica satisfatória para a época.

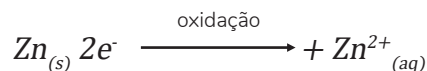
A pilha seca ácida também é chamada de pilha de **zinco/dióxido de manganês** devido a essas serem as espécies envolvidas nas reações de oxirredução.





Ânodo – polo negativo – onde ocorre a oxidação

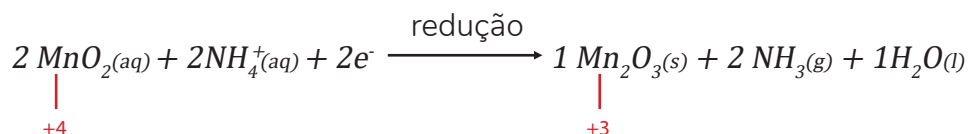
Refere-se ao envoltório de zinco, o qual apresenta pequenas quantidades de chumbo (Pb) e (Cd). Ocorrem várias reações em paralelo, porém aquela que recebe o maior destaque é a **oxidação da placa de zinco**, como mostra a seguinte reação :



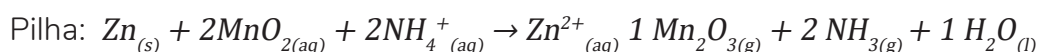
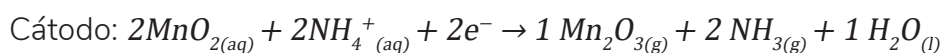
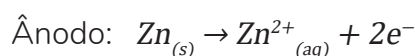
O ânodo é separado do cátodo por um papel poroso.

Cátodo – pólo positivo – onde ocorre a redução

O cátodo é um bastão de grafite rodeado por uma mistura de dióxido de manganês (MnO_2) e de dois eletrólitos, que são cloreto de amônio ($\text{NH}_4\text{Cl}_{(aq)}$) e cloreto de zinco ($\text{ZnCl}_{2(aq)}$). O zinco cede elétrons, os quais são conduzidos até a solução que contém o MnO_2 através do bastão de grafite. A reação de redução que ocorre é a seguinte:



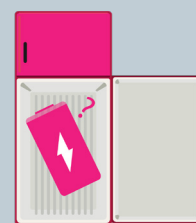
Somando-se as duas semirreações, de redução e oxidação, temos a reação global:



O potencial fornecido pela célula é de aproximadamente 1,5 V.

Pilha na geladeira, volta mesmo a funcionar?

De acordo com a reação global da pilha seca ácida, nos produtos temos a formação de amônia $\text{NH}_{3(g)}$. Esse gás fica envolto do bastão de grafite dificultando a condução dos elétrons para que o manganês sofra redução e assim o funcionamento da pilha é interrompido. É exatamente nesse momento que a temperatura entra em ação, pois a amônia tem maior solubilidade em baixas temperaturas, fazendo com que a grafita consiga conduzir os elétrons até o eletrólito contendo dióxido de manganês para que ocorra a redução.

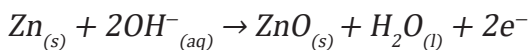




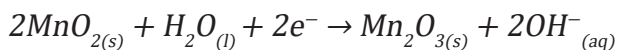
Pilha seca alcalina

Um pouco além dos estudos da pilha seca ácida, iniciou o desenvolvimento de uma pilha muito parecida denominada por **pilha seca alcalina**. A mesma difere-se muito pouco em relação a de Leclanché, sendo as principais mudanças no eletrólito, uma vez que a solução conta com substâncias de caráter **básico** (solução aquosa de hidróxido de potássio ($KOH_{(aq)}$) e óxido de zinco ($ZnO_{(aq)}$). Essa mudança no eletrólito torna a pilha alcalina cerca de cinco vezes mais duradoura que as pilhas ácidas. Isso ocorre pois o KOH é um eletrólito forte, e transporta energia de modo mais rápido e eficaz que o NH_4Cl , e isso proporciona maior vida útil à pilha.

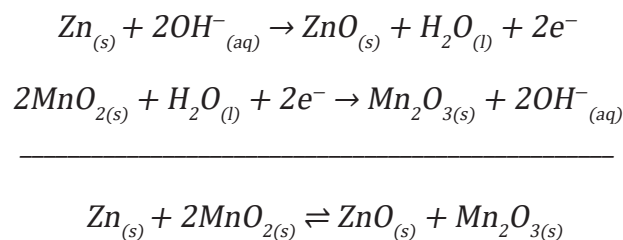
Ânodo – polo negativo – onde ocorre a oxidação



Cátodo - polo positivo – onde ocorre a redução



Para a reação global temos que:



O potencial fornecido pela célula é de aproximadamente 1,5 V.

Por que as pilhas vazam?

Muito provavelmente você já se deparou com o vazamento de uma pilha seca, certo? O motivo está no fato das reações paralelas que ocorrem no sistema eletroquímico. Essas reações paralelas, que ocorrem tanto nas pilhas ácidas quanto nas alcalinas, podem levar à formação de um gás inflamável: o hidrogênio ($H_{2(g)}$).



O gás presente no sistema ocasiona um aumento de pressão na pilha, levando a um possível vazamento. Sais de índio e o bismuto podem ser adicionados para minimizar as reações paralelas.

E lembre-se, as condições em que as pilhas são armazenadas estão diretamente relacionadas com isso tudo! Evite sempre guardá-las em locais onde há excesso de calor, pois isso ocasiona em uma expansão dos componentes gasosos da pilha.



PRINCIPAIS BATERIAS SECUNDÁRIAS COMERCIALIZADAS

Baterias de chumbo/ácido: a bateria dos automóveis

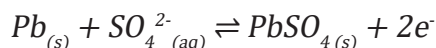
Esse tipo de bateria apresenta a característica pouco usual de envolver em ambos os eletrodos o mesmo elemento químico, o **chumbo**. É uma das baterias mais conhecidas e comuns no cotidiano, pois é usada, principalmente, em automóveis. Sua principal função é fornecer uma corrente elétrica muito grande por um curto período de tempo, de modo que acione a partida do carro e outros sistemas eletroquímicos que sejam necessários (rádio, faróis, sinaleiros entre outros).



É classificada como uma bateria, pois apresenta 6 células pilhas ligadas em série, sendo cada fornecendo 2V, resultando em uma bateria comum uma ddp total de 12 V. As principais reações químicas que ocorrem são:

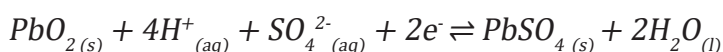
Ânodo- polo negativo – onde ocorre a oxidação

Ocorre a oxidação do chumbo metálico em cátion chumbo II

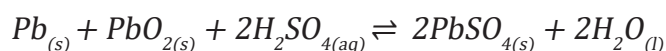
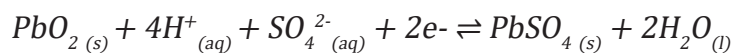
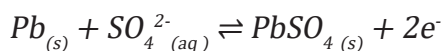


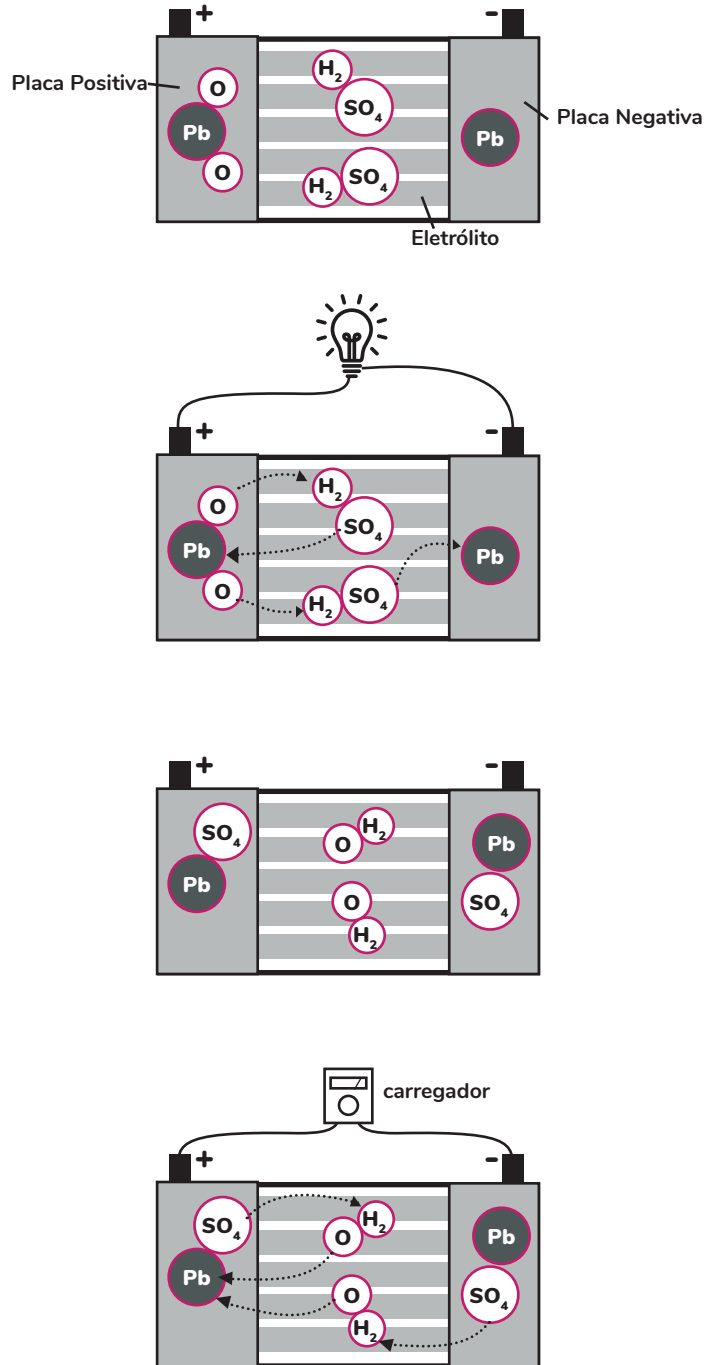
Cátodo – polo positivo – onde ocorre a redução

A redução é verificada pelo nox do cátion chumbo ir de +4 para +2



Para a reação global temos que:





Realização de um ciclo de descarga de uma bateria automotiva

De acordo com a reação global, observa-se que o **ácido sulfúrico** está sendo **consumido** ao longo da vida útil da bateria. Pode parecer estranho, mas essa informação é muito importante para verificar se o sistema eletroquímico está carregado ou não.

Como assim?

À medida que a bateria chumbo/ácido é descarregada, o ácido sulfúrico é consumido e água é produzida. A **densidade** do eletrólito quando o sistema está carregado fica em torno de $1,30 \text{ g/cm}^3$, devido um maior teor de H_2SO_4 . Conforme água é produzida e a

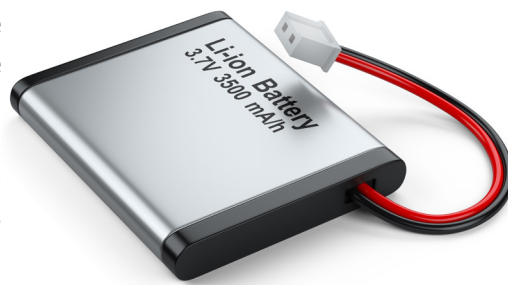


concentração de ácido no eletrólito diminui, a densidade do eletrólito também diminui. Quando a densidade está abaixo de $1,20 \text{ g/cm}^3$, significa que a bateria encontra-se descarregada, sendo necessário fornecer energia para inverter as reações químicas

BATERIA DE ÍONS LÍTIO

O nome dessa bateria está exatamente relacionado com o seu funcionamento ser a base de **íons lítio (Li^+)**.

Esse tipo de bateria é largamente utilizada por em equipamentos eletrônicos, sendo uma das suas vantagens sua portabilidade, pois apresentam uma grande densidade de energia.



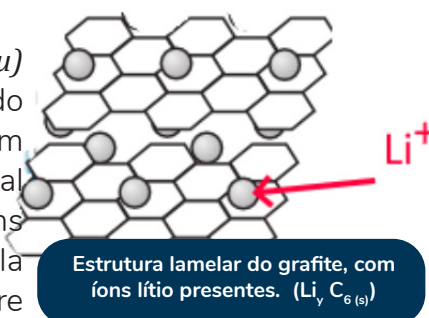
Parando para observar os dispositivos eletroquímicos que nos cercam, vemos que a grande maioria deles são classificados como **secundários**, isto é, são recarregáveis. As baterias de íon lítio são classificadas desta maneira! Vamos agora analisar mais as reações química envolvidas neste dispositivo.

Processo de Descarga – Funcionamento do dispositivo eletrônico:

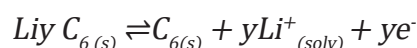
O sistema eletroquímico opera com o **lítio em seu estado oxidado**, isto é, na forma de íons representado por Li^+ . Para cada polo temos que:

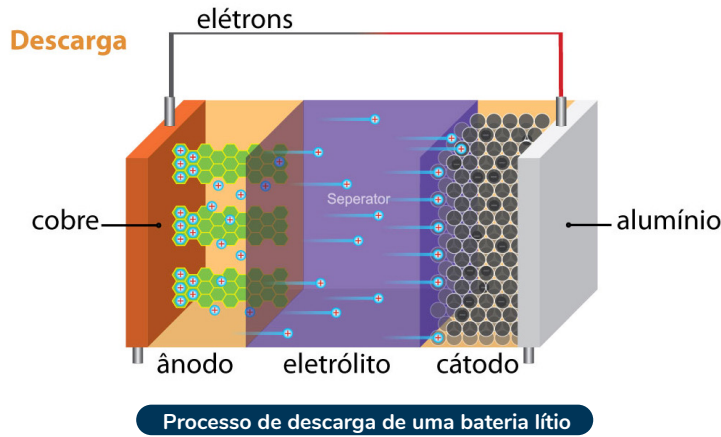
Ânodo – polo negativo – Oxidação:

No eletrodo temos uma chapa de metal de Cobre (Cu) para conduzir a corrente elétrica. O ânodo é formado por compostos de estrutura aberta, que permitem a entrada e saída de íons lítio. O grafite é o material mais empregado, pois o mesmo é capaz de liberar íons lítio presentes em sua estrutura lamelar sem alterá-la significativamente. A liberação de elétrons que ocorre



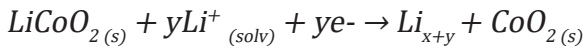
no ânodo é devido à oxidação do carbono, e a liberação do íon lítio da estrutura faz com que eles migrem em direção ao cátodo. Essa migração de íons lítio mantém a neutralidade em termos de carga no eletrodo. Na semirreação de oxidação temos que:



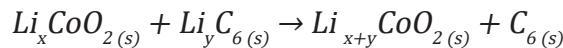
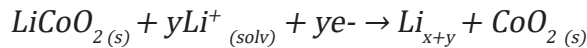
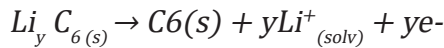


Cátodo – polo positivo – Redução:

Composto por Alumínio metálico (Al) com a finalidade de **coletar** a corrente elétrica e também por um óxido de estrutura também lamelar, de forma a **reter os íons lítio** que estão migrando para o eletrodo. A composição do óxido geralmente é $LiMnO_2$, $LiNiO_2$ e $LiCoO_2$ (conhecido por oxido de manganês, Níquel e Cobalto, respectivamente) sendo o $LiCoO_2$, mais utilizado. Na semirreação de redução temos que:

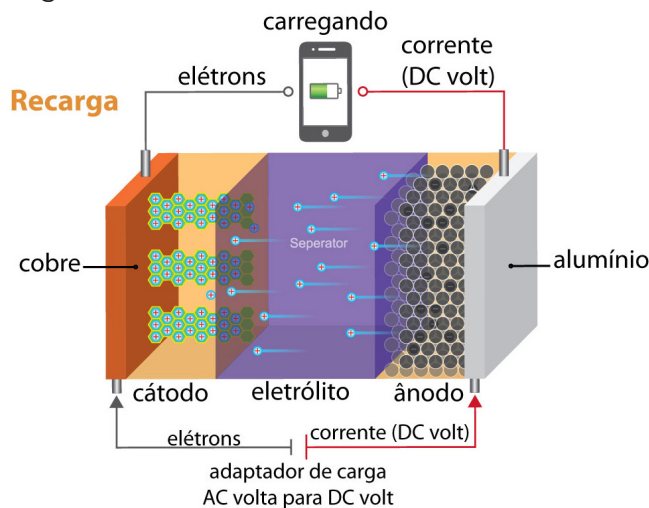


Na **reação global** temos que:



A força eletromotriz para o sistema varia em torno de 3,0V a 3,5V

No **processo de recarga** o fluxo da corrente elétrica se apresenta no sentido **inverso** quando comparado com o processo de descarga. Os polos se invertem, e as reações que ocorrem são as seguintes:





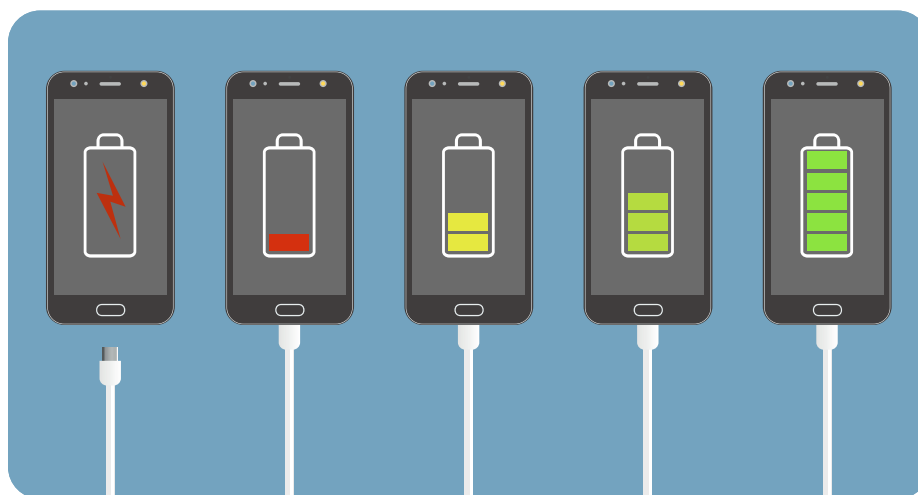
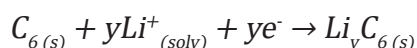
Ânodo- polo positivo – Oxidação

No processo de recarga, o eletrodo de metal de Alumínio(Al) juntamente com os óxidos formam as semirreações de oxidação. A mesma é descrita no sentido oposto do processo de descarga:



Cátodo –polo negativo – Redução

Da mesma forma, temos que centrar na semirreção no sentido oposto quando se recarrega a bateria:



Após o processo de recarga, a bateria está pronta para ser utilizada novamente!

ANOTAÇÕES
