

## Estudo do uso de termogeradores para reaproveitamento da energia de reações de diluições de ácido sulfúrico

*Study on the use of thermal generators for reuse of energy from sulfuric acid dilution reactions*

*Bruno de Castro Roverci<sup>1</sup>; Ana Paula Cerino<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Centro Universitário Sagrado Coração, Bauru/SP, Brasil.*

*E-mail (autor principal): brunoroverci@hotmail.com*

### RESUMO

O ácido sulfúrico é um composto químico largamente utilizado nas indústrias. Com a evolução das tecnologias da produção, foi possível seu comércio em concentrações de 98% de massa em água. Para sua utilização é necessário a diluição, em que libera calor para o meio, um processo exotérmico. Em uma indústria, com a diluição de grandes quantidades de volume de ácido sulfúrico em tanques de mistura apropriado, o calor da reação pode aquecer a solução e o tanque, que através da transferência de calor, a temperatura da superfície do tanque aumenta. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo estudar o reaproveitamento da energia em reações de diluições de ácido sulfúrico em água, calculando a diferença de temperatura gerada com a reação exotérmica, a transferência de calor para a superfície do tanque de mistura e o reaproveitamento com o efeito *seebeck*, com células *Seebeck-Peltier*, utilizando um termogerador de fácil aplicação. Com base em pesquisas, foi possível a reutilização da energia térmica, dissipada na superfície externa do tanque, com a utilização de geradores termoelétricos, com base no efeito *seebeck*. Para cada concentração final da diluição do ácido, houve uma diferença de temperatura na célula, aplicada corretamente no tanque, gerando uma possível diferença de potencial.

*Palavras-chave:* Ácido sulfúrico, Reação Exotérmica, Transferência de Calor, Geradores Termoelétricos, Efeito *Seebeck*.

### ABSTRACT

*Sulfuric acid is a chemical compound widely used in industries. With the evolution of production technologies, it was possible to trade in concentrations of 98% by mass in water. For its use, dilution is necessary, in which it releases heat to the environment, an exothermic process. In an industry, with the dilution of large volumes of sulfuric acid in appropriate mixing tanks, the heat of reaction can heat the solution and the tank, which through heat transfer, the surface temperature of the tank increases.*

*Therefore, this work aimed to study the reuse of energy in dilution reactions of sulfuric acid in water, calculating the temperature difference generated with the exothermic reaction, the transfer of heat to the surface of the mixing tank and the reuse with the seebeck effect, with Seebeck-Peltier cells, using an easy-to-use thermogenerator. Based on research, it was possible to reuse the thermal energy, dissipated on the external surface of the tank, with the use of thermoelectric generators, based on the Seebeck effect. For each final concentration of the acid dilution, there was a temperature difference in the cell, correctly applied in the tank, generating a possible potential difference.*

**Keywords:** Sulfuric Acid, Exothermic Reaction, Heat Transfer, Thermoelectric Generators, Seebeck Effect.

## INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional, também há um aumento do número da população ativa que consome os produtos industrializados ou não industrializados (naturais). Com a elevação do consumo de produtos industriais, há uma maior demanda, e conseqüentemente, um aumento da produção. No Brasil, no período de 1901 até 2000, o número de habitantes cresceu de 17 milhões para 170 milhões, e de 2000 até os dias atuais, a população chegou a próximo de 213 milhões de habitantes, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). [1, 2]

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), até o período de 2021 houve um aumento do número de indústrias químicas no país. Com os estudos e as pesquisas ao longo dos anos voltadas para os produtos químicos, os processos e métodos foram aperfeiçoados ou alterados, atendendo o aumento da demanda dos produtos e as leis ambientais e fiscais. [3, 4]

Dentre os diversos processos industriais existentes e seus produtos e matérias primas correspondentes, o ácido sulfúrico é considerado um importante indicador de desenvolvimento industrial de um país, através do seu consumo *per capita* da indústria química, pois é um dos produtos químicos mais produzidos e utilizados no mundo, com relatos de seu uso desde o século X. [5]

O ácido sulfúrico, de fórmula química  $H_2SO_4$ , é obtido atualmente por um método patenteado pelo britânico Peregrine Phillips, conhecido como processo de contato, resultando em trióxido de enxofre e ácido sulfúrico concentrado. O  $H_2SO_4$  é utilizado principalmente em indústrias de fertilizantes fosfatados, na produção de bateria chumbo e ácido, em reações de sulfonação, na produção de amônia, no processamento de minérios, produção de ácido clorídrico, entre diversos outros setores. [5, 6, 7]

O ácido sulfúrico é vendido para as indústrias, normalmente, na concentração de 98%, com elevada ação desidratante. O seu uso nos processos industriais ocorre em diversas concentrações, sendo necessária a diluição ou hidratação do ácido. Sua reação com a água é termicamente

favorável, com a liberação de energia na forma de calor, sendo um processo exotérmico da reação química, variando sua entalpia, modificando o equilíbrio químico. [5, 6, 7]

Através do Princípio de Le Chatelier, em um sistema em equilíbrio, ao sofrer uma variação em suas condições, irá reagir de modo a minimizar ou contrabalancear os efeitos da variação, atingindo novamente o sistema em equilíbrio, como por exemplo na adição de um reagente ou produto ao sistema em equilíbrio (adição de água ao ácido sulfúrico concentrado), como também na variação da temperatura, pressão. O equilíbrio se deslocará para consumir a substância, demonstrando um efeito na variação da entalpia ( $\Delta H$ ) com a perturbação (reagente adicionado). Para um processo endotérmico há a absorção do calor do meio para a reação ( $\Delta H > 0$ ), e em um processo exotérmico há a liberação do calor da reação para o meio ( $\Delta H < 0$ ). [8]

O ácido sulfúrico é utilizado como matéria prima em diversos processos, e por ser recebido na sua forma concentrada é necessária sua diluição para ser utilizado nos diversos processo de fabricação, sendo que essa diluição é exotérmica, liberando calor. Porém em diversos processos, esse calor é liberado para o meio sem utilizá-lo, e em vários casos tem como consequência um local de trabalho com temperatura elevada a todo instante sem um controle, mesmo ocorrendo em tanques de mistura adequados. [5, 7]

Diante do ocorrido e com as consequências levantadas, surge o questionamento da reutilização desta energia, que é liberada da reação termoquímica para o meio ambiente, através de um local com tanque de mistura adequado, resistente a umidade, a variação de temperatura e com resistência química ao ácido.

A variação da entalpia de processos exotérmicos, fornece a energia liberada para o meio por quantidade molar da substância. Com uma diferença de energia térmica entre o meio e a reação no tanque de mistura, acontecerá a transferência de calor (diretamente proporcional com o coeficiente térmico do material) do fluido para o tanque e para o ambiente externo, na superfície do tanque. [7, 8]

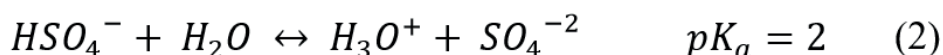
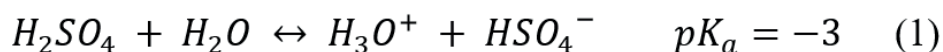
O ácido sulfúrico, de fórmula molecular  $H_2SO_4$ , é um ácido mineral forte que em sua forma pura apresenta-se como um líquido claro, incolor e inodoro. Em condições normais de temperatura e pressão, apresenta um aspecto oleoso e muitas vezes é chamado de óleo de vitriolo, que deriva da palavra “*vitrum*” (vidro em latim), decorrente da aparência dos cristais dos sais inorgânicos que resultam o  $H_2SO_4$ , o sulfato de ferro (II) heptahidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , também conhecido como vitrola verde) e o sulfato de cobre (II) penta hidratado ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , também conhecido como vitrola azul), por meio da decomposição térmica, formando óxidos de ferro e cobre e a liberação do trióxido de enxofre ( $SO_3$ ) e água, que reagem entre si formando o ácido. [5, 10]

Tem-se o conhecimento do ácido sulfúrico desde o século X, com relatos da produção com a destilação seca dos sais vitrola verde e vitrola azul, mencionado no parágrafo anterior. Posteriormente no século XVIII, a produção industrial do ácido nas concentrações de 35 a 40%

foi realizado pelo método de Ward em câmeras de chumbo, que são resistentes ao ácido sulfúrico e possuem grande resistência mecânica, com o método incorporado por John Roebuck. Já no século XIX, surgiu um processo mais econômico de produção de trióxido de enxofre e ácido sulfúrico concentrado, patenteado por Peregrine Phillips, conhecido como processo de contato, com a conversão catalítica do dióxido de enxofre em trióxido de enxofre através de um catalisador sólido, o pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ , com temperatura ótima na faixa de 400 a 450 °C), sendo o processo mais utilizado mundialmente até os dias atuais, mais seguro e de maior qualidade na produção industrial. [5, 11]

Pelo dióxido de enxofre ser um poluente atmosférico, no processo de contato, há conversores de passagem dupla para obter a conversão do enxofre à ácido sulfúrico na ordem de 98,5 a 99,5%, com a simplificação do método de obtenção do ácido sulfúrico com o uso de um catalisador sólido, o  $V_2O_5$ , garantindo um maior controle e conseqüentemente segurança na obtenção e liberação de poluentes. [5, 11]

O ácido sulfúrico, produzido comercialmente, possui ponto de fusão de 10 °C, ponto de ebulição de 337 °C, densidade ( $d$ ) de 1840 kg/m<sup>3</sup> a 20 °C e miscível em água, nas concentrações perto de 98% em água ( $d = 1830$  kg/m<sup>3</sup>), são relativamente viscosos e apresentam fortes propriedades de desidratação e oxidação, sendo usado como agente higroscópico. O  $H_2SO_4$  ao ser dissolvido em água sofre ionização, em que ocorre em duas etapas com a formação do íon hidrônio ( $H_3O^+$ ) e é altamente exotérmico, com variação de entalpia ( $\Delta H < 0$ ). A primeira etapa desse processo possui caráter ácido forte, já a segunda possui caráter ácido mais fraco, como mostra as reações (1) e (2). [11, 12]



Nas aplicações industriais, o poder desidratante do ácido sulfúrico é de suma importância em quase todos os setores, sendo este ácido é um dos compostos mais importantes fabricados pela indústria química, com sua maior utilização em indústrias de fertilizantes fosfatados e sulfatos, para a produção de ácido fosfórico e sulfato de amônio, e utilizado também para a produção de ácido, baterias automotivas, sabão e detergentes, pigmentos, metalúrgica, etc. [5, 10, 11, 32]

É também importante para reações de absorção de água, como a esterificação e a sulfonação, com o ácido atuando como agente desidratante. Como exemplo tem-se a fabricação de corantes, explosivos nitrados e nitroglicerina, na qual o ácido sulfúrico irá protonar o ácido nítrico formando o íon nitrônio. Outras aplicações incluem a produção de detergentes, pesticidas, adoçantes artificiais, reações de sulfonação de álcoois e de compostos aromáticos, no proces-

samento de metais (com o ácido sulfúrico reagindo com o metal e formando hidrogênio gasoso mais o sulfato do metal), na produção de ácido clorídrico, no refino de petróleo, no tratamento de água na etapa de floculação e na síntese do sulfato de alumínio para a fabricação de papel, entre outros produtos, demonstrando a importância industrial do  $H_2SO_4$ . [10, 11]

O ácido sulfúrico (com concentrações maiores de 51%) é classificado como substância corrosiva, e quando grandes quantidades de dióxido de enxofre são liberadas para a atmosfera (sendo a atividade vulcânica a principal fonte natural), torna-se um dos causadores de chuva ácida, que polui rios e lagos, causa danos a flora e fauna aquática por causar alterações devido ao pH baixo e por ser nocivo aos organismos aquáticos e para a população. [5, 10, 12]

Ao reagir com a água e diversos outros compostos, há a possibilidade de reações violentas e altamente exotérmicas, sendo necessário materiais adequados para o armazenamento e transporte, como também a segurança no manuseio, já que se trata de uma substância corrosiva e de caráter ácido forte. Causa irritações quando em contato com a pele e olhos, causando queimaduras leves, severas ou cegueira dependendo da concentração e pode ser nocivo se ingerido e pela exposição prolongada, com irritação na garganta, edema pulmonar, erosão dentária, lesões internas ou externas, não sendo um produto explosivo quando puro e estável quimicamente em condições normais de temperatura e pressão. [11, 13]

O ácido sulfúrico tem alto poder de corrosão para grande parte dos compostos orgânicos e tecidos vivos, e também é corrosivo para a maioria dos metais comum, sendo inertes o chumbo e o tungstênio. Sua reatividade com possibilidades de reações perigosas compreende diversos materiais, além dos citados anteriormente, reage também com combustíveis, bases, ácidos clorídrico, fluorídrico e perclórico (sendo incompatíveis e podendo causar explosões) e sais, como exemplos o carbonato de sódio, cloreto de potássio, agentes oxidantes, entre outros. [10, 13]

Seu armazenamento, em grandes quantidades, é recomendado em tanques de aço carbono com um revestimento de borracha, em uma área ventilada, e para pequenas quantidades, em recipientes de vidro em um local seguro no laboratório. O aço carbono é composto por uma liga de ferro e carbono, que ao contato com o oxigênio, forma óxidos de ferro sobre o material, formando uma película protetora.

Há também tanques produzidos com compostos através da modificação de polímeros e outros materiais orgânicos para produzir isômeros, alterando as propriedades iônicas do material polimérico, o tornando resistente ao caráter ácido da solução. [12, 13]

Para avaliar tanques de armazenamento do ácido sulfúrico, deve-se levar em consideração a concentração do líquido, devido ao seu poder ácido, se ocorrerá a mistura ou diluição com água, por liberar calor o material deve também ser resistente termicamente, e o volume do produto químico utilizado no processo. [14]

Os tanques de armazenamento fabricados em aço carbono, com revestimento de borracha e tijolos antiácidos, são os mais comuns para quantidades acima de 15.000 litros e concentrações de ácido abaixo de 73%, porém a temperatura deve ser mantida abaixo de 37 °C, para o material não reagir com o ácido e evitar a liberação de gás hidrogênio e sulfato de ferro. Os tanques de plástico laminado com fibras de vidro são resistentes a concentrações até 80% de ácido, possuem uma resina de éster vinil em sua composição, porém é degradada, não só por ácido concentrado, como também em temperaturas acima de 37 °C, com alguns materiais resistentes até 48 °C. Os polímeros dos tanques de polietileno (polietileno de alta densidade, PEAD, e politetrafluoroetileno, PTFE), ou polipropileno (PP), são constituídos por uma parede dupla e não são reativos com o ácido sulfúrico dentro da classe suportada de concentrações, e suportam um pico de temperatura máxima na faixa de 55 a 80 °C dependendo do material, com suas respectivas tabelas de resistência química, resistentes para cada faixa concentrações e a classe de riscos. [14]

Ao dissolver o ácido sulfúrico em água, a energia é manifestada na forma de calor, com a sua liberação para o meio, no processo exotérmico. A energia, a partir da Lei da Conservação de Energia, não pode ser destruída nem criada, mas pode ser transformada de um sistema para outro, com a capacidade de realizar trabalho ou transferir calor. [15, 16].

Em um processo, a energia pode se manifestar de diversas formas, através da energia cinética (mobilidade de um sistema, velocidade das moléculas), da energia potencial (posição de um sistema em relação às forças, em geral da gravitacional) e da energia interna (resultado dos movimentos e das forças intermoleculares das moléculas que constituem um sistema). A energia na forma de trabalho se refere a força transferida para mover ou contrair um objeto ou através da variação do volume, em um ponto de aplicação. Já a energia na forma de calor, há a transferência de energia resultante em um gradiente de temperatura entre o sistema e a vizinha. [15, 16]

A termoquímica estuda as variações térmicas que acompanham as reações químicas, com a energia se direcionando em duas maneiras, em reações exotérmicas, com a liberação de calor para a vizinhança, para o meio, e em reações endotérmicas, com a remoção do calor (absorção) da vizinhança, do meio. Esse efeito se refere a variação de entalpia, no qual também inclui a energia interna armazenada na matéria, que resulta em uma energia em trânsito na forma de calor, variando a temperatura do sistema. [15, 17]

Quando em um sistema é retirado ou liberado calor, ou realizado um trabalho, há alteração na sua energia interna ( $\Delta E$ ). Quando ocorre a variação da energia interna com a variação do volume em uma pressão constante, há a variação da entalpia ( $\Delta H$ ). Ou seja, a variação de entalpia é o calor absorvido ou liberado em uma pressão constante de um sistema. Nas reações químicas, com a equação termoquímica, a  $\Delta H$  é dada pela diferença das entalpias dos produtos ( $H_p$ ) e dos reagentes ( $H_r$ ), sendo  $\Delta H = H_p - H_r$ . Em reações exotérmicas, com a liberação do calor da reação para o meio, a vizinhança, a entalpia dos reagentes são maiores que a do(s) produto(s), assim a



variação da entalpia resulta em valores negativos, com  $\Delta H < 0$ , e em processos endotérmicos, com a absorção do calor do meio, da vizinhança, a entalpia do(s) produto(s) é maior que a dos reagentes, resultando em uma variação de entalpia positiva,  $\Delta H > 0$ . [15, 18]

A variação da entalpia é medida experimentalmente em condições padrões de temperatura e pressão (25 °C e 1 atm) e assim, os valores são tabelados. Com a consulta da tabela em livros, é possível obter o valor de entalpia de diversos compostos. Na reação de diluição do ácido sulfúrico, a entalpia de formação dos produtos próxima de , sendo um processo exotérmico. A variação de entalpia padrão de formação (em kJ/mol) dos compostos que constituem a hidratação do ácido sulfúrico, através de dados experimentais, possuem valores de:  $\Delta H^\circ_{f,H_2SO_4} = -813,99$  para o ácido sulfúrico líquido;  $\Delta H^\circ_{f,HSO_4^-} = -887,34$  para o íon  $HSO_4^-$  (aq);  $\Delta H^\circ_{f,HSO_4^-} = -909,27$  para o íon  $SO_4^{2-}$  (aq) e  $\Delta H^\circ_{f,H_2O} = -285,83$  para a água pura na forma líquida e também para o íon hidrônio  $H_3O^+$  (aq). [5, 8]

Com a liberação de calor decorrente da reação exotérmica, surge um gradiente de temperatura entre a solução e o meio, vizinhança, ocorrendo a transferência de calor com a energia térmica em trânsito. Através do princípio de conservação de energia mencionado no tópico anterior, é possível realizar o balanço de energia de um sistema, sendo a variação da energia total de um sistema a diferença da energia total de entrada com a energia total de saída do sistema. [19]

As formas de propagação do calor ocorrem com a transferência da energia térmica do sistema com maior temperatura para o com menor, por meio da condução, da convecção e da radiação, proporcional ao gradiente de temperatura, classificados em regimes permanentes (sem a variação da temperatura ao longo do tempo) ou em regimes transientes (com a variação da temperatura com dependência do tempo). [19]

A transferência por condução é o resultado da interação das partículas vizinhas de um sistema, podendo acontecer em gases e líquidos, com as colisões e difusões das moléculas, e em sólidos, pela combinação das vibrações das moléculas adjacentes, desde que não tenha movimento de massa no sistema, ou seja, em repouso. [19, 20]

Por convecção, há a presença de movimento do fluido que aumenta a taxa de transferência de calor, proporcional ao movimento e à diferença de temperatura, e dependente das propriedades do fluido como também da geometria e das propriedades da superfície sólida. A convecção pode ser classificada como forçada ou natural: na primeira, a causa do escoamento é por meios externos, como ventiladores ou bomba; e na segunda, por meios naturais, como resultado das forças de empuxo causadas pelas diferenças de densidades com a variação de temperatura do fluido. [19, 20]

E pela radiação, não necessita de um meio para ocorrer, diferente da condução e da convecção, a transferência de calor ocorre através da energia interna emitida de um objeto, por meio do resultado das mudanças nas configurações eletrônicas das moléculas ou átomos, que emitem por radiação as ondas eletromagnéticas, inclusive no vácuo. A radiação pode ocorrer em sólidos, líquidos e gases. [19, 20]

A transferência de calor, no processo pode envolver conversão de energia mecânica, elétrica, nuclear, térmica ou química, para outro meio de propagação de energia. A reação química exotérmica é uma fonte geradora de calor para o meio, com a liberação da energia interna armazenada, funcionando como um dissipador de calor. Outras conversões se baseiam na corrente elétrica ao passar por uma resistência elétrica, ocorrendo a dissipação de calor, como também na conversão da energia solar em térmica e entre outras. [17, 19]

As equações (1) e (2) descrevem a transferência de calor por condução ( $Q_{cond}$ ) e por convecção ( $Q_{conv}$ ).

$$Q_{cond} = - \frac{K \cdot A}{L} \cdot \Delta\theta \quad (1)$$

$$Q_{conv} = h \cdot A \cdot \Delta\theta \quad (2)$$

Sendo:

$K$ , o coeficiente de condução térmica (em  $W/m \cdot K$ );

$h$ , o coeficiente convectivo (em  $W/m^2 \cdot K$ );

$A$ , a área (em  $m^2$ );

$L$ , a espessura (em  $m$ );

$\Delta\theta$ , a diferença de temperatura (em  $K$ ).

O sistema ao sair de seu estado em equilíbrio, resulta em uma variação para minimizar ou contrabalancear os efeitos que alteraram o equilíbrio, como por exemplo, na reação de diluição do ácido sulfúrico, ao sair do equilíbrio libera calor, com o processo exotérmico. Para a mistura dos dois componentes, segundo o Princípio de Le Châtelier descrito anteriormente, pela lei da conservação, a massa do sistema não pode ser perdida nem criada. A variação da massa de um sistema, é dada pela diferença entre a massa que entra e a massa que sai, e em sistemas fechados (processos estacionários), a variação de massas é nula (balanço de massa global), sendo a massa total de saída (dos produtos) igual a massa de entrada do processo (soma da massa dos reagentes). [16, 19]



Em reações químicas, o balanço de massa é dado através do balanço global e de componentes, em que pode ocorrer transformações químicas com reagentes, originando produtos. O balanço de massa para cada componentes, leva em conta a diferença da quantidade que entra e que sai do componente, somado com a taxa de reação do mesmo (a diferença entre a geração e o consumo). Em reações de diluição a taxa de reação é nula, visto que não há a geração de novos produtos. As equações básicas do balanço de massa por componente são descritas nas equações (3) e (4), sendo as frações dos componentes podendo ser em relações molares ou mássicas, com as restrições (5). [16, 19]

$$\text{Componente 1:} \quad A \cdot a_1 + B \cdot b_1 = C \cdot c_1 \quad (3)$$

$$\text{Componente 2:} \quad A \cdot a_2 + B \cdot b_2 = C \cdot c_2 \quad (4)$$

Sendo:

A, B e C = correntes de entrada e saída;

$a_1, b_1$  e  $c_1$  = fração do componente 1 de cada corrente;

$a_2, b_2$  e  $c_2$  = fração do componente 2 de cada corrente;

$$\text{Restrições:} \quad \sum_{i=1} a_i = 1; \sum_{i=1} b_i = 1; \text{ e } \sum_{i=1} c_i = 1 \quad (5)$$

Para o balanço de energia, segue também a lei da conservação da termodinâmica, a energia não podendo ser criada nem destruída, porém pode ser transformada em outra forma, como descrito no tópico anterior. A variação da energia ( $\Delta E$ ), nos fornece o balanço de energia de um sistema, relacionado com o fluxo de calor (liberado ou absorvido) e o trabalho (podendo ser de fluxo, pistão ou eixo), conforme a equação básica do balanço de energia (6). [19]

$$\Delta E = \sum_{i=1}^n m_i \cdot (H + E_c + E_p)_i + Q + W \quad (6)$$

Sendo:

$H$  = entalpia do componente;

$E_c$  = energia cinética do componente;

$E_p$  = energia potencial do componente;

$Q$  = energia na forma de calor;

$W$  = energia na forma de trabalho;

A energia das reações químicas (calor de reação) depende diretamente da entalpia, que depende também da temperatura e pressão do sistema. Em balanços de energia com reações químicas, nos processos em batelada (com a alimentação dos reagentes no reator e a remoção dos produtos após um tempo, como exemplo a diluição do ácido sulfúrico), as energias cinéticas e potenciais podem ser desconsideradas, não há também trabalho de pistão, e geralmente o trabalho de eixo (do agitador) pode ser desconsiderado, com a diferença do calor ( $Q$ ) proporcional a diferença de entalpia ( $\Delta H$ ). [16]

A geração termoelétrica, ou TEG (*Thermoelectric Generator*) é o fenômeno de converter diretamente o calor de energia térmica para elétrica e vice-versa, também conhecidos como TEC (*Thermoelectric Cooler*), com o mesmo princípio de funcionamento. Esse efeito foi descoberto por Thomas Seebeck na primeira metade do século XIX, em que descobriu uma diferença de potencial elétrico quando dois metais condutores estavam em contato e com uma diferença de temperatura, denominado de efeito seebeck. Alguns anos depois, o efeito ao contrário foi descoberto por Jean Charles Peltier, com uma diferença de temperatura ao submeter os condutores em uma corrente elétrica, o efeito levou também seu nome, Peltier. E no final do mesmo século, Willian Thompson propôs uma junção dos efeitos seebeck e peltier, definindo empiricamente o calor de Thompson em um condutor. O efeito Thompson diz que o calor é produzido ou absorvido, dependendo do sentido da variação de temperatura nos condutores e do sentido da corrente aplicada nos materiais. [21, 22]

O efeito termoelétrico está relacionado diretamente com o tipo de material utilizado, com a junção de condutores ou semicondutores elétricos do tipo n e do tipo p, que traz consigo o coeficiente *seebeck* ( $\alpha$ , com valores experimentalmente tabelados), relacionando a diferença de tensão com a diferença de temperatura no TEG ( $\Delta\theta_{TEG} = T_H - T_C$  com  $T_H$  a temperatura do lado quente, e  $T_C$  a temperatura do lado frio), levado em conta a resistência interna do módulo ( $R_{in}$ ) e a corrente ( $I$ ) para os cálculos, conforme a equação (7): [21, 23, 24]

$$V = \alpha \cdot \Delta\theta_{TEG} - I \cdot R_{in} \quad (7)$$

Na prática, os módulos termoelétricos, ou comumente chamado de células, possuem os efeitos em conjunto, denominados pastilhas seebeck-peltier, podendo ser usados para refrigeração e aquecimento, ou para geração de corrente com um diferencial de temperatura. São constituídos de 10 a 100 elementos termoelétricos, conectados eletronicamente em série entre duas placas isolantes, normalmente construídos em cerâmica, com os condutores paralelos termicamente. [22, 23]

Com a geração de calor a partir da reação exotérmica, o principal funcionamento dos módulos será com base no efeito *seebeck*. A junção dos condutores ou semicondutores é conhecida como par termoelétrico ou termopar, com a geração de corrente elétrica diretamente propor-

cional à diferença de temperatura, dependendo exclusivamente do coeficiente *seebeck*, alta condutividade elétrica e baixa condutividade térmica dos termopares. [21, 23]

Desde a descoberta, os estudos e aplicações se aperfeiçoaram no final do século XX, aumentando a eficiência dos TEGs, reduzindo as correlações negativas das propriedades de transporte termoelétricos, criação de materiais termoelétricos nano estruturados, apresentando melhores resistências térmicas, com modelos de 180 a 320 °C e outros acima de 500 °C. [22]

Os componentes mais utilizados são a base de Bismuto e Telúrio (sendo que as estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  são os mais comercializados), a base de Chumbo e Telúrio ( $\text{PbTe}$ ) e ligas de silício-germânio ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , são os melhores materiais termoelétricos para elevadas temperatura, acima de 500 °C). Os efeitos dos materiais termoelétricos foram aperfeiçoados ao longo dos anos com a fabricação de nanomateriais, e também novos materiais termoelétricos foram surgindo, como por exemplo o *Phonon Glass and Electron Crystal* (PGEC) e óxidos, como de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e de cálcio e cobre ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ). [22]

Os TEG são utilizados principalmente nos geradores termoelétricos de radioisótopos com aplicações em missões espaciais, e também já foram utilizados na medicina com marcapassos de baterias nuclear. Tem seu uso também em fontes de gás natural, luz solar e através do calor do corpo humano, com fácil manuseio e aplicação, sem exigir forças mecânicas para seu funcionamento. [22, 23, 34].

Este trabalho teve como objetivo estudar o reaproveitamento da energia em reações de diluições de ácido sulfúrico em água, calculando a diferença de temperatura gerada com a reação exotérmica, a transferência de calor para a superfície do tanque de mistura e o reaproveitamento com o efeito *seebeck*, com células *Seebeck-Peltier*, utilizando um termogerador de fácil aplicação.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada a metodologia de pesquisa descritiva feita com base no referencial bibliográfico para o estudo da possível reutilização da energia térmica liberada da diluição do ácido sulfúrico em água, convertendo em energia elétrica por meio de termogeradores.

Para isso, a pesquisa foi baseada em estudos do ácido sulfúrico e sua reação de diluição em água, sobre a termoquímica e os tipos de tanque de mistura existentes, com suas resistências químicas e térmicas, para a diluição em escala industrial.

Para o desenvolvimento do trabalho, foi também pesquisado sobre a transferência de calor, com base nos principais autores do tema, Çengel e Incropera, e sobre os termogeradores, para a conversão da energia térmica liberada da diluição em energia elétrica, com os efeitos descobertos por Seebeck e Peltier.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como o ácido sulfúrico possui poder altamente corrosivo, é necessário que o tanque de armazenamento e diluição seja construído com material apropriado, ou seja, que apresente resistência química ao ácido e que suporte o aumento da temperatura causada na diluição. O tanque de mistura deve estar em um local com boa ventilação e ambiente fresco e seco, longe da luz solar, calor e materiais não compatíveis. [13, 14]

Normalmente os tanques de armazenamento são de aço carbono e a reação com esse metal, como também com outros metais, pode gerar gás hidrogênio (inflamável e explosivo) e formar sulfato de ferro. A reatividade aumenta com maiores quantidades de água na mistura, e devido a temperatura de trabalho (até 37 °C), os tanques de aço carbono não são recomendados para reações de diluições do ácido. [13, 14]

Como mencionado no tópico anterior, os tanques de mistura de parede dupla formados por polímeros de polietileno de alta densidade, PEAD (ou HDPE, *High Density Polyethylene*) e os de polipropileno (PP) possuem excelente resistência química, como também os formados por politetrafluoroetileno (PTFE), que possuem uma faixa de temperatura de -200 a 260 °C. [25 - 31]

Para cada material, existe a tabela de resistência química em relação as concentrações do produto químico e da temperatura, a Tabela 1 mostra a compatibilidade de polímeros utilizados em tanque de mistura, como também algumas propriedades térmicas dos mesmos e as legendas A, B, C e D, sendo: [25 - 31]

A - Adequado;

B - Adequado para algumas aplicações, com ataque limitados;

C - Grande ataque, adequado para trabalhos de rápida utilização;

D - Não recomendado;

Tabela 1. Polímeros e resistências ao ácido sulfúrico em diferentes concentrações e temperaturas.

Polímeros		PP	PEAD	PTFE
Concentração de ácido sulfúrico	<60 %	A (20 °C) B (60 °C)	A (20 °C) A (60 °C)	A ( 260°C)
	>60%	B (80 °C)	A (20 °C) B (60 °C)	A ( 65 °C) B ( 260 °C)
	98%	C (20 °C) D (100 °C)	C (20 °C) D (60 °C)	A ( 65 °C) B ( 260 °C)

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A Tabela 2 traz as propriedades térmicas dos polímeros de polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD) e poli fluoroetileno (PTFE). [25 – 31]

Tabela 2. Polímeros e suas propriedades térmicas.

Polímero	(a 25 °C)	PP	PEAD	PTFE
Propriedades térmicas	Calor específico [J/g· K]	1,70	1,75 a 1,80	1,00
	Condutividade térmica [W/m· K]	0,25	0,46 a 0,50	0,28

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Outros materiais como titânio, alumínio, latão, fibra de vidro e nylon não são recomendados para utilizar com o ácido sulfúrico. De acordo com o mercado, os tanques de PP são os mais utilizados, com espessura de 8 mm, e 16 mm para parede dupla (usual para o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A Tabela 3 mostra as dimensões dos tanques para diferentes capacidades. [25 – 31].

Tabela 3. Dimensões do tanque em PP para cada volume.

Capacidade [litros]	Ø da Base [m]	Altura (H) [m]	Ø da hélice [m]	Potência do Motor (W) [cv]	Velocidade de agitação [rpm]
100	0,50	0,60	0,10	0,25 a 0,75	30 a 400
500	0,80	1,00	0,20	1,5 a 2,0	30 a 300
1 000	1,10	1,10	0,25	1,5 a 3,0	30 a 300
2 500	1,35	1,77	0,70	1,5 a 4,0	60 a 250
5 000	1,80	2,10	0,90	4,0 a 10	60 a 350

Fonte: Elaborado pelo Autor.

O balanço de massa para a mistura de ácido sulfúrico e água, sendo o processo em batelada, sem variação de massa ao longo do processo, é dado com a massa de entrada dos reagentes (água e ácido sulfúrico) igual a massa de saída do tanque (ácido sulfúrico diluído), com a retirada da solução após um certo tempo, com a diluição completa.

Com a concentração final desejada do ácido diluído e o volume do tanque utilizado, é possível calcular a quantidade de massa inicial de cada corrente pela massa de cada componente (água e ácido), com o balanço de massa.

Com as conversões de volume para massa através da densidade da água e do ácido, é possível realizar o balanço de massa global e de cada componente, calculando a quantidade de massa necessária de cada corrente para cada diluição.

Supondo que a mistura final, estabeleça o equilíbrio após um determinado tempo, e sua temperatura se iguale a temperatura ambiente (25 °C ou 298 K), a densidade aproximada de cada componente a 25 °C é de 997 kg/m<sup>3</sup> para a água e de 1836 kg/m<sup>3</sup> para o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, é possível determinar a massa (*m*) e o volume (*v*) de cada componente *i* (H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), através da concentração, e a densidade da solução diluída (*d<sub>f</sub>*) pelas equações (8) e (9).

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow m = d \cdot V \text{ e } V = \frac{m}{d} \quad (8)$$

$$d_f = \frac{m_{H_2O} + m_{H_2SO_4}}{V_{H_2O} + V_{H_2SO_4}} \quad (9)$$

Para a concentração em volume, a densidade é dada pela equação (10):

$$d_f = d_{H_2O} \cdot X_{V_{H_2O}} + d_{H_2SO_4} \cdot X_{V_{H_2SO_4}} \quad (10)$$

Sendo:

$X_{V_{H_2O}}$  = concentração em volume de água,  $\frac{V_{H_2O}}{V_T}$ ;

$X_{V_{H_2SO_4}}$  = concentração de volume de ácido sulfúrico,  $\frac{V_{H_2SO_4}}{V_T}$ ;

A Tabela 4 mostra a densidade de diferentes concentrações em partes de volume de ácido sulfúrico e água a 25 °C.



Tabela 4. Densidade a 25 °C de diferentes concentrações (em volume) de ácido sulfúrico em água.

(v/v)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	98
(kg/m <sup>3</sup> )	1081	1165	1249	1332	1416	1500	1584	1668	1752	1819

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Para concentração em massa, a densidade é dada pela equação (11):

$$d_f = \frac{d_{H_2O} \cdot d_{H_2SO_4}}{X_{m_{H_2SO_4}} \cdot d_{H_2O} + X_{m_{H_2O}} \cdot d_{H_2SO_4}} \quad (11)$$

Sendo:

$$X_{m_{H_2O}} = \text{concentração em massa de água, } \frac{m_{H_2O}}{m_T};$$

$$X_{m_{H_2SO_4}} = \text{concentração de massa de ácido sulfúrico, } \frac{m_{H_2SO_4}}{m_T};$$

A Tabela 5 mostra a densidade de diferentes concentrações em partes de massa de ácido sulfúrico e água a 25 °C.

Tabela 5. Densidade a 25 °C de diferentes concentrações (em massa) de ácido sulfúrico em água.

%_sol <sub>m</sub> (m/m)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	98
d <sub>f</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	1045	1097	1155	1220	1292	1373	1466	1517	1693	1805

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Utilizando nas correntes de entrada a água pura destilada e o ácido sulfúrico concentrado 98 % (v/v), os cálculos são realizados pelas equações (12), (13), (14) e (15), com Tabela 4 para a densidade de cada concentração, calculando a massa a partir do volume, ou vice-versa, para a solução diluída, e por ser em estado estacionário, a variação da massa do sistema no processo é nula.

Para o Balanço de Massa global ( $\Delta m=0$ ):

$$m_{H_2O} + m_{H_2SO_4} = m_T \quad (12)$$

$$m_T = d_f \cdot V_T \quad (13)$$

$$m_{T_{H_2O}} = d_{H_2O} \cdot X_{V_{H_2O}} \cdot V_T \quad (14)$$

$$m_{T_{H_2SO_4}} = d_{H_2SO_4} \cdot X_{V_{H_2SO_4}} \cdot V_T \quad (15)$$

Como a corrente A (água pura destilada) não contém ácido ( $m'_{H_2SO_4}=0$ ), para o balanço de massa do ácido sulfúrico e da corrente B, tem as equações (16) e (17).

$$m'_{H_2SO_4} + m''_{H_2SO_4} = m_{T_{H_2SO_4}} \quad (16)$$

$$m''_T = m''_{H_2SO_4} + m''_{H_2O} \quad (17)$$

Sendo a massa de ácido sulfúrico total da solução diluída, a massa de ácido necessária na corrente B (ácido sulfúrico 98%), e através da densidade do ácido sulfúrico puro (1,8356 kg/m<sup>3</sup> a 25 °C), é calculado o volume do ácido, sendo 98% do volume total ( $V''_T$ ), o volume e massa de água ( $V''_{H_2O}$  e  $m''_{H_2O}$ ) conforme as equações (18), (19) e (20).

$$V''_{H_2SO_4} = \frac{m''_{H_2SO_4}}{d_{H_2SO_4}} \quad (18)$$

$$V''_{H_2SO_4} = 0,98 \cdot V''_T \rightarrow V''_T = \frac{V''_{H_2SO_4}}{0,98} \quad (19)$$

$$V''_{H_2O} = 0,02 \cdot V''_T \rightarrow m''_{H_2O} = d_{H_2O} \cdot V''_{H_2O} \quad (20)$$

A massa da corrente A com o Balanço de massa de água e seu volume dados pelas equações (21) e (22).

$$m'_{H_2O} + m''_{H_2O} = m_{T_{H_2O}} \quad (21)$$

$$V'_T = \frac{m'_{H_2O}}{d_{H_2O}} \quad (22)$$

Para um tanque de 5 000 litros (5 m<sup>3</sup>), as quantidades de massa para cada componente de cada corrente, de água pura ( $m'_{H_2O}$  e  $m''_{H_2O}$ ) e do ácido sulfúrico ( $m''_{H_2SO_4} = m_T \cdot X_{H_2SO_4}$ ), e os volumes das correntes A e B ( $V'_T$  e  $V''_T$ ), foram calculados e inseridos na Tabela 6.

Tabela 6. Balanço de massa para diluição de cada composição em volume, para 5000 litros.

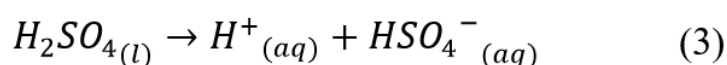
% <sub>solV</sub> [v/v]	$m_t$ [kg]	$m_{T,H_2O}$ [kg]	$m_{T,H_2SO_4}$ [kg]	$m''_{H_2O}$ [kg]	$V'_T$ [L]	$m''_{H_2O}$ [kg]	$m''_T$ [kg]	$V''_T$ [L]
10	5404,5	4486,5	918,0	4476,3	4489,8	10,2	928,2	510,2
20	5824,0	3988,0	1836,0	3967,7	3979,6	20,3	1856,3	1020,4
30	6243,5	3489,5	2754,0	3459,0	3469,4	30,5	2784,5	1530,6
40	6663,0	2991,0	3672,0	2950,3	2959,2	40,7	3712,7	2040,8
50	7082,5	2492,5	4590,0	2441,6	2449,0	50,9	4640,9	2551,0
60	7502,0	1994,0	5508,0	1933,0	1938,8	61,0	5569,0	3061,2
70	7921,5	1495,5	6426,0	1424,3	1428,6	71,2	6497,2	3571,4
80	8341,0	997,0	7344,0	915,6	918,4	81,4	7425,4	4081,6
90	8760,5	498,5	8262,0	406,9	408,2	91,6	8353,6	4591,8

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Os cálculos foram realizados para 5 000 litros, e verificou-se que a massa da solução é elevada, variando de 5400 a 8760 kg, aproximadamente. O volume da corrente do ácido sulfúrico aumenta com o aumento da concentração (%<sub>solV</sub>), enquanto que conseqüentemente, o volume da corrente de água diminui.

Como mencionado anteriormente, a reação de diluição do ácido sulfúrico possui caráter exotérmico, com uma variação de entalpia negativa na dissolução do ácido em água, liberando calor que aquece a mistura diluída e o tanque de mistura.

O calor de dissolução do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em sua diluição, é oriundo da primeira etapa da reação, com a dissociação do ácido na presença de água conforme a reação (3). [35]



A variação da entalpia da dissolução ( $\Delta H_{dis}$ ), é dada pela diferença da entalpia de formação dos produtos e dos reagentes da reação, dada pela equação (23) e (24).

$$\Delta H_{dis} = (\Delta H^\circ_{f,HSO_4^-} + \Delta H^\circ_{f,H^+}) - \Delta H^\circ_{f,H_2SO_4} \quad (23)$$

$$\Delta H_{dis} = (-887,34 + 0) - (-813,99) = -73,35 \text{ kJ/mol} \quad (24)$$

De acordo com os dados pesquisados sobre a resistência química dos materiais e os tanques disponíveis no mercado, na Tabela 1, fornece a temperatura máxima de trabalho, sem danificar o tanque.

Para determinar a variação da energia necessária para aquecer a mistura, oriunda da dissolução, é necessário determinar o calor específico da mistura com os valores tabelados de cada componente.

Segundo a literatura, o calor específico na temperatura de 298 K (25 °C) da água é de  $cp_{H_2O} = 75,291 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  e do ácido sulfúrico é de  $cp_{H_2SO_4} = 138,9 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ , sendo necessário a conversão de mols para gramas, com a massa molar dos componentes sendo  $M_{H_2O} = 18,015 \text{ g/mol}$  e  $M_{H_2SO_4} = 98,08 \text{ g/mol}$ , obtendo, com as equações (25), (26) e (27), a capacidade térmica (C), através do calor específico e da massa de cada componente, a capacidade térmica da mistura ( $C_{sol}$ ) sendo a soma das capacidades térmicas encontradas, e o calor específico por grama da solução ( $cp_{sol}$ ), conforme a Tabela 7. [8]

Tabela 7. Capacidade térmica e calor específico de cada mistura diluída, para 5000 litros.

%sol <sub>v</sub> [v/v]	m <sub>t</sub> [kg]	m <sub>t</sub> H <sub>2</sub> O [kg]	m <sub>t</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [kg]	CH <sub>2</sub> O [kj/K]	CH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [kj/K]	C <sub>SOL</sub> [kj/K]	cp <sub>sol</sub> [j/9 · K]
10	5404,5	4486,5	918,0	18749,1	1299,9	20049,0	3,710
20	5824,0	3988,0	1836,0	16665,9	2599,8	19265,6	3,308
30	6243,5	3489,5	2754,0	14582,6	3899,7	18482,3	2,961
40	6663,0	2991,0	3672,0	12499,4	5199,6	17698,9	2,657
50	7082,5	2492,5	4590,0	10416,2	6499,4	16915,6	2,389
60	7502,0	1994,0	5508,0	8332,9	7799,3	16132,3	2,151
70	7921,5	1495,5	6426,0	6249,7	9099,2	15348,9	1,938
80	8341,0	997,0	7344,0	4166,5	10399,1	14565,6	1,747
90	8760,5	498,5	8262,0	2083,2	11699,0	13782,2	1,574

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$$C_i = m_i \cdot cp_i \quad (25)$$

$$cp_{H_2O} = 75,291 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18,015 \text{ g}} \cong 4,179 \frac{J}{g \cdot K} \quad (26)$$

$$cp_{H_2SO_4} = 138,9 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{98,08 \text{ g}} \cong 1,416 \frac{J}{g \cdot K} \quad (27)$$

Observou-se uma diminuição do calor específico e da capacidade térmica com a diminuição da concentração de água, que possui um calor específico (cp) maior que o outro componente da mistura, o ácido.

Com a escolha de um tanque de PP, com capacidade de 5 000 litros e de aproximadamente 90 kg de material polipropileno ( $cp_{pp} = 1,7 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ ), possui uma temperatura máxima trabalho de



Tabela 9. Calor de dissolução liberado para cada diluição.

$\%_{\text{solv}}$ [v/v]	$m_t$ [kg]	$m_t H_2O$ [kg]	$m_t H_2SO_4$ [kg]	$n_t H_2O$ [kmol]	$n_t H_2SO_4$ [kmol]	$\Delta H_{\text{disT}}$ [kJ]
10	5 404,5	4 486,5	918,0	249,042	9,360	- 686 534,5
20	5 824,0	3 988,0	1 836,0	221,371	18,719	- 1 373 068,9
30	6 243,5	3 489,5	2 754,0	193,700	28,079	- 2 059 603,4
40	6 663,0	2 991,0	3 672,0	166,028	37,439	- 2 746 137,8
50	7 082,5	2 492,5	4 590,0	138,357	46,799	- 3 432 672,3
60	7 502,0	1 994,0	5 508,0	110,686	56,158	- 4 119 206,8
70	7 921,5	1 495,5	6 426,0	83,014	65,518	- 4 805 741,2
80	8 341,0	997,0	7 344,0	55,343	74,878	- 4 059 392,2
90	8 760,5	498,5	8 262,0	27,671	84,237	- 2 029 696,1

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A dissolução do ácido sulfúrico, é limitada pela quantidade de mols de água. O calor liberado é elevado, podendo aquecer a temperatura do sistema a temperaturas muito altas, sendo necessário o controle da temperatura no tanque.

Com o calor de dissolução liberado para o meio, será possível aquecer o sistema mistura e tanque ( $Q_{\text{sist}} = Q_{\text{tanque}} + Q_{\text{sol}}$ ), obtendo o calor que será transferido para as paredes do tanque ( $\Delta Q_{\text{sist}}$ ). Sendo o calor da diluição liberado tridimensionalmente, basicamente para toda a solução, para as paredes do fundo do tanque, para a parte superior (com ar entre a tampa do tanque e a solução) e também para as paredes laterais do tanque (local da aplicação das células termogeradoras).

Assim, supondo que o calor tenha sua propagação dividida igualmente no volume do tanque, e assumindo a mesma variação da temperatura. A parte inferior do tanque (o fundo), a área é dada pelo diâmetro da base ( $\varnothing = 1,80$  metros para o tanque de 5 000 litros) e pela equação (31). Para a parte superior, é necessária a área da superfície para a condução de calor para o ar (sendo o diâmetro do topo igual ao diâmetro da base), e os cálculos da área da lateral pelas equações (32), (33), (34) e (35), com o volume convertido de 5 000 litros para  $5 \text{ m}^3$ . [8, 19, 26]



$$A_{base} = \pi \cdot r_{base}^2 = \pi \cdot (0,9)^2 \cong 2,545 \text{ m}^2 \quad (31)$$

$$A_{cond_{lat}} = 2\pi \cdot r_{base} \cdot H_{lateral_{contato}} \quad (32)$$

$$H_{lateral_{contato}} = \frac{V}{\pi \cdot r_{base}^2} \quad (33)$$

$$H_{lateral_{contato}} = \frac{5}{\pi \cdot (0,9)^2} = 1,965 \text{ m} \quad (34)$$

$$A_{cond_{lat}} = 2\pi \cdot 0,9 \cdot 1,965 = 11,112 \text{ m}^2 \quad (35)$$

A transferência de calor por condução para o material do tanque de mistura, com a espessura do polipropileno, de parede dupla, de  $L = 16 \text{ mm}$ , é dada com as equações (36), (37) e (38), com a condutividade térmica do PP de ( $k = 0,25 \text{ W/K.m}$ ) e com o coeficiente convectivo do ar de ( $h \cong 20 \text{ W/K.m}^2$ ). [8, 19, 26]

$$Q_{cond_{base}} = - \frac{0,25 \cdot 2,545}{0,016} \cdot \Delta\theta \cong - 39,766 \cdot \Delta\theta \quad (36)$$

$$Q_{cond_{lateral}} = - \frac{0,25 \cdot 11,112}{0,016} \cdot \Delta\theta = - 173,625 \cdot \Delta\theta \quad (37)$$

$$Q_{cond_{topo}} = - \frac{0,026 \cdot 2,545}{0,135} \cdot \Delta\theta = - 50,9 \cdot \Delta\theta \quad (38)$$

Com a quantidade de calor da dissolução se dividindo igualmente por estes meios, a quantidade de calor ( $\Delta Q_{lateral}$ ), utilizada para a transferência para as paredes laterais do tanque, é o resultado da razão das quantidades de calor no sistema da diferença do calor da solução com o calor de dissolução, como mostra a Tabela 10, com exceção da concentração de 10%, em que não libera calor necessário para aquecer a solução.

Tabela 10. Diferença de calor da dissolução e do sistema.

$\%_{\text{solv}}$ [v/v]	$\Delta H_{\text{disT}}$ [kJ]	$Q_{\text{sol}}$ [kJ]	$\Delta Q_{\text{lateral}}$ [Kj]
20	- 1 373 068,9	970 931,4	- 264 183,1
30	- 2 059 603,4	931 764,2	- 740 930,8
40	- 2 746 137,8	892 597,1	- 1 217 678,5
50	- 3 432 672,3	853 429,9	- 1 694 426,2
60	- 4 119 206,8	814 262,7	- 2 171 173,9
70	- 4 805 741,2	775 095,5	- 2 647 921,6
80	- 4 059 392,2	735 928,4	- 2 183 340,4
90	- 2 029 696,1	696 761,2	- 875 667,9

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como demonstra os cálculos das Tabelas 8 e 9, a diferença de calor do sistema para concentração de 10% não é suficiente para aquecer o sistema até a temperatura desejada, já em 20%, é suficiente, porém com uma diferença calor resultante baixa, em comparação com os outros valores encontrados.

Assim, a temperatura na superfície externa da lateral tanque de polipropileno (PP), com a temperatura ambiente de 25 °C e o calor da reação de diluição do ácido sulfúrico em água, é dada com os cálculos pela equação (38) e inseridos os valores calculados na Tabela 11.

Tabela 11. Temperatura na superfície externa para cada mistura diluída.

$\%_{\text{solv}}$ [v/v]	$\Delta Q_{\text{lateral}}$ [Kj]	$\Delta\theta$ [°C ou K]	$\theta_{\text{ext}}$ [°C]
20	- 264 183,1	15,22	40,22
30	- 740 930,8	42,67	67,67
40	- 1 217 678,5	70,13	95,13
50	- 1 694 426,2	97,59	122,59
60	- 2 171 173,9	125,05	150,05
70	- 2 647 921,6	152,51	177,51
80	- 2 183 340,4	125,75	150,75
90	- 875 667,9	50,43	75,43

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$$\Delta Q_{lateral} = - \frac{0,25 \cdot 11,112}{0,016} \cdot (\theta_{ext} - \theta_{amb}) \quad (38)$$

Com os valores encontrados, quanto maior a concentração da solução diluída, maior a quantidade de calor dissipada e maior a transferência de calor através da solução do tanque, assim, maior a capacidade de elevar a temperatura externa, porém, em 80%, já que há uma menor quantidade de água para desprotonar o ácido sulfúrico, comparado com as diluições de menores concentrações, liberando menor quantidade de calor. A temperatura externa do tanque, com os cálculos, pode se elevar até próximo dos 170 °C, porém na prática, ocorre o controle da temperatura internamente no tanque, que pode afetar a transferência de calor por condução e convecção, sendo necessário testes práticos. Os cálculos nos fornecem uma possível variação da temperatura de 40 a 75 °C para a utilização das células termogeradoras, sendo essas temperaturas a máxima e mínima utilizada para os cálculos.

As pastilhas termoelétricas mais encontradas no mercado são os TEC (*Thermoelectric Cooler*), com o mesmo princípio de funcionamento do TEG (*Thermoelectric Generator*), e possuem, para cada modelo, um *datasheet* com as tabelas de potencial gerado com a diferença de temperatura.

Com sua utilização em contato com as paredes externas do tanque, a temperatura do lado quente será a temperatura da superfície externa calculada no tópico anterior, e a temperatura do lado frio, a temperatura oposta na célula, inicialmente sendo a temperatura ambiente de 25 °C, podendo ter o ar aquecido por convecção da superfície externa do tanque (lado quente da pastilha).

Com a diferença de temperatura aplicado na célula ( $\Delta\theta_{cel}$ ), a variação de temperatura que pode ser utilizada sem danificar o equipamento, possui uma faixa de 40 a 75 °C. A equação (37) fornecendo a diferença de temperatura na célula, ( $\Delta\theta_{cel}$ ), pela temperatura externa do tanque ( $\theta_{ext}$ ) e a temperatura ambiente ( $\theta_{amb}$ ), de 25 °C. A temperatura média do sistema,  $\theta_M$ , afeta diretamente a resistência interna da célula e conseqüentemente a tensão de saída, e é calculada pela equação (38). Com as temperaturas mínima e máxima, sem danificar o tanque, os cálculos da temperatura na célula e da temperatura média do sistema, foram inseridos na Tabela 12.

$$\Delta\theta_{cel} = \theta_{ext} - \theta_{amb} = \theta_{ext} - 25 \quad (37)$$

$$\theta_M = \frac{\theta_{ext} + \theta_{amb}}{2} \quad (38)$$

Tabela 12. Variação de temperatura e temperatura média aplicados na célula termo geradora.

$\%_{\text{solv}}$ [v/v]	$\theta_{\text{ext}}$ [°C]	$\Delta\theta_{\text{cel}}$ [°C ou K]	$\theta_M$ [°C]
(mínimo)	40	15	32,5
(máximo)	75	50	50,0

Fonte: Elaborado pelo Autor.

O potencial gerado (U) está diretamente relacionado com a variação da temperatura aplicada, a temperatura média e o coeficiente seebeck ( $\alpha$ , de unidade V/K), com uma maior tensão diretamente proporcional com uma maior variação da temperatura, levando em conta também a resistência interna da célula.

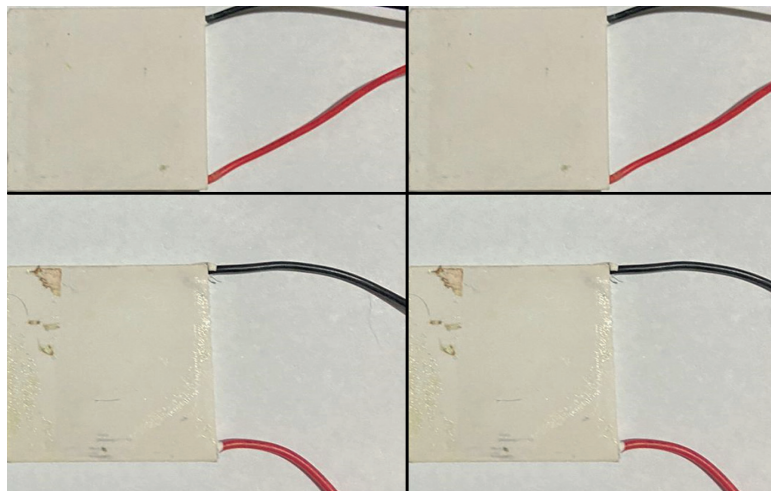
A temperatura controlada no interior do tanque de 75 °C pode conduzir calor para as paredes do tanque, o esquentando. Com a possível variação da temperatura, com mínima de 40 °C e máxima de 75 °C (devido ao controle da temperatura interna do tanque), será possível a conversão de energia térmica em elétrica.

A maior parte das células comerciais encontradas são compostas de Telureto de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), com vários pares de semicondutores do tipo n e do tipo p ligados em série, com o coeficiente seebeck próximo de  $\alpha \cong 25\text{mV/K}$ , é possível gerar um potencial para cada célula através da relação com a diferença de temperatura, a resistência interna e a corrente gerada.

Com base nos trabalhos acadêmicos com a conversão da energia térmica para elétrica com as células, para as condições com variação de temperatura de 50 °C e temperatura média de 50 °C, um módulo é capaz de gerar entre 1 000 a 2 000 mV (1 a 2 V), aperfeiçoando a potência gerada com a associação dos módulos em circuitos mistos em série e paralelo, sendo necessário testes experimentais. [33-34]

As dimensões das células são de 40 por 40 mm, de área  $1600\text{ mm}^2$  ( $1,6 \cdot 10^{-3}\text{ m}^2$ ), por serem consideravelmente pequenas em relação ao tanque, que apresenta uma grande área de contato, é possível a utilização de várias células associadas, e utilizando a área lateral para inserção das células, assumindo o esquema de montagem, como na Figura 5, com um espaço entre as células, para a fiação, de 2 cm (20 mm) a área de aplicação de cada célula passa a ser  $3600\text{ mm}^2$  ( $3,6 \cdot 10^{-3}\text{ m}^2$ ), e sendo a área da condução térmica próxima de  $11\text{ m}^2$ , é possível uma disposição, ao longo de toda a lateral do tanque (de 5000 litros de material PP), de mais de 3000 células.

Figura 5. Esquema de montagem das células com espaço entre elas.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como o calor do tanque pode aquecer também o lado frio do módulo, por meio da convecção térmica, é necessário o controle da temperatura externa dos tanques de mistura para melhor aproveitamento do coeficiente seebeck das células, com o fabricante recomendando a utilização de dissipadores de calor no lado frio do módulo.

Em uma área de trabalho para diluição do ácido sulfúrico, é necessário um ambiente ventilado e com proteção dos raios UV (devido ao aumento da temperatura com o aquecimento solar), sendo possível em alguns casos, a não utilização dos dissipadores de calor no lado frio devido ao controle e ventilação da temperatura no ambiente de trabalho dos tanques de mistura, com testes experimentais com verificação das temperaturas do sistema.

Como a eficiência do potencial gerado está diretamente relacionado com a variação de temperatura aplicado nos módulos, alguns fatores podem influenciar na eficiência de geração energética.

O primeiro fator é a diferença de temperatura na célula, para garantir uma melhor diferença de temperatura, é necessária a utilização de dissipadores de calor ou outras medidas de controle da temperatura do lado frio da célula (a temperatura ambiente), como por exemplo ventiladores, ar-condicionado, afetada também por dias frios (inverno) e dias quentes (verão).

A taxa de transferência de calor pode ser afetada também, devido a quantidade da solução (para outros valores não sendo 5 000 litros, podem apresentar outra quantidade de calor necessária para aquecer a solução e o tanque).

A dissolução do ácido sulfúrico libera grandes quantidades de calor, e para grandes volumes de diluição, pode aumentar drasticamente a temperatura do sistema e pode danificar o tanque (com cada material suportando uma temperatura máxima), assim a temperatura é controlada

com a vazão de ar comprimido com controle direto em relação a temperatura da solução. Por ser um tanque de mistura, há agitadores, de potência diferente para cada aplicação (dimensões do tanque). Com o uso dos agitadores e o ar comprimido, pode aumentar a transferência de calor, por convecção, e assim elevar a temperatura do lado externo do tanque.

Quando a diluição do ácido é em poucas quantidades de água, concentrações altas da solução final, a dissolução do ácido, devido a quantidade de mols, apresenta menor liberação de energia, como também, em concentrações baixas da solução final, com a menor quantidade de liberação de energia para o meio devido a menor quantidade do número de mols do ácido sulfúrico.

A taxa de convecção do ar, devido a transferência por condução do tanque, pode elevar a temperatura do lado frio do módulo, sendo necessário a verificação constante prática das temperaturas.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A diluição do ácido sulfúrico em água possui caráter exotérmico, em que libera calor para o meio por meio da dissolução do ácido. Através da variação de entalpia de dissolução, com a variação da energia interna das moléculas, é possível observar um aumento na temperatura, que aquece a massa total da mistura e também o tanque de mistura.

Com o aquecimento do tanque de mistura, através da taxa de calor, e suas propriedades térmicas e físicas, como a condutividade térmica, a área e espessura, é possível calcular a temperatura externa no tanque com a variação da temperatura em seu interior.

Através dos cálculos, baixas concentrações de ácido na solução final diluída não é suficiente para aquecer a solução, como também não aquece suficiente a parede externa do tanque, o que diminui a diferença de temperatura aplicada na célula.

A temperatura do exterior do tanque aquece os módulos (geradores termoelétricos) que com o efeito seebeck, gera uma diferença de potencial com a diferença de temperatura aplicado nas extremidades opostas da célula.

Os valores obtidos são de referência teórica, sendo necessário a verificação dos parâmetros necessários para o reaproveitamento como também sobre os fatores que podem influenciar na eficiência na parte prática.

Com base nos cálculos teóricos, é possível a conversão de energia térmica para elétrica, porém é necessário levar em conta os fatores que influenciam na eficiência para a realização dos testes práticos.

O efeito seebeck não possui largo conhecimento no Brasil, porém está cada vez mais se desenvolvendo em outros países. O tema de conversão de energia térmica para elétrica é de grande interesse, e será uma possível opção para trabalhos futuros.



## REFERÊNCIAS

1. EXAME. **IBGE retrata 100 anos de mudanças no país**. São Paulo, SP, 2008. Disponível em: <<https://exame.com/economia/ibge-retrata-100-anos-de-mudancas-no-pais-m0074350/>>. Acesso em 01/09/2022.
2. Poder360. **Brasil chega a 213,3 milhões de habitantes, diz IBGE**. Distrito Federal, Brasília, 2021. Disponível em: <<https://www.poder360.com.br/brasil/brasil-chega-a-2133-milhoes-de-habitantes-diz-ibge/>>. Acesso em 01/09/2022.
3. Associação Brasileira da Indústria Química. **O Desempenho da Indústria Química Brasileira 2021**. ABIQUIM. 2021.
4. GALEMBECK, Fernando, et. al. **Indústria Química: Evolução Recente, Problemas e Oportunidades**. Química Nova. vol. 30, no. 6, p. 1413-1419. 2007.
5. CAMPOS, Vinícius Rangel. **Ácido Sulfúrico (CAS No. 7664-93-9)**. Métodos de Preparação Industriais de Solventes e Reagentes Químicos, Revista Virtual de Química, vol. 3, no. 3, p. 210-214.
6. PEREIRA, Mariana Mello Santos Cerveira. GIESE, Ellen Cristine. CARNEIRO, Manuel Castro. **Extração de potássio da amazonita para produção de fertilizantes**. XXVII Jornada de Iniciação Científica e III Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. 2019.
7. MONTEIRO, Ana Luisa de Oliveira. MEDANI, Luciana Velasco. **Estudo de segurança de processo industrial na produção de amônia por gás de síntese**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química e de Petróleo). Universidade Federal do Fluminense. Niterói – RJ. 2015.
8. ATKINS, Peter. JONES, Loretta. **Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5ª edição. Universidade de São Paulo - São Paulo. Editora Bookman, 2012.
9. FERNANDES, Alberto Emanuel Simões dos Santos. **Conversão de Energia com Células Peeltier**. Dissertação de Mestrado (Energia Renováveis). Faculdade de Ciências e Tecnologia. Lisboa – Portugal. 2012.
10. SANTOS, Amábile Giotto dos, et al. **Produção industrial de ácido sulfúrico a partir do dissulfeto de ferro**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS. 2021.
11. SANTOS, Angélica Gontijo. **Simulação e avaliação econômica da produção de ácido sulfúrico via processo de contato**. Monografia (Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG. 2019.
12. CANTALUPO, Gabriel Brito. MORAES, Marcello Adriano Porto de. **Análise de falha de tubo de aço inoxidável de condução de ácido sulfúrico: estudo de caso**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica). Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ. 2022.
13. MOSAIC Fertilizantes. **Ficha de informações de Segurança de Produtos Químicos – Ácido Sulfúrico**. 2020

14. MABILY. **Como armazenar ácido sulfúrico a 98%**. Mabilly Comércio. 2019. Disponível em: <<https://www.mabillycomercio.com.br/pagina/como-armazenar-acido-sulfurico-a-98.html>>. Acessado em 11 de outubro de 2022.
15. SILVA, R. C. B. **Química: Físico – Química**. Editora da Universidade Estadual do Ceará, EdUECE. Fortaleza, Ceara. 2019.
16. FERNANDES, F. A. N. PIZZO, S. M. MORAES JR, D. **Termodinâmica Química**. 1ª Edição. 2006.
17. SMITH, J. M. VAN NESS, H. C. ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7ª Edição. Editora LTC, Rio de Janeiro, RJ. 2007.
18. BROWN, T. L., et. al. **Química, a Ciência Central**. 13ª Edição. Editora Pearson Education do Brasil. São Paulo, SP. 2016.
19. ÇENGEL, Y. A. GHAJAR, A. J. **Transferência de Calor e Massa: uma abordagem prática**. 4ª Edição. Editora AMGH. Porto Alegre, RS. 2012.
20. INCROPERA, F. P. LAVINE, A. S. BERGMAN, T. L. DEWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 7ª Edição. Editora LTC, Rio de Janeiro, RJ. 2014.
21. NETO, José Barroso de Carvalho. **Aplicação do efeito seebeck na conversão da energia térmica em elétrica**. Trabalho de Conclusão de Curso (Ciência e Tecnologia). Universidade Federal Rural do Semiárido – UFERSA. Caraúbas, RN. 2018.
22. ZOU, Mohamed Amine, et. al. **A Review on Thermoelctric Generators: Progress and Applications**. *Energies* v. 13, n. 14, p. 3606. 2020. Disponível em <<https://doi.org/10.3390/en13143606>>. Acessado em 15 de outubro de 2022.
23. VIEIRA, Deivid Pedroso. RIZATKI, Jorge Ricardo. **Utilização do efeito seebeck para recuperação de energia em motores de combustão interna**. *Revista Vincci – Periódico Científico da Faculdade SATC*, v. 3, n. 1, p. 224-241. 2018.
24. Santos, Rafael Formenton Macedo dos. SPINELLI, José Eduardo. **Análise da geração de energia elétrica por meio da utilização de conversores tipo TEG em lingotamento contínuo de aços**. *Matéria (Rio de Janeiro)* vol. 24, n. 3. Rio de Janeiro. 2019. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0778>>. Acesso em 15 de outubro de 2022.
25. BRASKEM. **Leitura Técnica: Resistência Química do Polipropileno**. BRASKEM. 2010. Disponível em <[https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm\\_tecnico/Resistencia\\_quimica%20\\_PP.pdf](https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Resistencia_quimica%20_PP.pdf)>. Acesso em 30 de outubro de 2022.
26. INCOMPLAST. **Polipropileno (PP)**. INCOMPLAST. Disponível em <<https://incomplast.com.br/polipropilenopp/>>. Acesso em 30 de outubro de 2022.
27. BUILES, Blanco. ANDREA, Juliana. **Polietileno (HD, MD, LD)**. *Ciência dos Materiais. Engenharia Biomédica*. 2022. Disponível em <<https://repository.eia.edu.co/handle/11190/4574>>. Acesso em 30 de outubro de 2022.

28. BRASKEM. **Leitura Técnica: Resistência Química do Polietileno**. BRASKEM. 2010. Disponível em <[https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm\\_tecnico/Resistencia\\_quimica%20\\_PE.pdf](https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Resistencia_quimica%20_PE.pdf)>. Acesso em 30 de outubro de 2022.
29. INCOMPLAST. **Polietileno (PEAD)**. INCOMPLAST. Disponível em <<https://incomplast.com.br/polietileno-pead/>>. Acesso em 30 de outubro de 2022.
30. Casa das Gaxetas. **Tabela de Compatibilidade Química - PTFE**. Casa das Gaxetas. 2016. Disponível em <<https://gaxetas.com.br/wp-content/uploads/2021/06/Tabela-de-Compatibilidade-Quimica-PTFE.pdf>>. Acesso em 30 de outubro de 2022.
31. INCOMPLAST. **PTFE**. INCOMPLAST. Disponível em <<https://incomplast.com.br/ptfe//>>. Acesso em 30 de outubro de 2022.
32. DOMINGUES, Juan. **Caracterização e aplicação de geradores termoelétricos na captação de calor residual**. Dissertação (Ciências Ambientais). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP. Sorocaba, SP. 2022.
33. DEBORTOLLI, Marco Aurélio. **Estudo da utilização das células de peltier com rastreamento de máxima potência para geração de energia elétrica**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Elétrica). Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville, SC. 2016.
34. SANTOS, Ledson Pedro E. **Estudo da aplicação e desenvolvimento de um gerador termoeletrico para cogeração em automóveis**. Dissertação (Engenharia Mecânica). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB. 2020.
35. DePauw University. **Enthalpy of Diluting a Strong Acid**. Disponível em <[http://dpwadweb.depauw.edu/harvey\\_web/Chem260/Chem260pdfs/WorksheetKeys/diluteStrongAcid\\_key.pdf](http://dpwadweb.depauw.edu/harvey_web/Chem260/Chem260pdfs/WorksheetKeys/diluteStrongAcid_key.pdf)>. Acesso em 1 de novembro de 2022.