

Pilhas e Baterias

Funcionamento e Impacto Ambiental

Nerilso Bocchi, Luiz Carlos Ferracin e Sonia Regina Biaggio

Este artigo define o que são pilhas e baterias, apresentando o funcionamento das que mais freqüentemente aparecem no dia-a-dia dos brasileiros. Além disso, considerando que algumas dessas pilhas e baterias têm componentes tóxicos, discute o que fazer com pilhas usadas para evitar problemas ambientais.

► pilhas, sistemas eletroquímicos, baterias primárias, baterias secundárias ◀

Nesta última década assistiu-se a uma proliferação enorme de aparelhos eletroeletrônicos portáteis, tais como: brinquedos, jogos, relógios, lanternas, ferramentas elétricas, agendas eletrônicas, "walk-talks", barbeadores, câmaras fotográficas, filmadoras, telefones celulares, computadores, aparelhos de som, instrumentos de medição e aferição, equipamentos médicos etc. Ao mesmo tempo, aumentou muito a demanda por pilhas e baterias cada vez menores, mais leves e de melhor desempenho. Conseqüentemente, existe atualmente no mercado uma grande variedade de pilhas e baterias a fim de atender às inúmeras exigências. A compreensão dos princípios de funcionamento dessa grande variedade de pilhas e baterias é uma tarefa árdua e requer, muitas vezes, um conhecimento profundo e multidisciplinar, já que vários destes sistemas eletroquímicos empregam tecnologia avançada. Apesar disto, pretende-se abordar pri-

meiramente aqui, da forma mais simplificada possível, o funcionamento das pilhas e baterias que mais freqüentemente aparecem no nosso dia-a-dia.

Por outro lado, dado que algumas das pilhas e baterias disponíveis no mercado usam materiais tóxicos, muitos países, inclusive o Brasil, têm se preocupado com os riscos à saúde humana e ao meio ambiente que estes sistemas eletroquímicos apresentam. Neste sentido, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA publicou no Diário Oficial da União de 22 de julho de 1999 a Resolução nº 257, disciplinando o descarte e o gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias usadas, no que tange à coleta, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final. Tendo em conta o exposto acima, também será mencionado aqui, para cada uma das pilhas e baterias abordadas, o risco que representam aos seus consumidores e ao meio ambiente.

No dia-a-dia usamos os termos pilha e bateria indistintamente.

Pilha é um dispositivo constituído unicamente de dois eletrodos e um eletrólito, arranjados de maneira a produzir energia elétrica.

Bateria é um conjunto de pilhas agrupadas em série ou paralelo, dependendo da exigência por maior potencial ou corrente

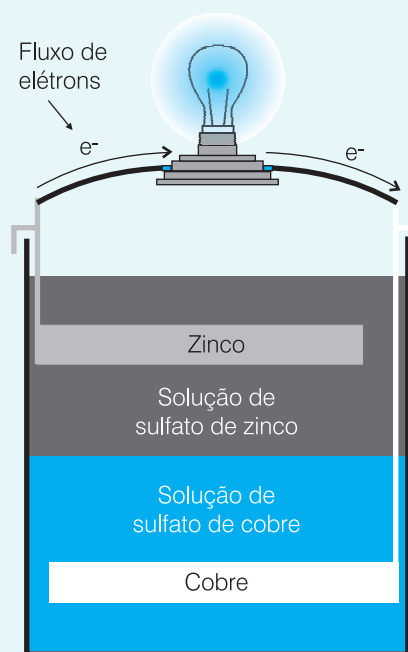
Nomenclatura e classificação dos sistemas eletroquímicos

Há uma certa confusão na terminologia usada para se referir aos sistemas eletroquímicos. Em princípio, o termo *pilha* deveria ser empregado para se referir a um dispositivo constituído unicamente de dois eletrodos e um eletrólito, arranjados de maneira a produzir energia elétrica. O eletrólito pode ser líquido, sólido ou pastoso, mas deve ser, sempre, um condutor iônico. Quando os eletrodos são conectados a um aparelho elétrico uma corrente flui pelo circuito (vide pilha de Daniell no Quadro 1), pois o material de um dos eletrodos oxida-se espontaneamente liberando elétrons (ânodo ou eletrodo negativo), enquanto o material do outro eletrodo reduz-se usando esses elétrons (cátodo ou eletrodo positivo). O termo *bateria* deveria ser usado para se referir a um conjunto de pilhas agrupadas em série ou paralelo, dependendo da exigência por maior potencial ou corrente, respectivamente, conforme ilustrado no Quadro 2. Entretanto, no dia-a-dia, os termos *pilha* e *bateria* têm sido usados indistintamente para descrever sistemas eletroquímicos fechados que armazenam energia. O termo *acumulador elétrico* também aparece muitas vezes, mas é empregado, quase sempre, como sinônimo de bateria. A convenção mais usada para re-

A seção "Química e sociedade" apresenta artigos que focalizam diferentes inter-relações entre ciência e sociedade, procurando analisar o potencial e as limitações da ciência na tentativa de compreender e solucionar problemas sociais.

Quadro 1: Pilha de Daniell

Consiste em um anodo de zinco metálico, um catodo de cobre metálico e um eletrólito formado por sulfato de zinco e sulfato de cobre. A maneira mais simples de se fazer uma pilha de Daniell é colocar uma tira de cobre no fundo de um frasco de vidro conforme mostra a ilustração acima. Uma solução de sulfato de cobre é despejada no frasco em quantidade suficiente para cobrir completamente a tira de cobre. Em seguida, uma tira de zinco é colocada logo acima da solução anterior conforme ilustrado e, então, a solução de sulfato de zinco é cuidadosamente adicionada no frasco. A densidade menor da solução de sulfato de zinco garante sua permanência, por pelo menos algum tempo, sobre a solução de sulfato de cobre. Essa pilha de Daniell só apresenta resultados satisfatórios para acionar equipamentos que exigem baixas correntes elétricas como, por exemplo, lâmpadas de farolete de 1,5 V e relógios de pulso e parede.



presentar um sistema eletroquímico é aquela de escrever o anodo do lado esquerdo e o catodo do lado direito. Assim, quando se escreve bateria *sódio/enxofre* significa que o sódio e o enxofre são os reagentes ativos no anodo e catodo, respectivamente. Entretanto, alguns sistemas eletroquímicos não obedecem a esta regra geral quando citados; os casos mais comuns são os sistemas: *chumbo/óxido*

de chumbo, cádmio/óxido de níquel e zinco/dióxido de manganês, mais conhecidos como *chumbo/ácido, níquel/cádmio e Leclanché*, respectivamente. Além destes, outros sistemas eletroquímicos mais avançados e modernos também não seguem a regra mencionada.

Os sistemas eletroquímicos podem ser diferenciados uns dos outros, tendo em conta a maneira como funcionam. Assim, embora alguns sejam denominados de forma especial (vide Quadro 3), todos eles podem ser classificados como:

Baterias primárias

Distintas das demais por serem essencialmente não recarregáveis. Exemplos: *zinco/dióxido de manganês* (Leclanché), *zinco/dióxido de manganês (alcalina)*, *zinco/óxido de prata*, *lítio/dióxido de enxofre*, *lítio/dióxido de manganês* etc.

Baterias secundárias

Baterias recarregáveis que podem ser reutilizadas muitas vezes pelos usuários (centenas e até milhares de vezes para o caso de baterias especialmente projetadas). Como regra geral, um sistema eletroquímico é considerado secundário quando é capaz de suportar 300 ciclos completos de carga e descarga com 80% da sua capacidade. Exemplos: *cádmio/óxido de níquel* (níquel/cádmio), *chumbo/óxido de chumbo* (chumbo/ácido), *hidreto metálico/óxido de níquel*, *íons lítio* etc.

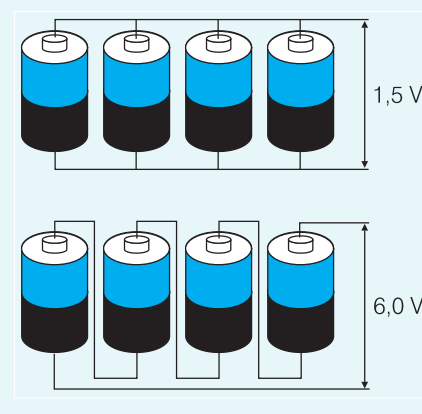
O princípio de funcionamento de algumas baterias primárias e secundárias frequentemente encontradas no mercado nacional, bem como o risco que representam aos consumidores e ao meio ambiente, está descrito a seguir.

Principais baterias primárias comercializadas

Dentre as inúmeras baterias primárias comercializadas, as que se destacam no mercado nacional são: *zinco/dióxido de manganês* (Leclanché), *zinco/dióxido de manganês (alcalina)* e *lítio/dióxido de manganês*. Todas são sempre produzidas hermeticamente fechadas em dimensões padronizadas

Quadro 2: Agrupamentos de pilhas ou baterias

A maioria dos aparelhos eletroeletrônicos que usam pilhas requer, quase sempre, mais de uma pilha. Um agrupamento de pilhas em série fornece maiores potenciais, enquanto que em paralelo, maiores correntes elétricas. Supondo-se pilhas de 1,5 V, um agrupamento contendo quatro dessas pilhas em paralelo (agrupamento superior) fornece um potencial de 1,5 V, mas a corrente elétrica é quatro vezes maior do que aquela gerada por uma única pilha. Já um agrupamento dessas mesmas pilhas em série (agrupamento inferior) fornece um potencial de 6,0 V e a mesma corrente elétrica que a de uma única pilha.



internacionalmente nas formas cilíndricas (tamanhos AA, AAA etc.), tipo botão e tipo moeda. Além dessas, a forma prismática também pode ser encontrada para aplicações especiais. A preferência pela forma cilíndrica ocorre pela maior facilidade de produção quando comparada com as demais formas.

Pilha de zinco/dióxido de manganês (Leclanché)

Inventada pelo químico francês George Leclanché em 1860, é a mais comum das baterias primárias. A pilha de zinco/dióxido de manganês usada hoje é muito parecida com a versão original. O eletrólito é uma pasta formada pela mistura de cloreto de amônio e cloreto de zinco. O anodo é de zinco metálico, usado, geralmente, na forma de chapa para confecção da caixa externa da pilha. O catodo é um bastão de grafite, geralmente cilíndrico, rodeado por uma mistura em pó de dióxi-

Quadro 3: Baterias primárias especiais

Baterias de reserva: um tipo especial de bateria primária que requer uma ativação imediatamente antes do seu uso. Nesta ativação, que pode ser mecânica ou pirotécnica (queima de termita), o eletrólito é injetado na câmara que contém os eletrodos da bateria. Exemplos: *magnésio ativado com água/cloreto de chumbo, magnésio ativado com água/cloreto de prata, magnésio ativado com amônia/dinitrobenzeno* etc.

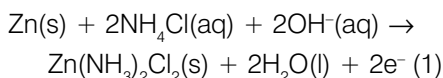
Baterias térmicas: outro tipo especial de bateria primária que se distingue da anterior por requerer ativação a altas temperaturas. Neste caso, o eletrólito, que está no estado sólido e inerte entre o anodo e o catodo, é fundido pelo calor gerado pela queima de material pirotécnico (termita), desencadeando as reações eletroquímicas. Exemplos: *cálcio/óxido tungstênico, cálcio/cromato de cálcio, lítio/sulfeto de ferro* etc. As baterias de reserva e térmicas são usadas principalmente em artefatos militares, aeroespaciais e operações emergenciais.

Células a combustível: uma outra variedade de bateria primária diferente de todas as anteriores porque apresenta a interessante característica de usar como reagente ativo no catodo o oxigênio do ar que a rodeia. Portanto, estas células devem permanecer abertas enquanto estiverem em operação. Células a combustível *metal/ar* são consideradas descarregadas quando seus anodos estiverem descarregados. Exemplos: *alumínio/ar, zinco/ar, metanol/ar e hidrogênio/oxigênio*.

Baterias avançadas: sistemas já desenvolvidos mas que ainda não são, na sua maioria, comercializados. Alguns são recarregáveis e usados somente em aplicações que exigem alta capacidade. Exemplos: *zinco/brometo, sódio/enxofre, baterias de estado sólido e sistemas poliméricos*.

do de manganês e grafite (vide Figura 1). A pilha de zinco/dióxido de manganês fornece um potencial de circuito aberto (medido com um voltímetro de alta impedância) no intervalo entre 1,55 V e 1,74 V, a temperatura ambiente.

As reações que ocorrem durante o processo de descarga das pilhas de zinco/dióxido de manganês são complexas e alguns detalhes ainda não foram completamente entendidos. O processo de descarga básico consiste na oxidação do zinco no anodo:



juntamente com a redução do Mn(IV) a Mn(III) no catodo:

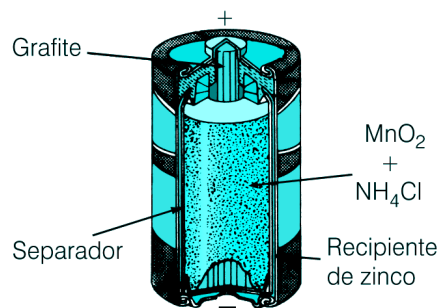
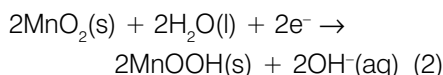
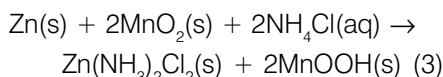


Figura 1: Pilha de zinco/dióxido de manganês (Leclanché).



resultando na seguinte reação global:



As pilhas de zinco/dióxido de manganês apresentam uma relação custo benefício interessante somente para aplicações que requerem valores baixos e médios de corrente elétrica. A utilização de dióxido de manganês de alta qualidade e a substituição do cloreto de amônio do eletrólito por cloreto de zinco melhoram muito o desempenho das pilhas zinco/dióxido de manganês mesmo em aplicações que exigem correntes elétricas maiores. O principal problema observado neste tipo de pilha são as reações paralelas, também chamadas de reações de prateleira. Essas reações ocorrem durante o armazenamento das pilhas (antes de serem usadas) e durante o período em que permanecem em repouso entre distintas descargas, podendo provocar vazamentos. Para minimizar a ocorrência de

As reações que ocorrem durante o processo de descarga das pilhas de zinco/dióxido de manganês são complexas e alguns detalhes ainda não foram completamente entendidos

tais reações, a grande maioria dos fabricantes adiciona pequenas quantidades de sais de mercúrio solúveis ao eletrólito da pilha; agentes tensoativos e quelantes, cromatos e dicromatos também são usados por alguns poucos fabricantes. Esses aditivos diminuem a taxa de corrosão do zinco metálico e, conseqüentemente, o desprendimento de gás hidrogênio no interior da pilha. Com isso, a pressão interna das pilhas é bastante reduzida, minimizando-se os vazamentos.

Outro fato muito importante com relação às pilhas de zinco/dióxido de manganês diz respeito ao material usado como anodo. Na grande maioria das pilhas comercializadas, esse eletrodo consiste de uma liga de zinco contendo pequenas quantidades de chumbo e cádmio, a fim de se obter propriedades mecânicas adequadas para se trabalhar com a liga. Com isso, as pilhas zinco/dióxido de manganês contêm, em suas composições mercúrio, chumbo e cádmio e podem representar sérios riscos ao meio ambiente. Pela Resolução nº 257 do CONAMA, a partir de janeiro de 2001 essas pilhas deverão ser fabricadas, importadas e comercializadas com no máximo 0,010% de mercúrio, 0,015% de cádmio e 0,200% de chumbo, informações estas que deverão estar presentes nas suas embalagens. As pilhas usadas que atenderem a esses limites

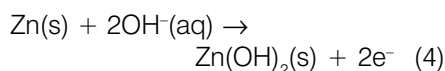
podirão ser dispostas, juntamente com os resíduos domiciliares, em aterros sanitários licenciados. Enquanto os fabricantes dessas pilhas não reduzirem os teores das substâncias tóxicas contidas nelas até os limites estabelecidos pela Resolução nº 257 do CONAMA, os estabelecimentos que comercializam essas pilhas ficam obrigados a aceitar dos usuários a devolução das unidades usadas.

Pilha de zinco/dióxido de manganês (alcalina)

Esse tipo de pilha é uma concepção modificada da pilha zinco/dióxido

de manganês. Utiliza-se dos mesmos eletrodos (anodo e catodo), porém o eletrólito é uma solução aquosa de hidróxido de potássio concentrada (~30% em massa) contendo uma dada quantidade de óxido de zinco; daí a denominação alcalina para essa pilha. Além disso, o seu recipiente externo é confeccionado em chapa de aço para garantir melhor vedação e prevenir, portanto, o risco de vazamento de eletrólito altamente cáustico. Com isso, o arranjo dos eletrodos e eletrólito na pilha alcalina é bem distinto daquele da Leclanché (vide Figura 2). A sua primeira versão data de 1882 e empregava o eletrólito na forma líquida. Somente a partir de 1949, elas passaram a ser produzidas comercialmente com o eletrólito na forma pastosa. A pilha de zinco/dióxido de manganês (alcalina) fornece um potencial de circuito aberto de 1,55 V, a temperatura ambiente.

A reação de descarga que ocorre no catodo da pilha alcalina é exatamente a mesma da Leclanché (eq. 2). Já a reação de descarga no anodo consiste na oxidação do zinco em meio básico, resultando primeiramente em íons zincato. Quando a solução de hidróxido de potássio é saturada em íons zincato, o produto da reação de oxidação do zinco passa a ser o hidróxido de zinco:



Dessa forma, a reação global resultante é:

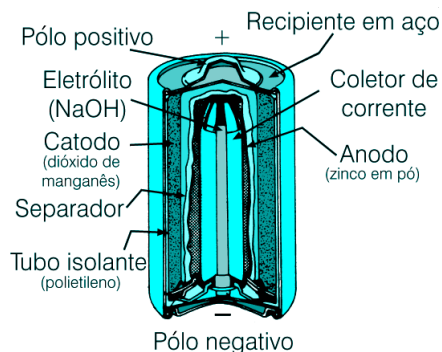
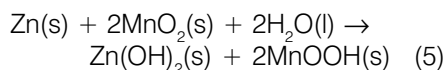


Figura 2: Pilha de zinco/dióxido de manganês (alcalina).

Dado que esta última reação é reversível, a pilha alcalina pode ser também produzida como pilha recarregável (bateria secundária). Para isso, são necessárias pequenas modificações no projeto de construção, porém seu desempenho é muito menor do que o das baterias secundárias tradicionais.

Por outro lado, o desempenho da pilha alcalina primária é bastante superior ao da pilha Leclanché. A capacidade de descarga (corrente elétrica gerada num dado tempo) é cerca de quatro vezes maior em aplicações que requerem altas correntes elétricas, em regime de descarga contínua. Ademais, as pilhas alcalinas não apresentam as reações paralelas ou de prateleira e os vazamentos observados nas pilhas de Leclanché. Por isso, podem ser armazenadas por longos períodos de tempo (cerca de 4 anos), mantendo mais do que 80% da sua capacidade inicial. Entretanto, o custo mais elevado das pilhas alcalinas tem reprimido o seu consumo no Brasil. Atualmente, o seu consumo gira em torno de 30%, enquanto que o das pilhas de Leclanché está em aproximadamente 70%.

Do ponto de vista ambiental, as pilhas alcalinas representam menor risco, já que não contêm metais tóxicos, como mercúrio, chumbo e cádmio. Devido a isso, há uma tendência mundial em se mudar para elas, já detectada em outros países como Estados Unidos, Alemanha e Argentina, onde ocupam cerca de 70% do mercado.

Pilha de lítio/dióxido de manganês

Essa e outras pilhas primárias que empregam lítio como anodo passaram a ser investigadas com o advento da exploração espacial (início da década de 1960). Isso ocorreu pela necessidade de pequenos sistemas eletroquímicos duráveis, confiáveis e capazes de armazenar grande quantidade de energia. Dessa forma, materiais contendo substâncias simples e/ou compostas de elementos químicos localizados do lado esquerdo superior e do lado direito superior da tabela periódica vieram a ser os mais estudados.

Do ponto de vista ambiental, as pilhas alcalinas representam menor risco que as de Leclanché, já que não contêm metais tóxicos, como mercúrio, chumbo e cádmio

Os metais lítio e sódio passaram a ser utilizados como catodos e substâncias compostas contendo flúor, cloro e oxigênio como anodos. Assim, centenas de sistemas foram propostos, mas poucos sobreviveram em função das

exigências práticas. Dentre esses, estão as baterias primárias que usam como anodo o lítio metálico e como catodo três grupos de compostos: (i) sólidos com baixa solubilidade no eletrólito

(cromato de prata - Ag_2CrO_4 , dióxido de manganês - MnO_2 , óxido de cobre - CuO , sulfeto de cobre - CuS etc.); (ii) produtos solúveis no eletrólito (dióxido de enxofre - SO_2) e; (iii) líquidos (cloreto de tionila - SOCl_2 , cloreto de sulfurila - SO_2Cl_2 e cloreto de fosforila - POCl_3).

Devido à alta reatividade do lítio metálico com água, todas as pilhas de lítio empregam eletrólitos não aquosos (sal de lítio dissolvido em solventes não aquosos) em recipientes hermeticamente selados. Os componentes destas pilhas podem ser configurados de maneira semelhante à das pilhas alcalinas, mas muitas vezes os eletrodos são confeccionados na forma de tiras enroladas, como é o caso das pilhas lítio/dióxido de manganês, muito usadas em câmaras fotográficas (vide Figura 3). O processo de descarga des-

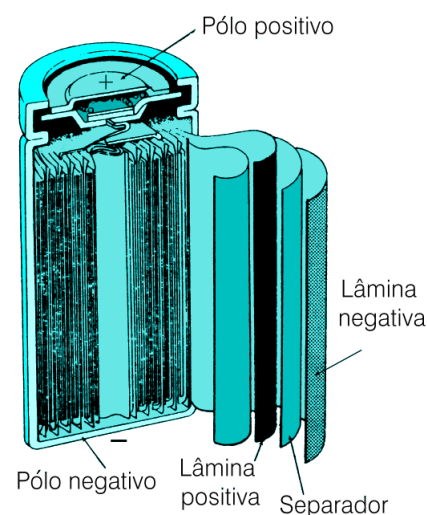


Figura 3: Pilha de lítio/dióxido de manganês.

tas pilhas consiste nas reações de oxidação do lítio metálico e de redução do óxido metálico, resultando na seguinte reação global simplificada:



Entretanto, quando o óxido é o dióxido de manganês, o processo de descarga ainda não está completamente entendido. A pilha de lítio/dióxido de manganês fornece um potencial de circuito aberto no intervalo de 3,0 V a 3,5 V, a temperatura ambiente. Não apresenta reações paralelas ou de prateleira e mostra excelente desempenho mesmo em aplicações que operam em temperaturas maiores que a ambiente.

Um maior uso das pilhas de lítio tem sido impedido não somente pelo seu alto custo, mas também pelos riscos associados com o lítio metálico. Pilhas vedadas de maneira imprópria podem expor o lítio à umidade do ar e provocar chamas no metal e no solvente não aquoso. Tais acidentes têm sido evitados com a produção de pilhas bem vedadas e com sua utilização apropriada.

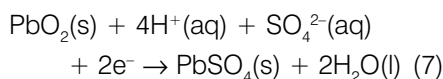
Principais baterias secundárias comercializadas

As baterias secundárias que dominam o mercado nacional são: *chumbo/óxido de chumbo* (chumbo/ácido), *cádmio/óxido de níquel* (níquel/cádmio), *hidreto metálico/óxido de níquel* e *íons lítio*. Diferentemente das baterias primárias, as baterias secundárias são usadas principalmente em aplicações que requerem alta potência (maiores correntes elétricas num menor tempo). As características específicas de algumas delas são descritas a seguir.

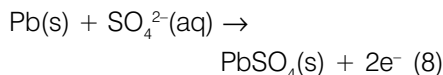
Bateria chumbo/óxido de chumbo (chumbo/ácido)

Sua história começou em 1859, quando o físico francês Raymond Gaston Planté construiu o primeiro sistema recarregável, formando a base para as baterias secundárias chumbo/ácido usadas até hoje. Essas baterias apresentam a característica pouco usual de envolver em ambos os eletrodos o mesmo elemento químico, o chumbo. No catodo, o dióxido de chumbo reage

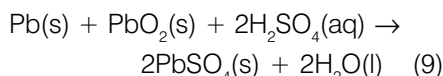
com ácido sulfúrico durante o processo de descarga, produzindo sulfato de chumbo e água:



No anodo, chumbo reage com íons sulfato formando sulfato de chumbo:



A reação global apresenta somente sulfato de chumbo e água como produtos:



À medida que a bateria chumbo/ácido é descarregada, o ácido sulfúrico é consumido e a água é produzida. Conseqüentemente, a composição do ácido sulfúrico no eletrólito e sua densidade variam desde 40% (m/m) e 1,30 g/cm³, no estado completamente carregado, até cerca de 16% (m/m) e 1,10 g/cm³, no estado descarregado. Dado que o potencial de circuito aberto depende da concentração de ácido sulfúrico no eletrólito e da temperatura, o valor deste potencial para um único par de eletrodos varia de 2,15 V, no estado carregado, até 1,98 V, no estado descarregado, a temperatura ambiente. A medida da densidade do eletrólito ao longo do processo de descarga da bateria é usada, portanto, para avaliar seu estado de carga. No processo de carga, o sulfato de chumbo é reconvertido a chumbo no anodo e a dióxido de chumbo no catodo.

Os principais tipos de baterias chumbo/ácido são as automotivas, industriais e seladas, com um predomínio marcante das primeiras. As automotivas são usadas em veículos em geral para alimentar os siste-

mas de partida, iluminação e ignição e consistem de seis conjuntos de eletrodos na forma de placas, contidos em vasos independentes. Um vaso pode conter, por exemplo, 6 anodos e 5 catodos arranjados de forma alternada, começando e terminando com um anodo. Estes onze eletrodos são conectados em paralelo e, portanto, cada vaso fornece um potencial de cerca de 2 V. Os seis vasos são então conectados em série e a bateria fornece um potencial de aproximadamente 12 V (vide Figura 4). As baterias industriais são utilizadas para tracionar motores de veículos elétricos e também em serviços que não podem ser interrompidos em caso de queda de energia elétrica (companhias telefônicas, hospitais etc.). Já as seladas, de menor tamanho, são usadas para alimentar computadores, luzes de emergência etc., em caso de queda de energia. As baterias automotivas e industriais requerem adição periódica de água no eletrólito. Isso ocorre porque, no processo de carga da bateria chumbo/ácido, parte da água é decomposta nos gases hidrogênio e oxigênio. As baterias automotivas de baixa manutenção, além de serem projetadas para consumir menos água, contêm um volume de eletrólito em excesso, calculado de maneira a compensar a perda de água ao longo de sua vida útil (2 a 5 anos).

Como visto, as baterias chumbo/ácido funcionam à base de chumbo, um metal pesado e tóxico e, portanto, representam sério risco ao meio am-

O primeiro sistema recarregável surgiu em 1859 como uma invenção do físico francês Raymond Gaston Planté, abrindo a base para as baterias secundárias chumbo/ácido usadas até hoje

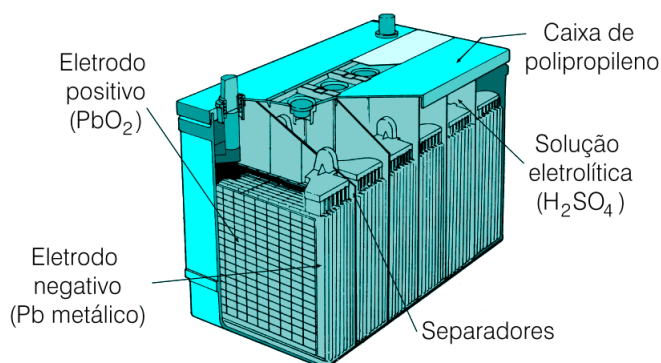
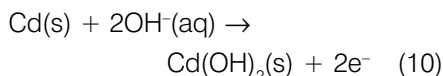


Figura 4: Bateria chumbo/óxido de chumbo (chumbo/ácido).

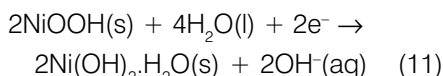
biente. Na realidade, a grande maioria das baterias exauridas já é recolhida pelos fabricantes nacionais para recuperar o chumbo nelas contido, uma vez que o Brasil não dispõe de minas deste metal e o seu preço é relativamente alto no mercado internacional. O maior problema está no método de recuperação usado pelas empresas, já que é, quase sempre, inadequado. O método mais usado ainda é o pirometalúrgico, em vez do eletrodrometalúrgico, o que termina contaminando a atmosfera com óxidos de enxofre (SO_x) e com chumbo particulado.

Bateria cádmio/óxido de níquel (níquel/cádmio)

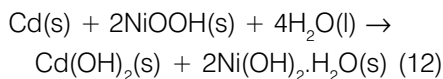
Foi primeiramente proposta pelo sueco Waldemar Jungner em 1899. Consiste de um anodo formado por uma liga de cádmio e ferro e um catodo de hidróxido(óxido) de níquel(III) imersos em uma solução aquosa de hidróxido de potássio com concentração entre 20% e 28% em massa. Durante o processo de descarga, o cádmio metálico é oxidado a hidróxido de cádmio no anodo:



e o hidróxido(óxido) de níquel(III) é reduzido a hidróxido de níquel(II) hidratado no catodo:



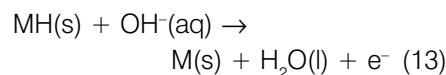
resultando na seguinte reação global:



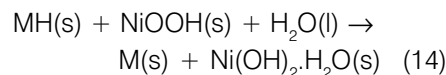
Um único par de eletrodos das baterias níquel/cádmio, que podem ser arranjados como os das baterias alcalina (Figura 2) ou chumbo/ácido (Figura 4), fornece um potencial de circuito aberto de aproximadamente 1,15 V, a temperatura ambiente. Essas baterias podem ser produzidas numa grande variedade de tamanhos, usando-se, em geral, chapa de aço inoxidável como material do recipiente externo. Da mesma forma que as baterias alcalinas, as baterias níquel/cádmio são, na

maioria dos casos, seladas para evitar vazamento de eletrólito cáustico; quando não são completamente seladas, dispõem de válvulas de segurança para descompressão.

As baterias níquel/cádmio caracterizam-se por apresentar correntes elétricas relativamente altas, potencial quase constante, capacidade de operar a baixas temperaturas e vida útil longa. Entretanto, o custo de sua produção é bem maior do que o das baterias chumbo/ácido. Pelo fato de empregarem cádmio em sua composição, essas baterias são consideradas as de maior impacto ambiental. Devido a isso e ao recente avanço tecnológico em armazenamento de hidrogênio, há uma tendência mundial em substituí-las pelas *baterias hidreto metálico/óxido de níquel*, cujas características operacionais são muito semelhantes às da níquel/cádmio. A principal diferença é que as baterias hidreto metálico/óxido de níquel usam como material ativo do anodo o hidrogênio absorvido na forma de hidreto metálico, em vez de cádmio. Com isso, a reação de descarga desse eletrodo é a oxidação do hidreto metálico, regenerando o metal, que na realidade é uma liga metálica:



Esta última equação, combinada com a eq. 10 dividida por dois, fornece a reação global de descarga da bateria hidreto metálico/óxido de níquel:



Um par de eletrodos fornece um potencial de circuito aberto de aproximadamente 1,20 V, a temperatura ambiente. Estas baterias apresentam desempenho superior ao das de níquel/cádmio, mas ainda são produzidas a um custo um pouco superior.

Bateria de íons lítio

Assim denominada, porque usa, em vez de lítio metálico, apenas íons lítio, presentes no eletrólito na forma de sais de lítio dissolvidos em solventes não aquosos. Durante o processo de descarga, os íons lítio migram desde o interior do material que compõe o anodo até dentro do material do catodo e os elétrons movem-se através do circuito externo, como ilustrado na Figura 5. Portanto, os materiais de eletrodos são formados geralmente por

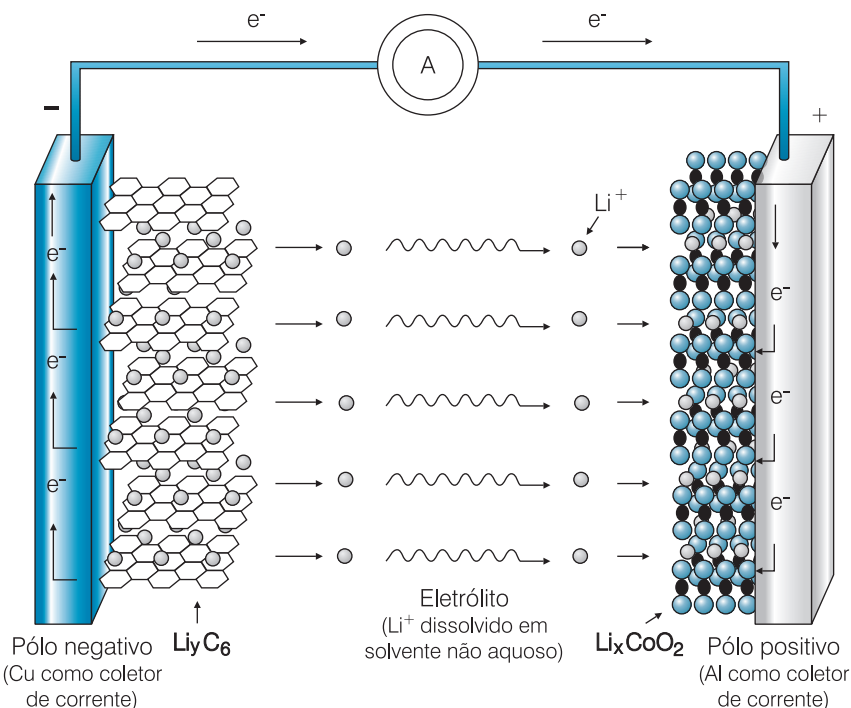
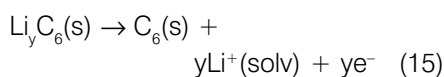
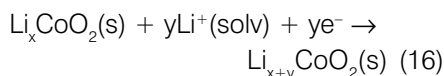


Figura 5: Ilustração esquemática dos processos eletroquímicos que ocorrem nas baterias de íons lítio.

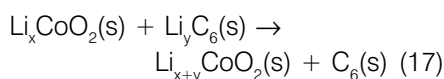
compostos de estrutura aberta (denominados compostos de intercalação), que permitem a entrada e saída de íons lítio. No anodo, o grafite é o material mais comumente usado porque, além de apresentar estrutura lamelar, é capaz de intercalar reversivelmente os íons lítio entre suas camadas de carbono sem alterar significativamente sua estrutura. O catodo contém, geralmente, um óxido de estrutura lamelar (LiCoO_2 , LiNiO_2 etc.) ou espinel (LiMnO_2), sendo o óxido de cobalto litiado o material mais freqüentemente usado pelos fabricantes de baterias de íons lítio. Dessa forma, durante a descarga da bateria a reação que ocorre no anodo é a oxidação do carbono e a conseqüente liberação de íons lítio a fim de manter a eletroneutralidade do material:



No catodo, o cobalto se reduz na estrutura do óxido, provocando a entrada de íons lítio em sua estrutura:



Conseqüentemente, a reação global de descarga é:



sendo que um par de eletrodos fornece um potencial de circuito aberto no intervalo de 3,0 V a 3,5 V, a temperatura ambiente. As principais características das baterias de íons lítio são bom desempenho e segurança aos usuários. Além disso, o fato de empregarem materiais de baixa densidade permite que sejam projetadas para terem menor massa, tamanho e custo.

Tanto as baterias hidreto metálico/óxido de níquel como as de íons lítio representam riscos ambientais muito menores do que as de níquel/cádmio. Apesar disso, uma estimativa

da Secretaria do Meio Ambiente mostra que, em 1999, das 5 milhões de baterias de telefones celulares existentes no Brasil, 80% ainda eram de níquel/cádmio e apenas 18% de hidreto metálico/óxido de níquel e 2% de íons lítio.

Considerações finais

Como visto acima, algumas das baterias primárias e secundárias comercializadas no país ainda podem conter em sua composição metais pesados altamente tóxicos, como mercúrio, cádmio ou chumbo, e representam, conseqüentemente, sérios riscos ao meio ambiente. Uma delas é a pilha zinco/dióxido de manganês, que pode conter uma ou mais dessas substâncias tóxicas com teores acima do limite estabelecido pela Resolução nº 257 do CONAMA, a saber: 0,010% de mercúrio, 0,015% de cádmio e 0,200% de chumbo. As outras duas são as baterias chumbo/ácido e níquel/cádmio, uma vez que os metais chumbo e cádmio são usados como eletrodos dessas respectivas baterias. Em conformidade com a Resolução citada acima, essas pilhas e baterias usadas jamais devem ser: a) lançadas *in natura* a céu aberto, tanto em áreas urbanas como rurais; b) queimadas a céu aberto ou em recipientes, instalações ou equipamentos não adequados; c) lançadas em corpos d'água, praias, manguezais, terrenos baldios, peças ou cacimbas, cavidades subterrâneas, em redes de drenagem de águas pluviais, esgotos, eletricidade ou telefone, mesmo que abandonadas, ou em áreas sujeitas à inundação. A destinação final mais apropriada para essas pilhas e baterias usadas são os esta-

Baterias de hidreto metálico/óxido de níquel e as de íons lítio representam um risco ambiental muito menor do que as de níquel/cádmio. Apesar disso, das 5 milhões de baterias de telefones celulares existentes no Brasil em 1999, 80% ainda eram de níquel/cádmio; apenas 18% eram de hidreto metálico/óxido de níquel e 2% de íons lítio

belecimentos que as comercializam,

bem como a rede de assistência técnica autorizada pelos fabricantes e importadores desses produtos. Estes serão responsáveis pelos procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequada para as pilhas e baterias coletadas.

Nerlso Bocchi (bocchi@power.ufscar.br), licenciado em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e doutor em ciências (físico-química) pela USP, é docente do Departamento de Química da UFSCar. **Luiz Carlos Ferracin**, bacharel em química e doutor em química pela UNESP-Araraquara, atualmente é pesquisador no Departamento de Química da UFSCar. **Sonia Regina Biaggio**, licenciada em Química pela UFSCar e doutora em ciências (físico-química) pela USP, é docente do Departamento de Química da UFSCar.

Para saber mais

BENNET, P.D.; BULLOCHK, K.R. e FIORINO, M.E. Aqueous rechargeable batteries. *The Electrochemical Society Interface*, v. 4, n. 4, p. 26-30, 1995.

BRO, P. Primary batteries. *The Electrochemical Society Interface*, v. 4, n. 4, p. 42-45, 1995.

BRODD, R.J. Recent developments in batteries for portable consumer electronics applications. *The Electrochemical Society Interface*, v. 8, n. 3, p. 20-23, 1999.

LINDEN, D. (Editor). *Handbook of batteries and fuel cells*. 2ª ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1995.

MEGAHED, S. e SCROSATI, B. Rechargeable nonaqueous batteries. *The Electrochemical Society Interface*, v. 4, n. 4, p. 34-37, 1995.

MELLO, S. Pilhas e baterias: indústria terá de oferecer opções para descarte. *Saneamento Ambiental*, v. 10, n. 61, p. 26-29, 1999.

VINCENT, C.A.; BONINO, F.; LAZZARI, M. e SCROSATI, B. *Modern batteries: an introduction to electrochemical power sources*. Londres: Edward Arnold, 1984.

Na internet

- <http://www.batterydirectory.com/>
- <http://encarta.msn.com/find/Concise.asp?z=1&pg=2&ti=0669C000>
- <http://www.howstuffworks.com/battery.htm>