



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

ARIELDER APARECIDO GABRIEL SILVA DE SOUZA

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO SOBRE A COMPOSIÇÃO,
MORFOLOGIA E CAPACIDADE DO MATERIAL ATIVO POSITIVO DE
BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO VENTILADAS**

Recife - PE

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

ARIELDER APARECIDO GABRIEL SILVA DE SOUZA

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO SOBRE A COMPOSIÇÃO,
MORFOLOGIA E CAPACIDADE DO MATERIAL ATIVO POSITIVO DE
BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO VENTILADAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. André Galembeck

Recife - PE

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Souza, Arielder Aparecido Gabriel Silva de.

Influência das condições de formação sobre a composição, morfologia e capacidade do material ativo positivo de baterias chumbo-ácido ventiladas / Arielder Aparecido Gabriel Silva de Souza. - Recife - PE, 2024.

71f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

Orientação: André Galembeck.

Inclui referências.

1. Baterias chumbo-ácido; 2. Formação; 3. Eletrodo Positivo; 4. Otimização do PAM. I. Galembeck, André. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central


ARIELDER APARECIDO GABRIEL SILVA DE SOUZA

**“Influência das condições de formação sobre a composição,
morfologia e capacidade do material ativo positivo de baterias
chumbo-ácido ventiladas”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.


Aprovada em: 30/04/2024

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **ANDRE GALEMBECK**
Data: 06/05/2024 19:35:32-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>


Prof. André Galembeck (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 **EDUARDO HENRIQUE LAGO FALCAO**
Data: 06/05/2024 20:39:49-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão

Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 **GILBERTO AUGUSTO DE OLIVEIRA BRITO**
Data: 16/05/2024 14:12:14-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Gilberto de Oliveira Brito

Universidade Federal de Uberlândia

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, pelo dom do aprendizado.

Aos meus pais, Sebastião Mário e Edimara, por me proporcionarem a oportunidade de estudar e por todo o apoio incondicional que me permitiu alcançar meus objetivos.

À minha esposa, Aline Ramos, pela paciência, compreensão e constante apoio durante toda essa jornada. Obrigado por estar ao meu lado em todos os momentos, especialmente nos mais desafiadores.

Ao professor André Galembeck, por aceitar o desafio da orientação deste trabalho e pelas contribuições ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

Ao Laboratório CHICO e aos amigos Euzebio Skovroinski e Yolice Ruiz, pelo suporte e colaboração nas análises de caracterização.

Ao professor Gilberto Augusto, por ter me apresentado ao fascinante universo das baterias e por despertar em mim o interesse por essa área tão relevante e promissora.

À empresa Acumuladores Moura, pelo fornecimento das amostras de baterias utilizadas nos ensaios.

Ao Instituto de Tecnologia Édson Mororó Moura (ITEMM), pelo incentivo, pela disponibilização dos equipamentos essenciais à realização dos ensaios elétricos.

A toda a equipe do laboratório elétrico do ITEM, pelo suporte técnico e dedicação durante as etapas experimentais.

Por fim, à Universidade Federal de Pernambuco e a todos os professores do Departamento de Química Fundamental, pelo conhecimento compartilhado e pela formação sólida que recebi ao longo dessa minha trajetória acadêmica.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. Projeto inicial da bateria de chumbo-ácido de Planté. Fonte: (KURZWEIL, 2010).....	17
FIGURA 2.2. Modificação do projeto inicial da bateria de chumbo-ácido de Planté. Fonte: (KURZWEIL, 2010).....	18
FIGURA 2.3. Bateria de Planté que está exposta no Museu da Ciência em Londres. Fonte: (LINDA-LIBRARY-HALL).	18
FIGURA 2.4. Veículo elétrico desenvolvido por Gustave Trouvé. Fonte: (AUTOVISION, 2017).....	20
FIGURA 2.5. Ilustração de uma bateria chumbo-ácido de 1912. Fonte: (LIBRARYSCIENCE, 2011).	21
FIGURA 2.6. Veículo japonês Honda Accord de 1980; (b) Ilustração de uma bateria VRLA AGM.....	22
FIGURA 2.7. (a) Diferença entre a UltraBattery e uma bateria chumbo ácido convencional (FURUKAWA); (b) Veículo híbrido Honda Insight.....	23
FIGURA 2.8. (a) Design convencional de uma grade de bateria chumbo-ácido (PAVLOV, 2011); (b) Coletor de corrente ArcActive em feltro de carbono (GARCHE, et al., 2017).	23
FIGURA 2.9. Modelos de baterias chumbo ácido. Fonte: Home Power Magazine.....	24
FIGURA 2.10. Possibilidades para a placa negativa em uma bateria chumbo-ácido. Fonte: (MOSELEY, et al., 2015).....	24
FIGURA 2.11. Processos eletroquímicos da descarga de uma célula chumbo-ácido. Fonte: (GARCHE, et al., 2017).	26
FIGURA 2.12. Processos eletroquímicos da carga de uma célula chumbo-ácido. Fonte: (GARCHE, et al., 2017).	27
FIGURA 2.13. Fluxograma tecnológico para a fabricação de baterias chumbo ácido. Fonte: Adaptado de (PAVLOV, 2011).....	29
FIGURA 2.14. Efeito da temperatura sobre a composição da massa. Fonte: (PAVLOV, 2011).....	31
FIGURA 2.15. Influência da razão H_2SO_4/LO (óxido de chumbo) sobre a composição da massa. Fonte: (PAVLOV, 2011).	32
FIGURA 2.16. Morfologia de uma massa 3BS prepara com razão H_2SO_4/LO de 6% e temperatura inferior a 80°C. Fonte: (PAVLOV, 2011).	32
FIGURA 2.17. Mudanças na composição de fase, composição química, potenciais em circuito aberto e sob carga de corrente (i) durante a formação da placa da placa positiva em solução de H_2SO_4 com densidade de 1150 gL^{-1} . Fonte: (PAVLOV, 2011).	33

FIGURA 2.18. Esquema geral das reações durante (a) o primeiro e (b) o segundo estágio de formação da PAM. Fonte: (PAVLOV, 2011).	34
FIGURA 2.19. Evolução da composição do eletrodo positivo de uma bateria chumbo-ácido durante o processo de formação. Fonte: (PAVLOV, 2011).	35
FIGURA 2.20. Modelo para estrutura PAM proposto por (DIMITROV, et al., 2001).....	35
FIGURA 2.21. Microestrutura do PAM em diferentes magnificações. (a) <20.000x; (b) 20.000x; (c) 100.000x. Fonte: (DIMITROV, et al., 2001).	36
FIGURA 2.22. Macroestrutura do PAM em diferentes magnificações. Fonte: (PAVLOV, 2011).	36
FIGURA 2.23. Microscopia eletrônica de transmissão de partículas de PbO ₂ : (a) zonas fortemente hidratadas, (b) crescimento das zonas de desidratação (possível zonas de hidróxido), (c) zonas de PbO ₂ . Fonte: (PAVLOV, et al., 1989).	37
FIGURA 2.24. TEM de partículas de dióxido de chumbo de PAM. (a) partículas de PbO ₂ com zonas de cristal e gel; (b) visão mais próxima da zona de gel de uma partícula de PbO ₂ ; (c) Partículas de PbO ₂ com predominantemente zonas cristalinas. Fonte: (PAVLOV, 2011).	37
FIGURA 2.25. Ilustração da suposta cadeia polimérica existente na zona gel do eletrodo positivo. Fonte: (PAVLOV, 2011).	39
FIGURA 2.26. Modelo da estrutura do sistema gel-cristal presente no eletrodo positivo (placa positiva) de uma bateria chumbo-ácido. Fonte: (PAVLOV, 1992).	40
FIGURA 4.1. Esquematização do protótipo de bateria utilizado nos experimentos. Adaptado de (PINNANGUDI, et al., 2017).	42
FIGURA 4.2. Perfis de formação usados no experimento. (a) SD-SP (sem descarga e sem pausa, padrão); (b) SD-CP (sem descarga e com pausa); (c) CD-SP (com descarga e sem pausa) e (d) CD-CP (com descarga e com pausa).	45
FIGURA 5.1. Teor de PbO ₂ dos eletrodos positivos formados com diferentes perfis de corrente, densidades de eletrólito e Ah de carga (7,89 e 15,78 x CN).	47
FIGURA 5.2. Reações elementares que ocorrem no eletrodo positivo. Fonte: (PAVLOV, et al., 2000)	48
FIGURA 5.3. Composição de fase de dois eletrodos formados com AhCHA equivalente a 7,89 x CN, diferentes soluções e perfis de formação: (a) Usando solução 1100 g/L e perfil de formação CP/SD; (b) Usando solução 1215 g/L e perfil de formação SP/SD.	50
FIGURA 5.4. Macroporosidade dos eletrodos positivos formados com diferentes perfis de formação, densidades de eletrólito e Ah de carga (7,89 e 15,78 x CN).	52

FIGURA 5.5. Área superficial específica dos eletrodos positivos formados com diferentes perfis de corrente, densidades de eletrólito e Ah de carga (7,89 e 15,78 x CN).	54
FIGURA 5.6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do eletrodo que apresentou maior teor de PbO ₂ (formado com 7,89 x CN, solução 1215 g/L e perfil SP/SD que é o padrão usado pelas fábricas): (a) Macroestrutura; (b) Microestrutura.....	56
FIGURA 5.7. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do eletrodo que apresentou menor teor de PbO ₂ (formado com 7,89 x CN, solução 1100 g/L e perfil CP/SD): (a) Macroestrutura; (b) Microestrutura.....	57
FIGURA 5.8. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (STEM) em partículas de PbO ₂ do eletrodo que apresentou maior teor de PbO ₂ (formado com 7,89 x CN, solução 1215 g/L e perfil SP/SD que é o padrão usado pelas fábricas): (a) Campo claro; (b) Campo escuro.	58
FIGURA 5.9. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (STEM) em partículas de PbO ₂ do eletrodo que apresentou menor teor de PbO ₂ (formado com 7,89 x CN, solução 1100 g/L e perfil CP/SD): (a) Campo claro; (b) Campo escuro.....	58
FIGURA 5.10. Perfil da Capacidade C ₂₀ vs Área Superficial Específica de eletrodos positivos formados em soluções de H ₂ SO ₄ com diferentes densidades e AhCHA equivalente a: (a) 7,89 x CN e (b) 15,78 x CN.	59
FIGURA 5.11. Perfil da Capacidade vs Teor de PbO ₂ de eletrodos positivos formados em soluções de H ₂ SO ₄ com diferentes densidades e AhCHA equivalente a 7,89 x CN: (a) em baixo regime de descarga (C ₂₀) e (b) em alto regime de descarga (C ₃).....	60
FIGURA 5.12. Perfil da Capacidade vs Teor de PbO ₂ de eletrodos positivos formados em soluções de H ₂ SO ₄ com diferentes densidades e AhCHA equivalente a 15,78 x CN: (a) em baixo regime de descarga (C ₂₀) e (b) em alto regime de descarga (C ₃).....	62
FIGURA 5.13. Distribuição do sulfato de chumbo através da espessura da placa positiva	63
FIGURA 5.14. Representação esquemática do avanço da zona de reação durante a descarga considerando as diferentes zonas existentes dentro da partícula de PbO ₂ . Fonte: Adaptado de (ROCHA, 2004).	64
FIGURA 5.15. Capacidade de eletrodos positivos formados com diferentes perfis de corrente, densidades de eletrólito e AhCHA equivalente a 7,89 e 15,78 x CN: (a) em baixo regime de descarga (C ₂₀) e (b) alto regime de descarga (C ₃).	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1. Planejamento experimental.....	44
TABELA 4.2. Combinações dos níveis e fatores.....	44
TABELA 5.1. Conteúdo percentual das fases cristalinas de dois eletrodos formados com AhCHA equivalente a 7,89 x CN, diferentes soluções e perfis de formação.....	50
TABELA 5.2. Comparativo entre as capacidades dos eletrodos que foram submetidos a análise de difração de raios-X.	51

RESUMO

A performance das baterias chumbo-ácido é influenciada não apenas pelo regime de operação, mas também pelas condições às quais foram submetidas durante o processo de produção. Um desafio para as indústrias de baterias é garantir que a capacidade estimada durante o projeto da bateria seja alcançada no processo de formação dos eletrodos. Normalmente, as baterias saem desse processo com apenas 70% a 85% da capacidade projetada. Isso é avaliado por meio de testes de capacidade e análises químicas do PbO_2 presente nos eletrodos positivos. Esse último consiste em partículas de PbO_2 em diferentes zonas (hidratadas ou amorfas e zonas cristalinas). As zonas cristalinas dividem-se em α - PbO_2 , conhecida como o "esqueleto" da massa ativa, e β - PbO_2 , que participa nos processos de carga e descarga denominada estrutura energética. Como essas zonas são geradas durante a formação dos eletrodos, as condições desse processo podem alterar o equilíbrio entre elas, afetando a capacidade inicial da bateria. Esse trabalho teve por objetivo avaliar a influência das condições de formação sobre a composição, morfologia e capacidade do material ativo positivo de baterias chumbo-ácido ventiladas, bem como, determinar as condições ótimas de formação. Todas as condições de formações avaliadas produziram eletrodos positivos com teor de PbO_2 acima de 80%. A Mp (macroporosidade) do eletrodo, em formações com baixo nível de carga ($7,89 \times \text{CN}$ – Capacidade Nominal) e solução de H_2SO_4 a 1100 g/L, tende a aumentar à medida que se implementam, ao perfil de formação padrão (SD/SP – Sem Descarga/Sem Pausa), condições adicionais de pausa e descarga, originando os perfis SD/CP (Sem Descarga/Com Pausa), CD/SP (Com Descarga/Sem Pausa) e CD/CP (Com Descarga/Com Pausa). Por outro lado, em formações com alto nível de carga ($15,78 \times \text{CN}$), o uso de solução de H_2SO_4 com menor densidade (1100 g/L) resulta em uma Mp constante em torno de 50%. A área superficial específica do eletrodo foi máxima quando a formação foi realizada com H_2SO_4 a 1215 g/L, utilizando o perfil SD/SP para baixo nível de carga e SD/CP para alto nível de carga. No entanto, o aumento da área superficial específica não implica, necessariamente, em um ganho de capacidade eletroquímica. As condições de formação podem alterar o sistema cristal-gel, favorecendo a predominância da zona cristalina quando se utiliza solução com densidade de 1215 g/L e baixo nível de carga ($7,89 \times \text{CN}$). Por outro lado, formações com alto nível de carga ($15,78 \times \text{CN}$) indicam a obtenção de uma proporção mais adequada entre as zonas cristalina e gel do PAM. O perfil de formação e a densidade do eletrólito podem ser ajustados para otimizar o eletrodo positivo.

Palavras-chave: Baterias chumbo-ácido; Formação; Eletrodo Positivo; Otimização do PAM.

ABSTRACT

The performance of lead-acid batteries is influenced not only by the operating regime but also by the conditions to which they were subjected during the production process. A challenge for battery industry is to ensure that the estimated capacity during the battery design stage is effectively achieved during the electrode formation process. Typically, batteries exit this process with only 70% to 85% of the designed capacity. This is assessed through capacity testing and chemical analyses of the lead dioxide present in the positive electrodes. The latter consists of lead dioxide particles distributed across different zones, including hydrated (or amorphous) and crystalline zones. The crystalline zones are divided into α -PbO₂, known as the "skeleton" of the active mass, and β -PbO₂, which participates in the charge and discharge processes and is referred to as the energy structure. Since these zones are generated during the electrode formation process, the conditions under which this process occurs can alter the balance between them, affecting the electrochemical behavior of the positive active mass and, consequently, the initial battery capacity. This study aimed to evaluate the influence of formation conditions on the composition, morphology, and capacity of the positive active material (PAM) of vented lead-acid batteries, as well as to determine the optimal formation conditions. All formation conditions evaluated produced positive electrodes with PbO₂ content above 80%. The macroporosity of the electrode, under low-charge formation conditions ($7.89 \times \text{CN}$ – Nominal Capacity) using H₂SO₄ solution at 1100 g/L, tends to increase as pause and discharge steps are added to the standard formation profile (SD/SP – No Discharge/No Pause), generating the profiles SD/CP (No Discharge/With Pause), CD/SP (With Discharge/No Pause), and CD/CP (With Discharge/With Pause). On the other hand, in high-charge formations ($15.78 \times \text{CN}$), the use of a lower-density H₂SO₄ solution (1100 g/L) results in a stable macroporosity of around 50%. The specific surface area of the electrode was highest when formation was conducted with H₂SO₄ at 1215 g/L, using the SD/SP profile under low-charge conditions and the SD/CP profile under high-charge conditions. However, an increase in the specific surface area does not necessarily imply an enhancement in electrochemical capacity. Formation conditions can disrupt the crystal-gel system, favoring the predominance of the crystalline zone when using a 1215 g/L solution and low charge levels ($7.89 \times \text{CN}$). Conversely, high-charge formation ($15.78 \times \text{CN}$) promotes a more balanced proportion between the crystalline and gel zones of the PAM. The formation profile and electrolyte density can be adjusted to optimize the characteristics of the positive electrode according to the battery's operational requirements.

Keywords: Lead-acid batteries; Formation; Positive Electrode; PAM Optimization.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	ESTADO DA ARTE.....	17
2.1	História da bateria chumbo-ácido	17
2.1.1	O Projeto de Planté	17
2.1.2	A inovação de Camille Fauré para a bateria chumbo-ácido de Planté	19
2.1.3	Evolução das baterias chumbo-ácido: Inovações pós Gaston Planté e Camille Fauré	19
2.1.4	As baterias de chumbo-ácido atuais	23
2.2	Os processos eletroquímicos da bateria chumbo-ácido	25
2.2.1	Teoria do duplo sulfato.....	26
2.2.2	Modelo de dissolução-precipitação	27
2.3	Processo de produção das baterias chumbo-ácido	28
2.4	O eletrodo positivo de baterias chumbo-ácido.....	31
2.4.1	Composição e morfologia 1: pré-formação	31
2.4.2	Processo de formação do eletrodo positivo	32
2.4.3	Composição e morfologia 2: pós-formação.....	34
2.4.4	A estrutura cristal-gel do eletrodo positivo	37
3	OBJETIVOS	41
3.1	Objetivo geral.....	41
3.2	Objetivos específicos.....	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	Materiais.....	42
4.1.1	Célula de trabalho (Protótipo de bateria industrial).....	42
4.1.2	Eletrodo de trabalho (Placa positiva)	42
4.1.3	Eletrodo de referência e contra eletrodo (Placa negativa).....	42
4.1.4	Eletrólitos	43
4.1.5	Equipamentos	43

4.1.5.1	Formação e testes de capacidade	43
4.1.5.2	Difração de raios-X	43
4.1.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão por Varredura (STEM).....	43
4.1.5.4	Área superficial específica	43
4.2	Métodos	44
4.2.1	Planejamento experimental.....	44
4.2.2	Condições de formação	44
4.2.3	Teste de capacidade C_{20} e C_3	45
4.2.4	Tratamento das amostras de material ativo positivo	45
4.2.5	Determinação da macroporosidade	46
4.2.6	Determinação do teor de PbO_2	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Influência das condições de formação sobre as características do PAM (Positive Active Material)	47
5.1.1	Composição	47
5.1.2	Morfologia	51
5.1.2.1	Macroporosidade	51
5.1.2.2	Área superficial específica.....	53
5.1.2.3	Estrutura	55
5.1.3	Capacidade.....	58
5.1.3.1	Capacidade vs Área Superficial Específica	59
5.1.3.2	Capacidade vs Teor de PbO_2	60
5.2	Determinação das condições ótimas de formação	64
6	CONCLUSÕES.....	66
7	PERSPECTIVAS.....	67
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1 INTRODUÇÃO

Conforme descrito por (PALMER , 2008), as baterias chumbo-ácido são definidas como um conjunto de acumuladores elétricos recarregáveis (elementos) interligados, construídos e utilizados para receber, armazenar e liberar energia elétrica por meio de reações eletroquímicas envolvendo chumbo e ácido sulfúrico. Tal acumulador elétrico é composto por placas positivas (cátodo), negativas (ânodo) imersas em solução de ácido sulfúrico, que são as estruturas físicas responsáveis por gerar e/ou acumular energia.

Hao *et al.* (2018) e Freitas (2017) citam que, devido ao menor custo quando comparada com outras tecnologias e o elevado grau de reciclagem de seus componentes (mais de 99%), faz com que os acumuladores chumbo-ácido sejam utilizados em vários sistemas, tais como, veículos elétricos, veículos elétricos híbridos, alimentação ininterrupta, empilhadeiras elétricas, sistemas fotovoltaicos etc.

Para cada aplicação citada, a bateria terá um desempenho diferente, ou seja, o tempo de vida e forma de falha do acumulador irá variar conforme o regime de operação imposto por cada aplicação. Por exemplo, uma bateria que opera em estado parcial de carga, ou seja, que é usada em uma faixa de estado de carga (SoC - State of Charge) entre 80% e 30%, falhará por excesso de sulfato de chumbo no eletrodo negativo (“sulfatação do eletrodo negativo”). Por outro lado, uma bateria que opera em regime onde é constantemente sobrecarregada, o principal modo de falha será a corrosão da grade (malha de chumbo que segura o material ativo positivo) do eletrodo positivo ou perda de eletrólito da bateria, por eletrólise da água (BRAGA, 2019).

Além do regime de operação, outros fatores que determinam o desempenho da bateria chumbo-ácido são as metodologias e qualidade dos processos empregados durante a produção das baterias. Atualmente, um dos principais desafios das indústrias produtoras de baterias industriais (dentre estas podemos citar as para aplicação em sistemas de armazenamento de energia - ESS - Energy Storage System) é fazer com que a bateria atinja durante o processo de formação (Processo de ativação dos eletrodos) a capacidade estimada durante a etapa de projeto da bateria. Em geral, a bateria sai do processo de formação com cerca de 70% a 85% da capacidade estimada em projeto. É importante destacar que esse nível de formação é avaliado por meio de um teste de capacidade, que consiste em descarregar a bateria com corrente constante até atingir um valor específico de tensão. O regime de descarga varia de acordo com o tipo de aplicação da bateria. Além disso, a análise

química do teor de PbO_2 presente nos eletrodos positivos também é realizada para complementar a avaliação.

A complexa estrutura da placa positiva pode ser analisada com base no modelo cristal-gel ou no modelo de pescoços (*Kugelfrafen model*). Esse último é descrito por (WINSEL, et al., 1990) como sendo um eletrodo composto por partículas esféricas de PbO_2 interconectadas, onde, conforme citado por (FREITAS, 2017), o tamanho e o formato das partículas são influenciados pelas características do processo de produção do PbO utilizado como material precursor.

Por outro lado, segundo (PAVLOV, 2011), no modelo cristal-gel as placas positivas das baterias chumbo-ácido após o processo de formação são constituídas de partículas de dióxido de chumbo (PbO_2) em zonas de diferentes composições, zonas hidratadas (amorfas) [$\text{PbO}(\text{OH})_2$] (também denominada de zona gel) e zonas de cristal (PbO_2). Essa última divide-se em fase $\alpha\text{-PbO}_2$ também conhecida como o "esqueleto" da massa ativa, e a fase que participa dos processos de carga e descarga da bateria chamada de $\beta\text{-PbO}_2$ ou estrutura energética do eletrodo positivo.

Como tanto as zonas cristais ($\alpha\text{-PbO}_2$ e $\beta\text{-PbO}_2$) quanto as zonas amorfas ($\text{PbO}(\text{OH})_2$, zona gel) formam-se durante o processo de ativação dos eletrodos (formação) há possibilidade das condições de formação utilizadas (densidade do eletrólito, nível de carga e procedimento de carga) modificar a proporção entre tais zonas afetando os processos eletroquímicos que ocorrem na massa ativa positiva durante a carga/descarga da bateria e consequentemente sua capacidade inicial.

Na presente dissertação, são apresentados os resultados da influência das condições de formação sobre a composição, morfologia e capacidade inicial de baterias chumbo-ácido ventiladas levando em consideração o modelo cristal-gel de (PAVLOV, 2011). O texto está dividido em oito capítulos, apresentados brevemente a seguir.

No Capítulo 2, **Estado da Arte**, inicialmente é descrita a história da bateria chumbo-ácido, indo desde o projeto inicial desenvolvido por Gaston Planté (e inovado por Camille Fauré) até os modelos atuais. O capítulo segue com a descrição e ilustração das reações eletroquímicas que ocorrem na bateria. Posteriormente é descrita toda a cadeia produtiva de uma bateria chumbo-ácido. Por fim, apresenta-se o eletrodo positivo da bateria e sua estrutura cristal-gel.

No Capítulo 3, **Objetivos**, estão descritos os objetivos dessa dissertação.

No Capítulo 4, **Materiais e Métodos**, são mostrados os materiais e os métodos com o objetivo de permitir a reprodução dos experimentos.

No Capítulo 5, **Resultados e Discussão**, são apresentados e discutidos os resultados obtidos. O capítulo é dividido em três partes. Na primeira, faz-se uma análise da influência das condições de formação sobre a composição do eletrodo positivo, na segunda, sua influência sobre a morfologia e a terceira parte trata da influência sobre a capacidade do eletrodo positivo.

No Capítulo 6 encontram-se as **Conclusões**.

No Capítulo 7, **Perspectivas**, estão descritas as possibilidades de trabalhos futuros.

No Capítulo 8 estão relacionadas as **Referências Bibliográficas** utilizadas.

2 ESTADO DA ARTE

“Um produto científico é resultado dos esforços de muitos cientistas cujo trabalho abriram o caminho para a invenção, ou seja, o produto nunca nasce espontaneamente na mente de um pesquisador” (PAVLOV, 2011).

2.1 História da bateria chumbo-ácido

2.1.1 O Projeto de Planté

A bateria de tecnologia chumbo-ácido é um exemplo que ilustra a afirmação de Detchko Pavlov pois, tal produto advém de uma série de experimentos realizados ao longo de todo o século XIX. Porém, foi só em março de 1860 que o físico francês Raymond Gaston Planté apresentou sua bateria de chumbo-ácido à *Académie des Sciences*, cujo princípio de funcionamento ele havia elaborado no ano anterior (KURZWEIL, 2010).

Segundo (PAVLOV, 2011) e (KURZWEIL, 2010), o projeto inicial da bateria de Planté (FIGURA 2.1) consistia de células eletroquímicas individuais conectadas em paralelo dispostas em um rack de madeira. As células eram feitas de duas placas de chumbo enroladas sob a forma de espiral isoladas por meio de um pano grosso e mergulhadas (dentro de um jarro de vidro) em solução de ácido sulfúrico diluída.

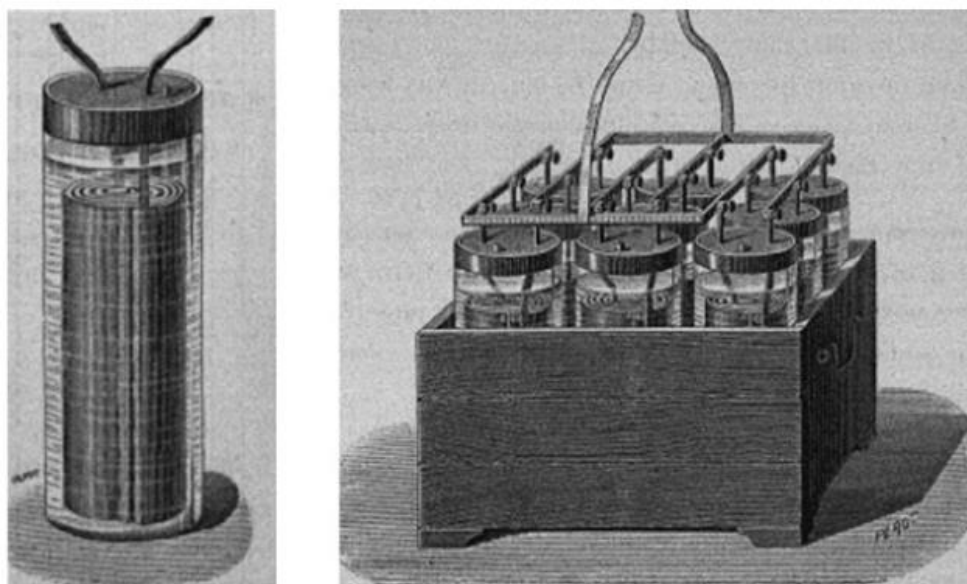


FIGURA 2.1. Projeto inicial da bateria de chumbo-ácido de Planté. Fonte: (KURZWEIL, 2010).

Conforme descrito por (KURZWEIL, 2010), em 1868 Plante testou o projeto de sua bateria em um outro arranjo (FIGURA 2.2) visando reduzir a resistência causada devido ao espesso separador de pano de linho e problemas de curto-circuito, uma vez que o pano de linho apodrecia na solução de ácido sulfúrico permitindo que as placas entrassem em contato.

O arranjo consistia em duas séries de placas de chumbo paralelas, com os terminais da fileira par de placas unidas de um lado e os da fileira ímpar unidas do outro lado, colocados em comunicação com os dois polos. As placas eram separadas ao meio por varetas isolantes e dispostas verticalmente em uma célula de guta-percha com ranhuras internas para segurar as placas de chumbo.



FIGURA 2.2. Modificação do projeto inicial da bateria de chumbo-ácido de Planté. Fonte: (KURZWEIL, 2010).

Em 1872, Planté voltou ao arranjo em espiral, porém, o contato físico entre placas de chumbo era evitado por tiras de borracha ao invés de pano de linho. A FIGURA 2.3 ilustra uma versão da bateria de chumbo ácido idealizada por Planté que está exposta no Museu da Ciência em Londres.



FIGURA 2.3. Bateria de Planté que está exposta no Museu da Ciência em Londres. Fonte: (LINDA-LIBRARY-HALL).

O conceito de bateria chumbo-ácido (Pb-Ac) proposto por Planté difere em muito dos projetos que temos atualmente no mercado. Assim como precedeu a sua invenção e lançamento, a bateria de Planté também foi submetida a diversos experimentos antes que se estabelecesse o “projeto básico” da bateria chumbo-ácido que é utilizado até os dias atuais.

2.1.2 A inovação de Camille Fauré para a bateria chumbo-ácido de Planté

Conforme citado por (GARCHE, et al., 2017), em 1880 o engenheiro químico francês Camille Alphonse Fauré propôs o conceito de placa empastada, uma melhoria significativa para o projeto da bateria chumbo-ácido de Gaston Planté. Segundo (DELL, et al., 2001) e (KURZWEIL, 2010), Fauré mostrou que o nível de carga elétrica, ou a “capacidade”, do sistema poderia ser aumentado revestindo as placas lisas de chumbo com uma espessa camada de pasta obtida a partir da mistura de “chumbo vermelho” (Pb_3O_4) e ácido sulfúrico. Na primeira carga, com duração de cerca de dois dias, o chumbo vermelho foi alterado para PbO_2 no eletrodo positivo, enquanto o do eletrodo negativo foi reduzido para chumbo esponjoso (KURZWEIL, 2010). O processo de empastamento das placas lisas de chumbo reduziu o tempo de formação dos eletrodos (ativação dos eletrodos) de meses para horas e, assim, tornou-se parte da tecnologia básica da indústria de baterias de chumbo-ácido (DELL, et al., 2001).

Segundo (KURZWEIL, 2010) a bateria de chumbo ácido com a inovação de Fauré foi fabricada pela empresa S. A. *La Force et la Lumière*. A empresa substituiu as placas lisas de chumbo puro por uma liga de chumbo-antimônio e orifícios foram adicionados a tais placas com o objetivo de aumentar a adesão da pasta de Pb_3O_4 e ácido sulfúrico aplicada sobre estas.

Conforme citado por (MAGLAB, 2014), as baterias produzidas eram recarregáveis e conseguiam fornecer altas correntes por um tempo limitado devido ao cátodo de dióxido de chumbo que limitava a vida útil da bateria porque tinha pouco material ativo disponível para a reação eletroquímica. Logo, tais baterias foram inicialmente aplicadas para fornecer energia de emergência a equipamentos essenciais em estações geradoras de eletricidade, para iluminação em vagões ferroviários, bem como para alimentar sistemas de sinalização ferroviária, equipamentos elétricos de navios e equipamentos de recepção e transmissão de rádio (RAND, 2016).

2.1.3 Evolução das baterias chumbo-ácido: Inovações pós Gaston Planté e Camille Fauré

A bateria de Planté apresentava excelente desempenho para altas correntes, porém, ela ficou por duas décadas apenas conhecida como uma curiosidade científica. Somente por volta de 1880, Fauré melhorou ainda mais o produto e o deixou em condições de industrialização (FRANCO, 2006). As contribuições de Planté e Fauré foram o ponta pé

inicial para que a bateria chumbo-ácido alcançasse o nível de maturidade atual, porém, nesse intermédio uma série de desafios técnicos precisaram ser superados.

Segundo (KURZWEIL, 2010) e (FRANCO, 2006), os primeiros veículos elétricos foram construídos por volta de 1832 e o acionamento destes usando uma bateria recarregável de chumbo-ácido ocorreu somente 1881 quando Gustave Trouvé patenteou um pequeno motor elétrico e o aplicou em um veículo de três rodas (FIGURA 2.4). Desenvolvimento semelhante foi realizado pelos ingleses William Edward Ayrton e John Perry, um triciclo com pedal para uma pessoa, com capacidade de chegar a 14km/h e autonomia de aproximadamente 40km (MECER, et al., 2019). Os eventos aconteceram três anos antes de Karl Benz introduzir o primeiro carro a combustão interna, invenção esta que marcou o início do desinteresse pelos carros movidos a bateria (FRANCO, 2006).

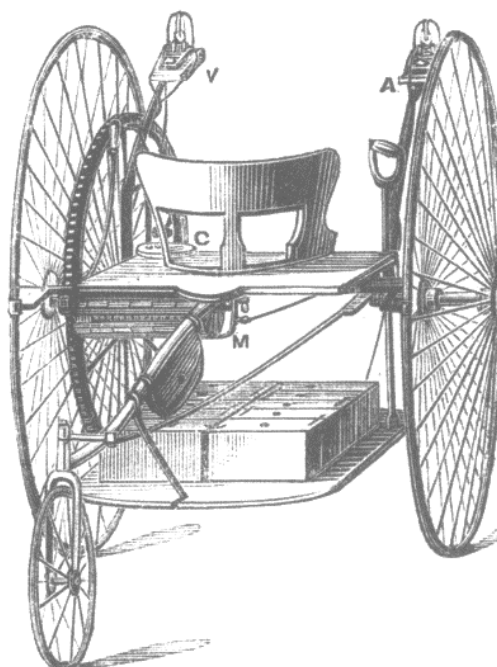


FIGURA 2.4. Veículo elétrico desenvolvido por Gustave Trouvé. Fonte: (AUTOVISION, 2017).

Rand (2016) cita que, até 1910 as baterias de chumbo-ácido eram produzidas usando, um recipiente de madeira selado revestido de asfalto, as placas (eletrodos positivos e negativos) eram grossas e usavam-se separadores de madeira para evitar o contato elétrico entre os eletrodos. Além disso, as conexões entre células eram feitas através da tampa pelo uso de postes e elos grosseiros de chumbo, conforme ilustrado na FIGURA 2.5. Vale ressaltar que, o projeto de tal versão da bateria chumbo-ácido já era produzida com a melhoria proposta (em 1881) pelo metalúrgico J. Scu-damore Sellon. Em paralelo a isso foi desenvolvido por Ernest Volckmar, J.W. Swan e Henri Tudor o conceito de grade de chumbo que é usado até os dias atuais (KURZWEIL, 2010).

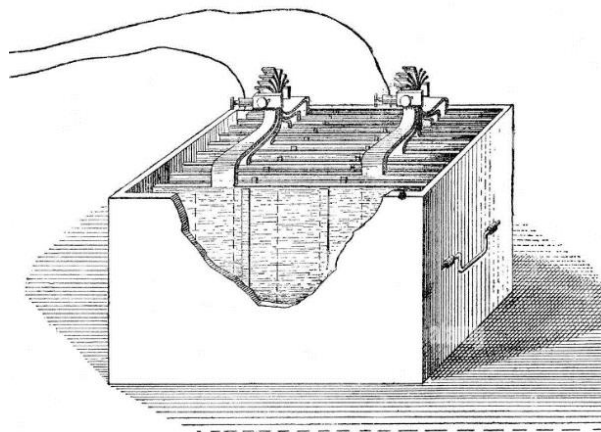


FIGURA 2.5. Ilustração de uma bateria chumbo-ácido de 1912. Fonte: (LIBRARYSCIENCE, 2011).

Ainda segundo (RAND, 2016), a primeira mudança importante no projeto da bateria chumbo-ácido ocorreu no início da década de 1920, quando a caixa de borracha dura mais resistente a ácidos foi desenvolvida e entrou em uso e a construção básica da bateria ficou inalterada por quase 30 anos. Nesse intermédio os trabalhos basicamente foram voltados para o aumento do desempenho do material ativo dos eletrodos por meio do uso de expansores orgânicos (lignosulfonatos e negros de fumo), bem como, melhorando a qualidade da matéria prima usada na fabricação das baterias chumbo-ácido. No final da década 1960, a caixa e a tampa de polipropileno moldado por injeção foram introduzidas e deram à bateria de chumbo-ácido um recipiente durável, de parede fina e leve (RAND, 2016).

Entre 1934 e 1935 Haring e Thomas introduziram o uso da liga chumbo-cálcio para produção de grades para baterias chumbo-ácido e na Alemanha foram produzidas pela *Elektrotechnische Fabrik Sonneberg* as primeiras baterias seladas com eletrólito imobilizado na forma de gel (FRANCO, 2006). No final da década de 1950, as baterias com eletrólito líquido passaram a usar separadores de baixa resistência feitos de fibra de celulose impregnada com resina fenólica visando aumentar o desempenho elétrico das células (RAND, 2016). Além disso, o emprego de novas tecnologias voltadas aos designs de caixa de bateria, como neoprene em 1931, fibra de vidro em 1932 e plástico de policarbonato em 1953, fizeram as baterias ficarem mais leves, potentes e mais confiáveis (O'CLAIR, 2006).

Franco (2006) menciona que, em 1957 a bateria chumbo-ácida “selada” Gel, conhecida atualmente como *Valve Regulated Lead Acid Battery*, foi patenteada na Alemanha por Otto Jache que trabalhava na *Sonnenschein Battery Company*. 10 anos depois a *Gates Corporation* apresentou a primeira bateria chumbo-ácida com eletrólito absorvido em manta de fibra de vidro (AGM, Absorbent Glass Mat).

Por volta de 1975, Jache retoma o desenvolvimento das baterias chumbo-ácido reguladas por válvula (VRLA, (FIGURA 2.6b) apresentada em 1957, tendo esta sua comercialização iniciada em 1980 (FRANCO, 2006). Década que segundo (CAPAYAS, 2016), ficou marcada pela chegada do carro japonês (FIGURA 2.6a) como uma escolha *mainstream* em vez de uma alternativa. Além disso, a indústria descobriu como produzir energia amigável às emissões, experimentou pesadamente com turboalimentação e começou um trabalho sério nos sistemas de tração nas quatro rodas.

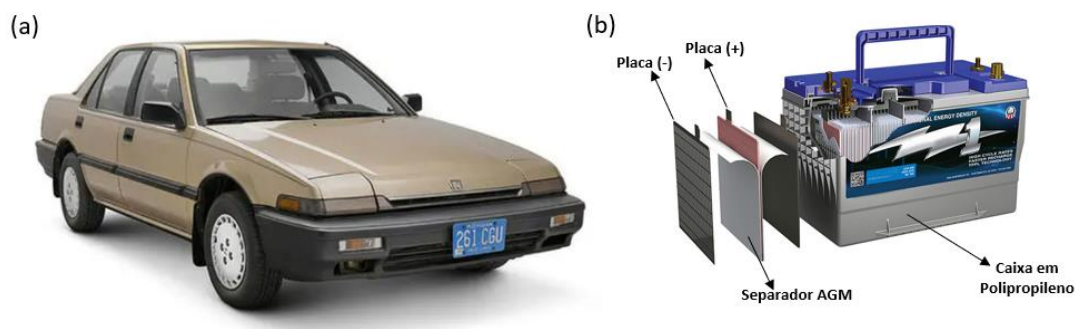


FIGURA 2.6. Veículo japonês Honda Accord de 1980; (b) Ilustração de uma bateria VRLA AGM.

A partir dos anos 80 muitos estudos foram desenvolvidos em torno da tecnologia chumbo ácido visando ao aumento da eficiência dos processos de fabricação e da bateria em si para que ela atendesse aos requisitos de desempenho exigidos pela evolução dos veículos. Nesse sentido, no ano de 2008 foi registrada pela CSIRO (*Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*) e THE FURUKAWA BATTERY CO.LTD. a patente da bateria Ultra Battery© (FIGURA 2.7a) que foi desenvolvida por Dr. Lan Trieu Lam e Dr. Jun Furukwa. Essa importante inovação para a bateria chumbo-ácido surgiu da necessidade de fazer a tecnologia cumprir os requisitos demandados por veículos com diferentes graus de hibridização, como por exemplo o Honda Insight (FIGURA 2.7b).

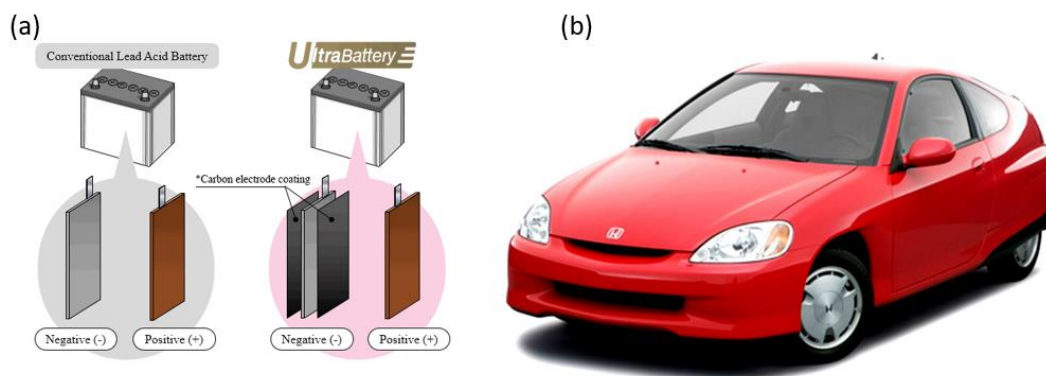


FIGURA 2.7. (a) Diferença entre a UltraBattery e uma bateria chumbo ácido convencional (FURUKAWA); (b) Veículo híbrido Honda Insight.

Conforme citado por (GARCHE, et al., 2017), recentemente, uma start-up da Nova Zelândia chamada ArcActiv desenvolveu uma alternativa para os coletores de corrente da bateria chumbo-ácido (As grades, FIGURA 2.8a). A proposta da empresa foi substituir as grades de chumbo por um feltro de carbono tratado com arco elétrico (FIGURA 2.8b).

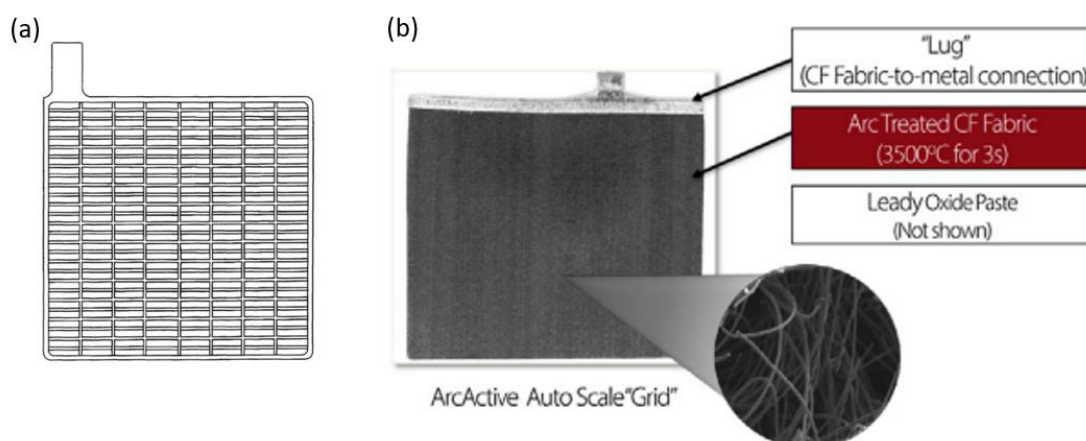


FIGURA 2.8. (a) Design convencional de uma grade de bateria chumbo-ácido (PAVLOV, 2011); (b) Coletor de corrente ArcActive em feltro de carbono (GARCHE, et al., 2017).

Como visto, as inovações propostas para a melhoria da tecnologia chumbo-ácido e sua manutenção no mercado sempre partiram do conceito de Planté e Fauré.

2.1.4 As baterias de chumbo-ácido atuais

Para permitir que a bateria chumbo-ácido lide com novos desafios de desempenho, ajustes de projeto têm sido necessários, porém, o conceito básico de produção e a eletroquímica fundamental permanece inalterada (GARCHE, et al., 2017). Atualmente podemos dividir as baterias chumbo-ácido em três modelos básicos, conforme mostrado na FIGURA 2.9.

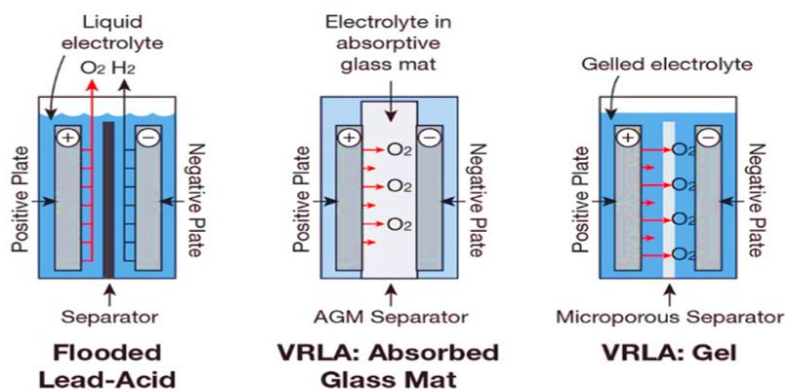


FIGURA 2.9. Modelos de baterias chumbo ácido. Fonte: Home Power Magazine.

A principal diferença entre tais modelos de baterias está na forma em que o eletrólito se encontra dentro das células:

- *Flooded Lead-Acid Batteries:* O eletrólito está no estado líquido;
- Valve Regulated Lead–Acid (VRLA) Batteries - Absorbed Glass Mat (AGM): Nesse tipo de bateria o eletrólito líquido é imobilizado no separador AGM;
- Valve Regulated Lead–Acid (VRLA) Batteries - Gel: O eletrólito está no estado gel.

Garche *et al.* (2017) cita que as células chumbo-ácido (sejam elas Flooded, VRLA AGM ou VRLA GEL) podem ter suas configurações de eletrodo alteradas conforme o desempenho requerido para uma determinada aplicação. Uma forma de fazer tais alterações é adicionar carbono (de diferentes maneiras) ao eletrodo negativo conforme mostrado na ilustração da FIGURA 2.10.

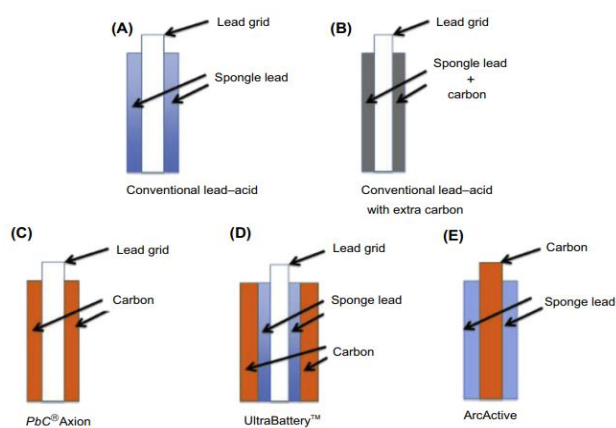


FIGURA 2.10. Possibilidades para a placa negativa em uma bateria chumbo-ácido. Fonte: (MOSELEY, et al., 2015)

Ainda segundo (Garche, et al., 2017), tais configurações se caracterizam por:

- A. Bateria convencional: Não possuem carbono adicional na placa negativa, logo, exibem baixo desempenho quando operam em regimes PSOC (*Partial State Of Charge*) e HRPSOC (*High Rate Partial State Of Charge*).
- B. Bateria convencional com carbono extra: Possuem dosagem de carbono acima daquela tipicamente usada na formulação do eletrodo negativo (Placa negativa) de uma bateria convencional. As baterias com essas placas exibem um desempenho superior ao apresentado pelas baterias convencionais nos regimes PSOC e HRPSOC.
- C. Bateria chumbo carbono (PbC): Apresenta um eletrodo negativo onde o carbono é o único material ativo (Como um capacitor), porém, os outros componentes são semelhantes aos encontrados em uma bateria de chumbo-ácido convencional. Como não há sulfato de chumbo para limitar o desempenho da placa negativa, a bateria apresenta elevada aceitação de carga (capacidade que a bateria tem de absorver corrente elétrica durante o processo de recarga). Por outro lado, apresentam uma energia específica (quantidade de energia armazenada por unidade de massa ou volume) menor que o modelo convencional.
- D. Ultrabattery: Tem uma placa negativa composta de duas seções, uma que consiste no material ativo de chumbo esponjoso usual, e a outra é composta de carbono grau supercapacitor. Assim como no modelo PbC, todos os outros componentes da bateria são convencionais. Fornecem uma elevada aceitação de carga dinâmica (DCA) durante a operação em regime HRPSOC (*High Rate Partial State Of Charge*) e autobalanceamento das células individuais.
- E. ArcActive: Diferentemente das demais configurações, esta apresenta um coletor de corrente (Grade) em material poroso de carbono. O resultado é uma configuração que pode ser vista como análoga ao UltraBattery, mas com a camada de carbono sob o material ativo negativo em vez de acima. Apresenta aceitação de carga dinâmica (DCA) superior as demais configurações, característica que é mantida ao longo dos ciclos de operação da bateria. Porém, o desempenho quando se requer longas conexões em série ainda não foi relatado.

2.2 Os processos eletroquímicos da bateria chumbo-ácido

Os processos eletroquímicos que ocorrem durante a descarga e carga das baterias chumbo-ácido seguem a teoria do duplo sulfato proposta por Gladstone e Tribe em 1882.

Além disso, os modelos de dissolução-precipitação também são considerados na explicação desses processos. No entanto, a interpretação mais amplamente aceita atualmente é a do modelo de duplo sulfato. Essas teorias são apresentadas a seguir.

2.2.1 Teoria do duplo sulfato

Garche *et al.* (2017) cita que, durante a descarga da bateria, íons HSO_4^- do eletrólito migram para o eletrodo negativo e reagem com o chumbo para produzir PbSO_4 e íons H^+ . Esta reação liberta dois elétrons, dando origem a um excesso de carga negativa no eletrodo que é aliviado por um fluxo de elétrons através do circuito externo para o eletrodo positivo (FIGURA 2.11). Nesse último, o PbO_2 também é convertido em PbSO_4 e, ao mesmo tempo, água é formada. A reação em ambos os eletrodos é acompanhada por um aumento do volume da fase sólida e redução da concentração do eletrólito.

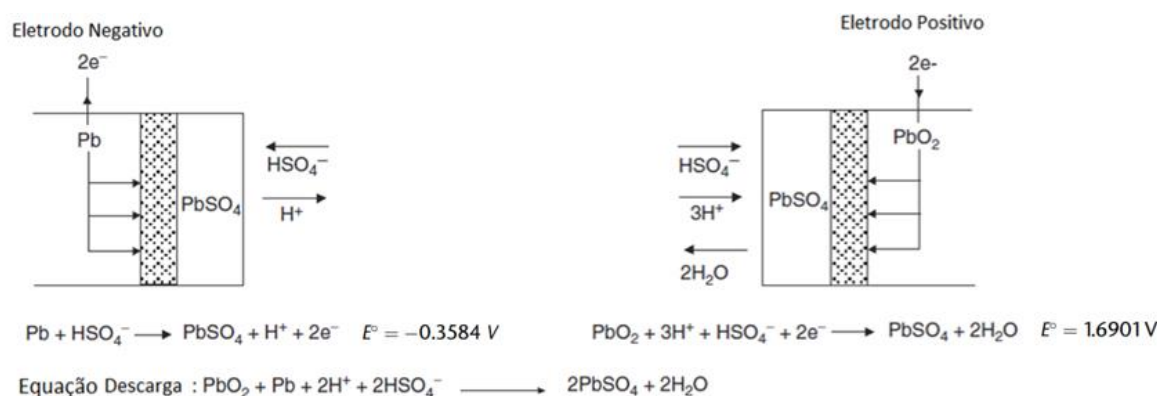


FIGURA 2.11. Processos eletroquímicos da descarga de uma célula chumbo-ácido. Fonte: (GARCHE, et al., 2017).

Por outro lado, quando a bateria é submetida a uma carga, os processos eletroquímicos mencionados na FIGURA 2.11 são invertidos conforme mostrado na FIGURA 2.12. O eletrodo positivo descarregado apresenta uma concentração definida de Pb^{2+} na superfície dos cristais de PbSO_4 e na solução dos seus poros. Logo, parte dos íons Pb^{2+} são oxidados a Pb^{4+} liberando 2 elétrons através do esqueleto do PAM. O excesso de carga negativa gerado é aliviado através do circuito externo até o eletrodo negativo, onde os cristais de PbSO_4 são reduzidos a Pb esponjoso e íons SO_4^{2-} que na presença de íons H^+ remanescentes na solução forma HSO_4^- (PAVLOV, et al., 1990).

Os íons Pb^{4+} são instáveis em soluções aquosas e reagem com H_2O formando hidróxido de chumbo $\text{Pb}(\text{OH})_4$ e liberando íons H^+ para solução. Esse último em conjunto com os íons SO_4^{2-} e HSO_4^- produzem ácido sulfúrico. O $\text{Pb}(\text{OH})_2$ formado está na forma de solução, que é desidratada conforme o processo de carga avança, resultando em um equilíbrio entre um gel de $[\text{PbO}(\text{OH})_2]_{m-k}$ e partículas $[\text{PbO}_2]_k$ (PAVLOV, et al., 2000). A

reação em ambos os eletrodos é acompanhada por uma diminuição do volume da fase sólida (GARCHE, et al., 2017).

No início do processo de carga, não há liberação de hidrogênio nem de oxigênio. Entretanto, quando as placas positivas atingem 70% de SOC (estado de carga), inicia-se a liberação de oxigênio. Da mesma forma, a liberação de hidrogênio ocorre quando as placas negativas alcançam 95% de SOC. Essas reações, conhecidas como "reações paralelas", contribuem para a redução do nível do eletrólito e o aumento de sua concentração (PAVLOV, 2011).

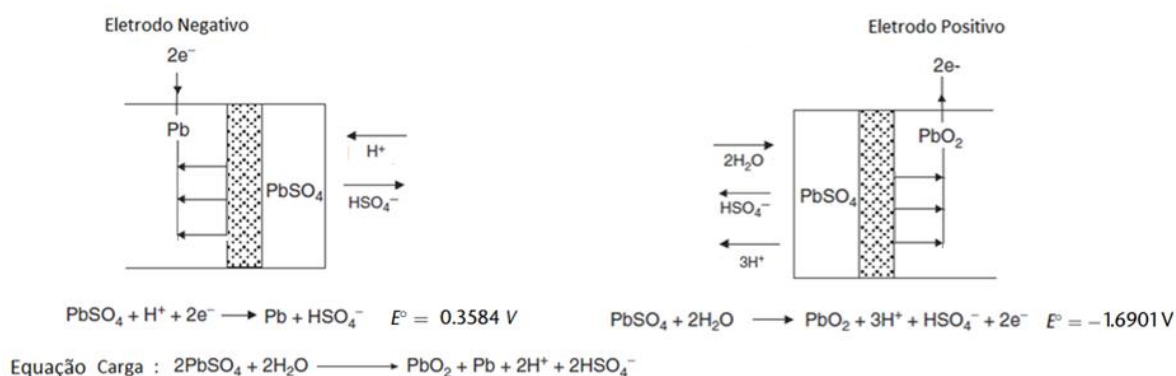


FIGURA 2.12. Processos eletroquímicos da carga de uma célula chumbo-ácido. Fonte: (GARCHE, et al., 2017).

2.2.2 Modelo de dissolução-precipitação

Conforme descrito por (D'ALKAINÉ, et al., 2011) e (ROCHA, 2004), durante a descarga no eletrodo positivo, os íons Pb^{4+} da matriz de PbO_2 , presentes na interface PbO_2 /solução, recebem dois elétrons e são reduzidos a Pb^{2+} . No eletrodo negativo, são os átomos de chumbo metálico (Pb), presentes na interface Pb /solução, que perdem dois elétrons e são oxidados a Pb^{2+} . Após essa etapa de transferência de elétrons em ambos os eletrodos, segundo (TAKEHARA, 2000), os íons Pb^{2+} se dissolvem na solução, criando um estado supersaturado favorecendo os núcleos de PbSO_4 em solução, a partir dos quais ocorrerão as precipitações subsequentes no meio da solução de ácido sulfúrico saturada com íons Pb^{2+} . A precipitação de cristais de PbSO_4 sobre a superfície do eletrodo positivo e negativo ocorrerá quando este atingir seu limite de solubilidade (ROCHA, 2004).

Por outro lado, de acordo com (MEISSNER, 1999) e (WALSH, et al., 1991), durante a recarga do eletrodo positivo e negativo, o PbO_2 e Pb esponjoso são depositados por meio de eletrocristalização. Nesse processo, íons Pb^{2+} na interface PbSO_4 /solução são oxidados a Pb^{4+} no eletrodo positivo originando intermediários hidrolíticos. Esses intermediários, sendo instáveis, se associam para formar núcleos iniciais de PbO_2 , que crescem

tridimensionalmente pela incorporação contínua de íons Pb^{4+} água e elétrons da solução (FLEISCHMANN, et al., 1958). Já no eletrodo negativo, os íons Pb^{2+} na interface $PbSO_4$ /solução são reduzidos a Pb esponjoso.

2.3 Processo de produção das baterias chumbo-ácido

A qualidade dos materiais e processos utilizados na fabricação das baterias chumbo-ácido é muito importante para alcançar a qualidade do produto. As etapas do processo de produção de uma bateria chumbo-ácido estão ilustradas na FIGURA 2.13.

Conforme descrito por (DINIZ, 1993) e mostrado na FIGURA 2.13, o processo de produção do acumulador inicia-se com o uso de dois tipos de chumbo metálico: chumbo mole e chumbo liga. A partir do chumbo mole é feito o óxido de chumbo no moinho atrito ou pelo método de Barton. O óxido é utilizado na masseira para a produção das massas negativa e positiva, que se diferenciam principalmente pela presença ou ausência de expansores orgânicos e o sulfato de bário ($BaSO_4$). Paralelamente, a partir do chumbo liga são produzidas as grades por processo de fundição ou expansão. A massa é aplicada sobre as grades (processo de empaste) para se produzir as placas que são imediatamente levadas para as câmaras onde ocorrem os processos de cura e de secagem. Posteriormente as placas são levadas para o processo de montagem, onde as positivas são envelopadas com um separador de polietileno (PE) e agrupadas com a ajuda das pequenas peças (produzidas a partir de uma liga de chumbo com composição diferente do chumbo liga utilizado na fundição de grades). Logo, os grupos de placas (denominados de elementos) são colocados nas caixas de polipropileno (PP) sendo então realizada a solda entre os elementos (solda intercell). Após a etapa de soldagem, as caixas são seladas e encaminhadas para o processo de formação, onde ocorre a ativação dos eletrodos. Nesse estágio, as baterias são preenchidas com uma solução de H_2SO_4 , cuja densidade varia entre 1.100 g/L e 1.200 g/L, dependendo da aplicação. Em seguida, são submetidas a um perfil de carga com corrente constante por um período específico, determinado pelo tamanho e pela aplicação da bateria. Finalmente as baterias são inspecionadas, limpas e etiquetadas no processo final denominado acabamento.

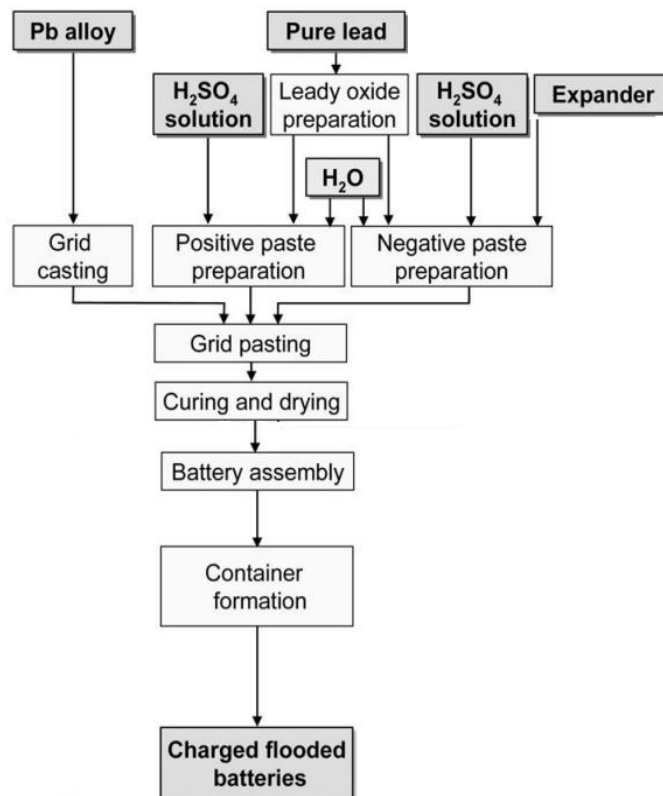


FIGURA 2.13. Fluxograma tecnológico para a fabricação de baterias chumbo ácido. Fonte: Adaptado de (PAVLOV, 2011).

Pavlov (2011) cita que, o esquema tecnológico descrito na FIGURA 2.13 é utilizado basicamente para a produção de baterias SLI (*Start Light Ignition*, Automotiva), de tração e estacionárias. As etapas principais de produção são:

1. Produção das grades e pequenas peças (*Grid casting*): Nesta etapa, diferentes ligas de chumbo são fundidas e moldadas para produzir as grades positivas, negativas e pequenos componentes necessários para a montagem da bateria. Além do processo de fundição, as grades também podem ser fabricadas por outros métodos, como expansão, punção (*punched*) e fundição contínua (*continuous cast*), dependendo das especificações do produto e da tecnologia empregada
2. Produção de óxido de chumbo (*Leady oxide manufacture*): Em tal processo é obtido o pó de chumbo oxidado com grau de oxidação de 60 a 80%. O pó de chumbo é obtido a partir de chumbo sem componentes de liga, ou seja, chumbo puro. O processo de produção pode ser pelo método de moinho de atrito (*ball-mill method*) ou método de Barton (*Barton pot method*). O primeiro método consiste em moer e oxidar simultaneamente as partículas de chumbo. Já no segundo, os lingotes são fundidos e oxidados em ar umidificado.

3. Produção da massa (*Paste preparation*): O processo consiste na mistura (sob agitação constante) de óxido de chumbo, água, solução de ácido e aditivos visando a formação dos sulfatos de chumbo básicos. As massas negativas e positivas são produzidas de maneira semelhante, exceto pelo fato de que durante o de produção da massa negativa há adição dos expansores (lignosulfonatos, sulfato de bário e negros de fumo).
4. Empastamento (*Grid pasting*): Essa etapa consiste na aplicação da massa produzida sobre as grades com o auxílio de uma máquina denominada “empastadeira” obtendo assim as chamadas placas positivas e negativas. Nesta etapa também, as placas produzidas são submetidas a um processo de secagem superficial passando rapidamente por um forno em formato de túnel (dry oven) e em seguida são empilhadas em cavaletes (espécie de paletes).
5. Cura e secagem das placas (*Plate curing and dry*): Os paletes com placas são colocados em uma câmara de alta umidade (>90%) e deixados para curar a 35°C por 48 a 72 h. Durante o processo de cura, o chumbo não oxidado presente na massa é reduzido, os sulfatos básicos de chumbo recristalizam. Terminado a etapa de cura, as placas são então secas por até 24h a 80°C.
6. Montagem da bateria (*Battery assembly*): As placas secas são empilhadas em blocos (elementos), de modo que as placas positivas e negativas alternam com separadores (produzidos em polietileno) entre elas. Placas de polaridade semelhante são interconectadas em semi-blocos por meio de soldagem chamada COS (*Cast On Strap*). Os elementos são então introduzidos na caixa da bateria (produzida em polipropileno) e conectados através das paredes da caixa por meio de um segundo processo de soldagem denominado “Solda *Intercell*”. As baterias são então cobertas com tampas e testadas quanto à estanqueidade.
7. Formação da bateria (*Battery formation*): Processo realizado para ativação dos eletrodos positivos (placas positivas) e negativos (placas negativas) da bateria. As baterias são preenchidas com solução de ácido sulfúrico e são submetidas a um processo de carga com corrente constante ou em rampa. Nesse processo ocorre a formação de chumbo esponjoso (Pb) nas placas negativas e de dióxido de chumbo (PbO₂) nas placas positivas.
8. Acabamento: Nesta etapa as baterias são lavadas, secas, rotuladas e embaladas para transporte.

Os processos descritos acima podem ser diferentes de uma empresa para a outra em relação ao maquinário e parâmetros (receitas) utilizados.

2.4 O eletrodo positivo de baterias chumbo-ácido

2.4.1 Composição e morfologia 1: pré-formação

Após os processos de produção da massa, empastamento, cura e secagem, a placa positiva (eletrodo positivo) é composta por uma mistura de sulfatos básicos, óxido de chumbo e pequenas quantidades de chumbo metálico. Em geral, obtém-se principalmente dois tipos de sulfato de chumbo: $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sulfato tri básico de chumbo, 3BS) e $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sulfato, tetra básico de chumbo, 4BS) (HAO, et al., 2018). O 4BS só é formado se a pasta for preparada em temperaturas acima de 70°C ou se o processo de cura for realizado em temperaturas acima de 80°C com purga de vapor d'água. A FIGURA 2.14 mostra a influência da temperatura sobre a composição final de uma massa produzida com 6% de H_2SO_4 em relação a quantidade de óxido de chumbo.

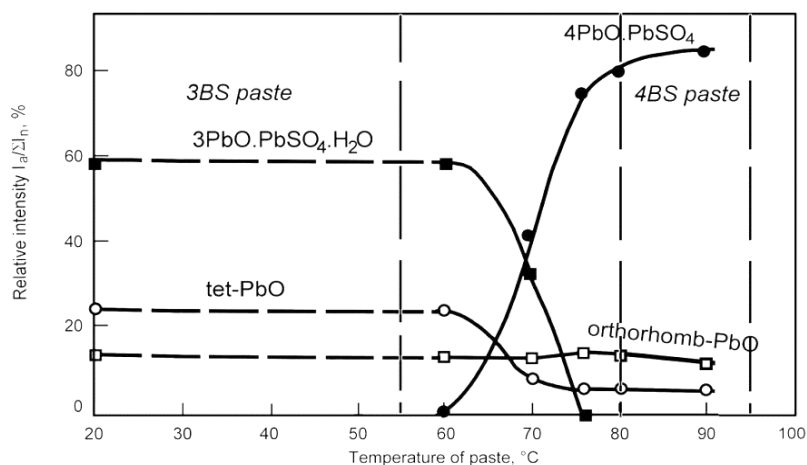


FIGURA 2.14. Efeito da temperatura sobre a composição da massa. Fonte: (PAVLOV, 2011).

Outro fator que pode alterar a composição final da massa é a quantidade de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em relação quantidade de óxido de chumbo usado durante o processo de produção da massa. Como pode ser observado (FIGURA 2.15), a depender da quantidade de ácido utilizado na produção da massa pode haver formação de sulfato monobásico de chumbo ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, 1BS) que em teores superiores a 5% afetar a vida da bateria e é por isso que a relação $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{LO}$ geralmente aceita na indústria de baterias é inferior a 6% em peso (PAVLOV, 2011).

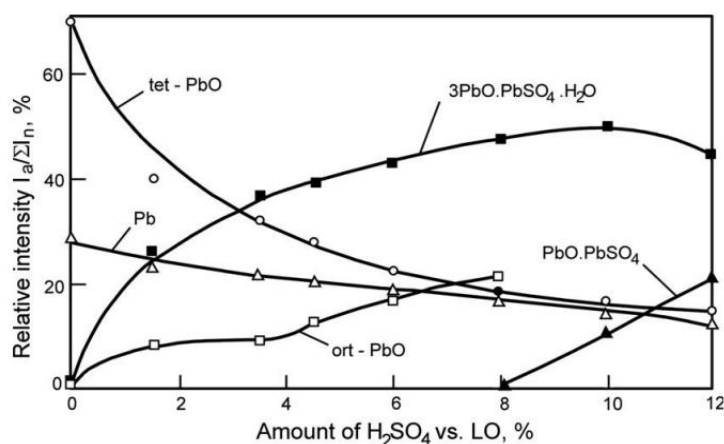


FIGURA 2.15. Influência da razão H_2SO_4/LO (óxido de chumbo) sobre a composição da massa. Fonte: (PAVLOV, 2011).

Segundo (PAVLOV, 2011), as massas com sulfato tri básico de chumbo (3BS) são as mais utilizadas na indústria de baterias para a produção de placas positivas e negativas, pois durante o processo de produção da massa a nucleação e crescimento do 3BS ocorre de forma rápida e fácil, tendo também os aglomerados de partículas de 3BS tamanho e estrutura apropriados. A FIGURA 2.16 ilustra morfologia de uma massa 3BS preparada com razão H_2SO_4/LO de 6% e temperatura inferior a $80^\circ C$. Ainda segundo (PAVLOV, 2011), os cristais 3BS apresentam em formato de agulha e arredondados com dimensões de cerca de 1 a 2 μm .



FIGURA 2.16. Morfologia de uma massa 3BS preparada com razão H_2SO_4/LO de 6% e temperatura inferior a $80^\circ C$. Fonte: (PAVLOV, 2011).

2.4.2 Processo de formação do eletrodo positivo

O objetivo do processo de formação é converter as pastas curadas em materiais porosos eletroquimicamente ativos. No caso das placas positivas, sulfatos 3BS e/ou 4BS são convertidos eletroquimicamente em PbO_2 (HAO, et al., 2018). Segundo (PAVLOV, 2011) o processo de conversão ocorre conforme os seguintes estágios:

- **Soaking:** “Estágio 0” do processo de formação. Durante esta etapa os eletrodos positivos e negativos são deixados em repouso na solução de ácido sulfúrico por um determinado tempo (que pode variar conforme o

procedimento de formação adotado), fazendo com que a estrutura porosa deles enchem de solução e as reações de sulfatação e hidratação ocorram. As condições adotadas para o soaking podem afetar os processos subsequentes e alterar a proporção dos componentes gerados.

- Estágio 1: Durante esta etapa, a solução que preenche os poros da massa possui pH neutro a levemente alcalino. A massa reage com H_2SO_4 para formar $PbSO_4$ que pode atingir teores variados a depender da densidade de eletrólito usada no processo. O óxido de chumbo e os sulfatos básicos de chumbo são oxidados a α - PbO_2 e pequenas quantidades de β - PbO_2 . O potencial é baixo, tanto sob carga como em circuito aberto.
- Estágio 2: O pH da solução dos poros é altamente ácido. O $PbSO_4$ formado na etapa de soaking (processo prévio a formação onde a placa é imersa na solução de ácido sulfúrico por 30 min) e durante o primeiro estágio é oxidado a β - PbO_2 . Os potenciais sob carga e em circuito aberto aumentam.

Um exemplo das mudanças que ocorrem na composição do eletrodo positivo durante os dois estágios de formação e ilustrada na FIGURA 2.17.

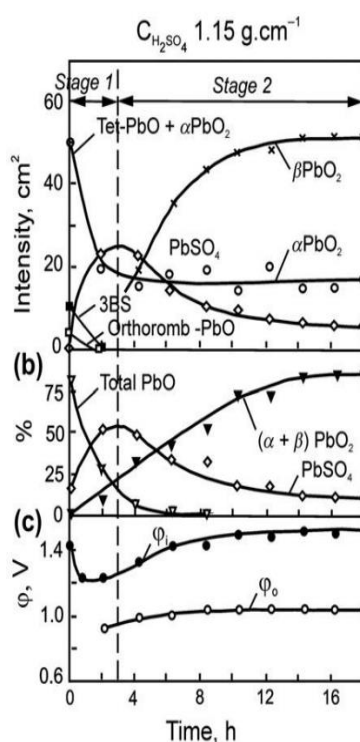


FIGURA 2.17. Mudanças na composição de fase, composição química, potenciais em circuito aberto e sob carga de corrente (i) durante a formação da placa da placa positiva em solução de H_2SO_4 com densidade de 1150 gL^{-1} . Fonte: (PAVLOV, 2011).

Os cristais de α - PbO_2 formam o "esqueleto" da massa ativa, que está menos envolvido nos processos de descarga carregada, mas conduz a corrente por todo o volume

de massa ativa positiva e está conectado à grade fornecendo suporte mecânico para a massa ativa. Já os cristais de $\beta\text{-PbO}_2$ é eletroquimicamente ativa e forma a estrutura energética da placa, estrutura esta que participa dos processos de carga e descarga da bateria (PAVLOV, et al., 1980) e (PAVLOV, et al., 1972).

Conforme descrito por (PAVLOV, 2011), as reações de formação de PbO_2 podem ser representadas por uma fórmula geral dos coeficientes estequiométricos, conforme ilustrado na FIGURA 2.18. O parâmetro θ fornece a quantidade de íons Pb^{2+} que participam do processo eletroquímico (B) que leva à formação de PbO_2 de acordo com a reação (C). $(1 - \theta)$ representa o restante dos íons de chumbo que reagem para formar PbSO_4 (reação D). O coeficiente m corresponde ao PbO no sulfato básico de chumbo. Quando a massa consiste apenas em PbO , $m = \infty$. Logo, os valores correspondentes de m para PbO e PbSO_4 são 1 e 0, respectivamente. Por outro lado, quando a massa é constituída apenas por PbSO_4 , $m = 0$, e os valores correspondentes dos coeficientes são 0 e 1. No caso das pastas $3.\text{PbO}.\text{PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$, $m = 3$. As reações eletroquímicas e químicas ocorrem em uma camada de reação localizada entre a zona de PbO_2 formada e a pasta não formada. As trocas de íons H^+ e SO_4^{2-} e fluxos de H_2O são representados por N_{xx} .

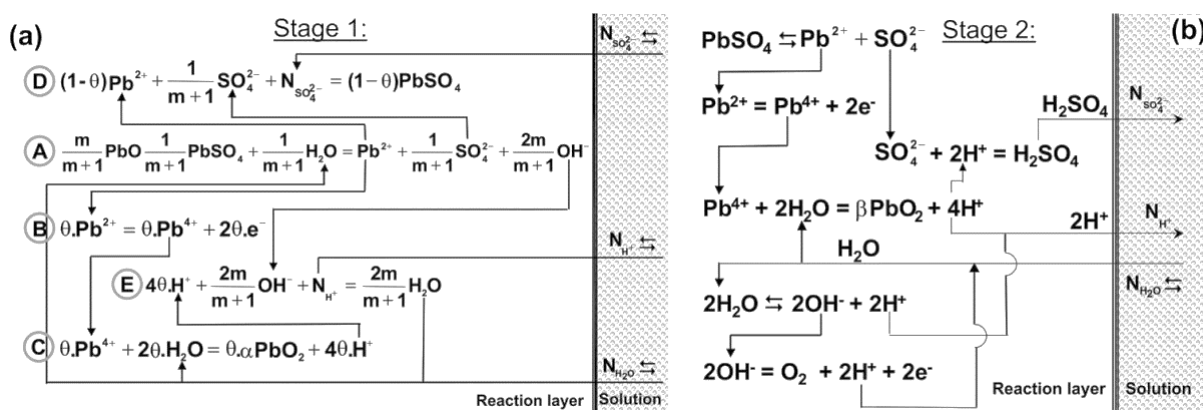


FIGURA 2.18. Esquema geral das reações durante (a) o primeiro e (b) o segundo estágio de formação da PAM. Fonte: (PAVLOV, 2011).

2.4.3 Composição e morfologia 2: pós-formação

Como pode ser observado na FIGURA 2.19, no final do processo de formação (após 30h) o eletrodo positivo é composto por pequenas quantidades de PbO , PbSO_4 e elevado teor de PbO_2 .

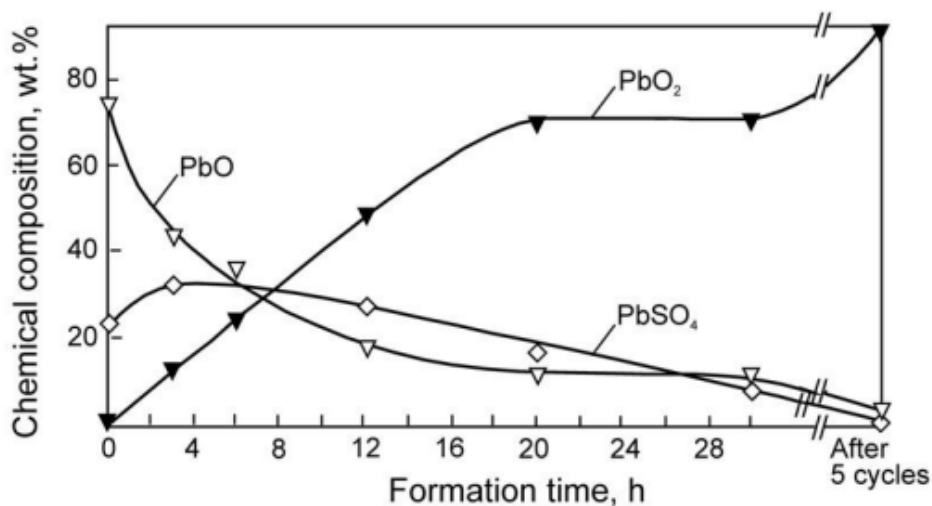


FIGURA 2.19. Evolução da composição do eletrodo positivo de uma bateria chumbo-ácido durante o processo de formação. Fonte: (PAVLOV, 2011).

Em relação a estrutura morfológica do PbO_2 que compõe o eletrodo positivo após o processo de formação (PAVLOV, 2011) cita que, se um certo número de partículas de PbO_2 se entrelaça de forma que partículas individuais são dificilmente visíveis, um aglomerado é formado. Quando esses aglomerados de partículas se interconectam formam um agregado com microporos no meio, e estes possuem grande superfície onde ocorrem as reações eletroquímicas e químicas, desde que a superfície do agregado seja altamente porosa. Logo, partículas, aglomerados e microporos formam a microestrutura local do PAM.

A interligação de muitos agregados forma o esqueleto ou massa macroporosa, e esta fica conectada ao coletor de corrente (grade) por meio da interface (PAVLOV, 2011). A FIGURA 2.20 ilustra um modelo de estrutura do PAM proposto por (DIMITROV, et al., 2001).

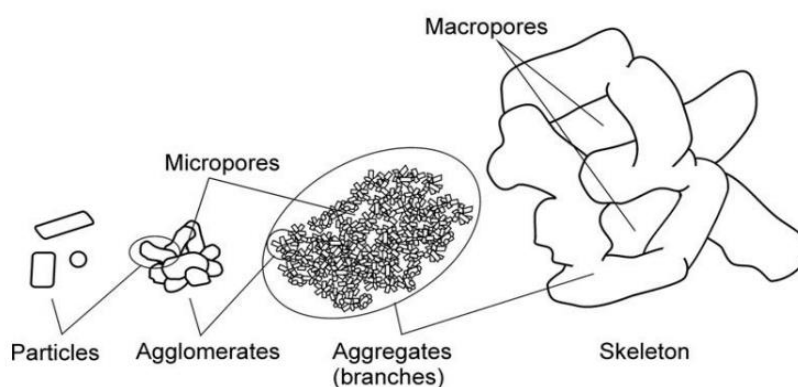


FIGURA 2.20. Modelo para estrutura PAM proposto por (DIMITROV, et al., 2001).

Segundo (DIMITROV, et al., 2001), os aglomerados arredondados interconectados possuem tamanho que varia entre 0,1 e 1 μm e os microporos formados de 0,2 a 0,6 μm . Cada aglomerado consiste em partículas de vários tamanhos. Quando analisadas por MEV

(Microscopia Eletrônica de Varredura) em altas magnificações (100.000x), numerosas pequenas partículas esféricas de 30 nm podem ser identificadas, juntamente com algumas partículas de tamanho 100 a 200 nm em um estágio mais avançado de cristalização. A FIGURA 2.21 ilustra a microestrutura do PAM e diferentes magnificações.

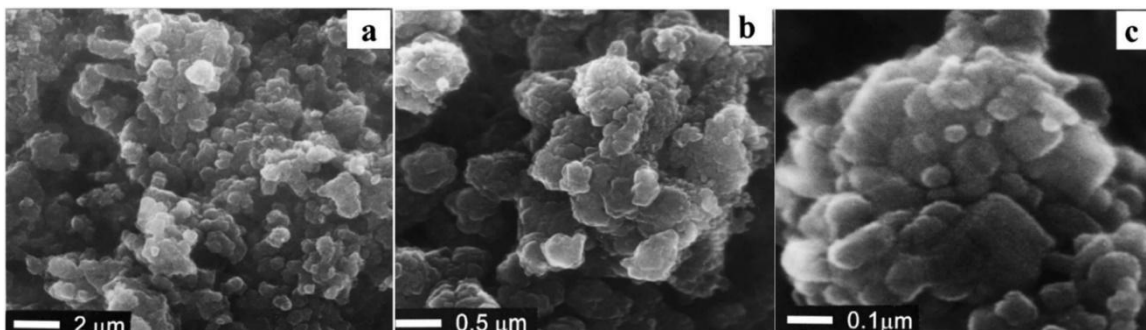


FIGURA 2.21. Microestrutura do PAM em diferentes magnificações. (a) <20.000x; (b) 20.000x; (c) 100.000x. Fonte: (DIMITROV, et al., 2001).

Pavlov (2011) cita que, as formações no nível macroestrutural são maiores que 1000 nm em tamanho e o tipo de macroestrutura a ser formada no PAM depende do tamanho dos cristais da massa curada. A macroestrutura do PAM em diferentes magnificações está ilustrada na FIGURA 2.22.

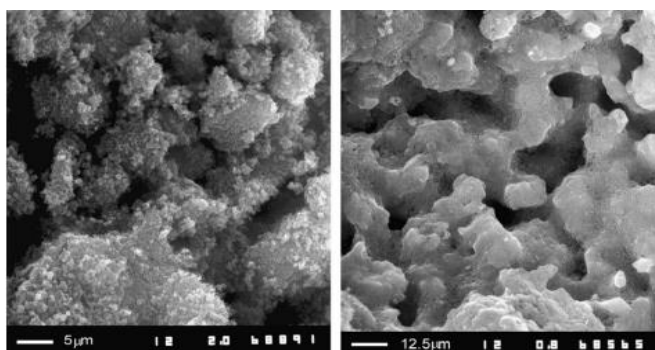


FIGURA 2.22. Macroestrutura do PAM em diferentes magnificações. Fonte: (PAVLOV, 2011).

Conforme citado por (PAVLOV, et al., 1989), além das fases α -PbO₂ e β -PbO₂, o PbO₂ obtido eletroquimicamente durante o processo de formação do eletrodo possui também uma fase PbO₂ amorfa (zona hidratada) que fica em equilíbrio com as demais fases, conforme ilustrado na FIGURA 2.23.

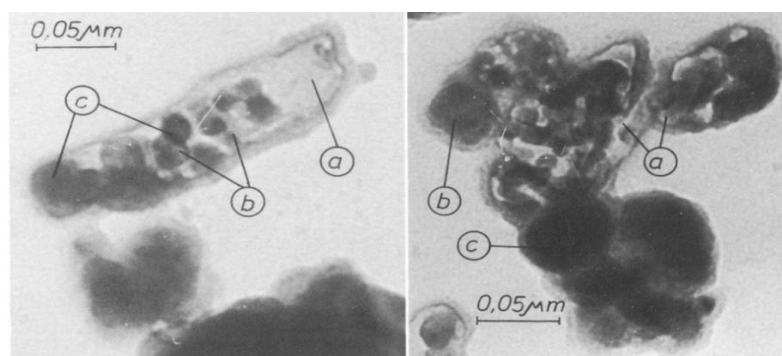


FIGURA 2.23. Microscopia eletrônica de transmissão de partículas de PbO_2 : (a) zonas fortemente hidratadas, (b) crescimento das zonas de desidratação (possível zonas de hidróxido), (c) zonas de PbO_2 . Fonte: (PAVLOV, et al., 1989).

A existência concomitante de zonas de cristal e gel nos aglomerados determina a atividade eletroquímica da massa ativa positiva da bateria de chumbo-ácido, ou seja, tal atividade pode ser influenciada pela razão entre as zonas de cristal e gel (PAVLOV, 1992). Como a capacidade e a vida útil da bateria dependem da estrutura dos materiais ativos, logo, há possibilidade de as condições impostas durante a formação (ativação) do eletrodo positivo influenciar o equilíbrio entre as zonas de cristal e gel e conseqüentemente o seu desempenho.

2.4.4 A estrutura cristal-gel do eletrodo positivo

Segundo (PAVLOV, 2011), o PbO_2 apresenta uma distribuição de massa heterogênea que é observada na maior parte das partículas. Conforme mostrado nas imagens de microscopia de transmissão, nas FIGURA 2.23 e FIGURA 2.24, há zonas nas partículas de PbO_2 não transparentes e outras que deixam os feixes de elétrons passarem. Essa última são zonas de estrutura heterogênea, ou seja, compreendem zonas mais transparentes e outras menos transparentes.

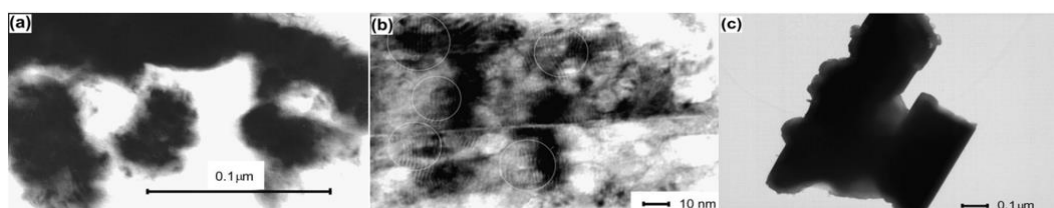


FIGURA 2.24. TEM de partículas de dióxido de chumbo de PAM. (a) partículas de PbO_2 com zonas de cristal e gel; (b) visão mais próxima da zona de gel de uma partícula de PbO_2 ; (c) Partículas de PbO_2 com predominantemente zonas cristalinas. Fonte: (PAVLOV, 2011).

Pavlov (1989) distingue as diferentes zonas observadas dentro das partículas de PbO_2 do seguinte modo:

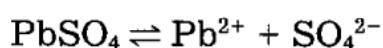
- Zonas altamente transparentes: Supostamente consistem em hidrato de chumbo (IV) que formou uma "nuvem" com alto teor de água.

- Zonas com crescimento de densidade mássica: Uma possível reação de desidratação ocorre em muitos locais resultando na condensação da substância e sua transformação em hidróxido de chumbo (IV). Logo, esses locais formam as zonas com estrutura diferente dentro da partícula de PbO₂. É esperado que tanto o hidrato quanto parte do hidróxido apresentem característica amorfa.
- Zonas compactas (Dark zones): Nesta região o processo de desidratação e condensação da substância está quase concluído e a estrutura está organizada em uma rede cristalina. Essas zonas cristalinas têm uma orientação diferente porque as condições de sua formação na partícula são diferentes.

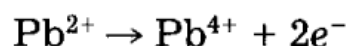
Logo, há evidências de que a massa ativa positiva de dióxido de chumbo compreende partículas com zonas cristalinas (α -PbO₂ e β -PbO₂), amorfas e zonas hidratadas (gel), ou seja, podemos dizer que as partículas de PbO₂ têm estrutura cristal/gel, sendo pelo menos 30% da superfície do PbO₂ hidratada (PAVLOV, 2011) e (PAVLOV, et al., 1989).

Pavlov (2011) cita que, essa estrutura heterogênea das partículas de PbO₂ (obtido eletroquimicamente) evidencia que os processos de formação de PbO₂ prosseguem por etapas de hidratação e desidratação. Conforme descrito por (PAVLOV, et al., 1989), as etapas de formação de tal estrutura do PbO₂ podem ocorrer de acordo com o seguinte mecanismo:

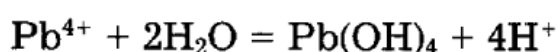
1. Os cristais de PbSO₄ presentes na placa mantêm uma certa concentração de íons Pb²⁺ na solução dos poros da massa ativa positiva.



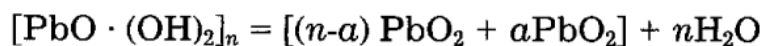
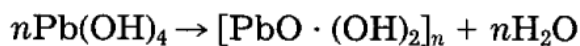
2. Durante a carga da placa positiva, quando os íons Pb²⁺ atingem a superfície das partículas de PbO₂ que estão conectadas à grade da placa e são oxidadas.



3. Os íons Pb⁴⁺ são termodinamicamente instáveis em água e são hidratados formando uma espécie de “nuvem” com alto teor de água que forma a partícula.



4. A nuvem de nPb(OH)₄ condensa através de reações de desidratação formando partículas de PbO₂.



Onde,

$(n-a)\text{PbO}_2$ = zonas com a rede cristalina de PbO_2 ;

$a\text{PbO}_2$ = zonas com estrutura amorfa.

Pavlov (1992) supõe que as zonas de gel são constituídas de cadeias poliméricas semelhantes e que são hidratadas. Tais cadeias colocam os íons de chumbo em distância suficientemente pequenas o que facilita o salto dos elétrons de um íon de chumbo para o outro ao longo das cadeias (FIGURA 2.25), fazendo com que os elétrons tenham que superar barreiras de baixo potencial de uma zona cristalina para a outra. Esse comportamento indica que a estrutura do gel tem alta condutividade de elétrons (PAVLOV, 2011) e (PAVLOV, 1992).

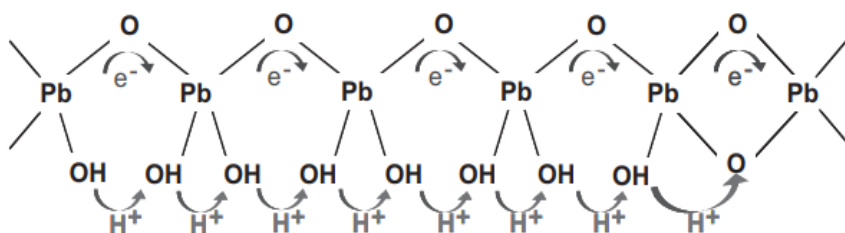


FIGURA 2.25. Ilustração da suposta cadeia polimérica existente na zona gel do eletrodo positivo. Fonte: (PAVLOV, 2011).

Ainda segundo (PAVLOV, 1992), o sistema cristal-gel pode ser ilustrado pelo modelo genérico da FIGURA 2.26. As zonas cristalinas podem ser consideradas "ilhas" nas quais os elétrons se movem livremente. Essas "ilhas" são interconectadas por cadeias poliméricas gel que formam "pontes" ao longo das quais os elétrons se movem entre as zonas cristalinas.

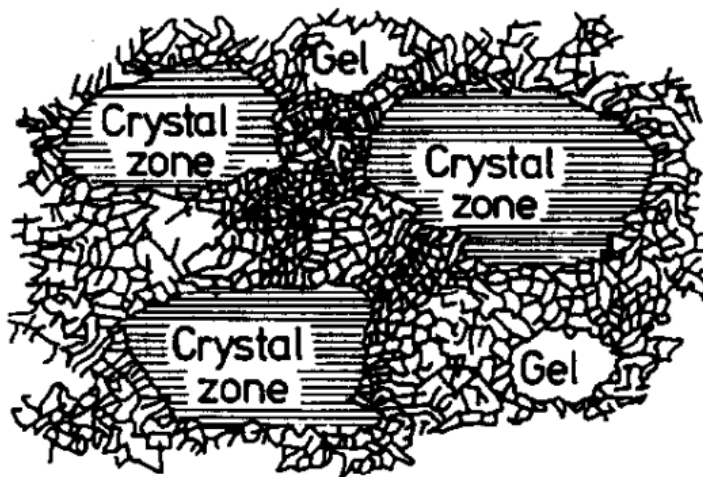


FIGURA 2.26. Modelo da estrutura do sistema gel-cristal presente no eletrodo positivo (placa positiva) de uma bateria chumbo-ácido. Fonte: (PAVLOV, 1992).

Em suma, o desempenho do eletrodo positivo (PAM - *Positive Active Material*) depende das suas características composicionais e morfológicas. Tais características podem ser influenciadas pelo método de produção, modo de carregamento do eletrodo, densidade do PAM, aditivos adicionados ou pela liga de chumbo usada na produção da grade que sustenta toda a estrutura do PAM dentro da bateria. Logo, o trabalho em questão avalia a influência das condições de formação (primeira carga da bateria) sobre a composição, morfologia e capacidade do material ativo positivo.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência das condições de formação sobre a composição e capacidade do material ativo positivo de baterias chumbo-ácido ventiladas.

3.2 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização físico-química, morfológica e estrutural do eletrodo positivo de baterias chumbo-ácido formados em diferentes condições;
- Avaliar influência da composição do eletrodo positivo sobre a capacidade inicial de baterias chumbo-ácido ventiladas;
- Determinar a condição de formação ótima para o modelo de bateria estudado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Célula de trabalho (Protótipo de bateria industrial)

Para realização dos ensaios foi utilizado o protótipo de bateria industrial (FIGURA 4.1) fornecido pela Acumuladores Moura. Esses eram do tipo ventilados com capacidade nominal (CN) de 165 Ah para um regime de descarga de vinte horas (C_{20}).

Durante a formação dos eletrodos utilizou-se a configuração original da célula 4N3P (quatro placas negativas e três positivas) mais eletrodo de referência. Terminado o processo de formação, tal configuração foi ajustada para 3N2P (três placas negativas e duas positiva) mais eletrodo de referência. Ambas as configurações de células foram testadas dentro da caixa original do protótipo que era produzida em resina de estireno acrilonitrila (SAN).

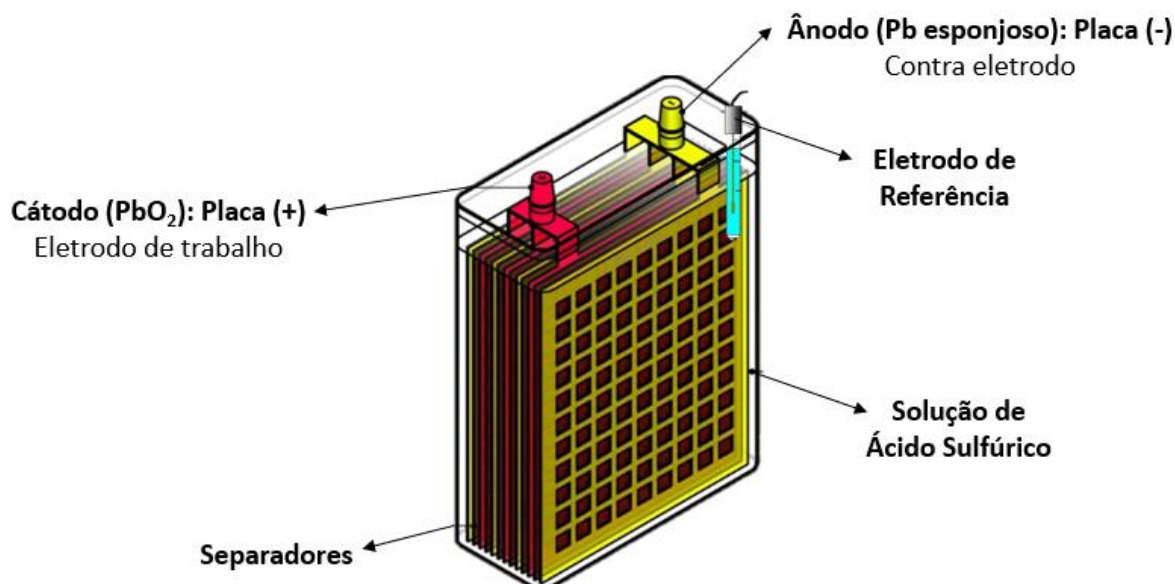


FIGURA 4.1. Esquematização do protótipo de bateria utilizado nos experimentos. Adaptado de (PINNANGUDI, et al., 2017).

4.1.2 Eletrodo de trabalho (Placa positiva)

Os eletrodos de trabalho utilizados no experimento foram as placas positivas do protótipo de bateria ilustrado na FIGURA 4.1. Esses estavam curados e foram formados (ativados) em diferentes condições conforme descrito na seção 4.2.

4.1.3 Eletrodo de referência e contra eletrodo (Placa negativa)

Para as medições nas soluções de ácido sulfúrico foi utilizado o eletrodo de referência Ag/HgCl, KCl (sat). Seu potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é +0,199V.

O contra eletrodo foram as próprias placas negativas do protótipo de bateria industrial FIGURA 4.1.

4.1.4 Eletrólitos

Os eletrodos foram formados utilizando-se soluções de ácido sulfúrico com densidades de 1100 g/L (1,4 mol/L) e 1215 g/L (3,3 mol/L) conforme especificado na seção 4.2. Já os testes de capacidade C_{20} (descarga em regime de 20h) dos eletrodos foram realizados em solução de ácido sulfúrico 1280 g/L (4,6 mol/L).

4.1.5 Equipamentos

4.1.5.1 Formação e testes de capacidade

Para testar os protótipos (desde a formação até os testes de capacidade (C_{20} e C_3), foram utilizados retificadores Digatron UBT 0/30 A – 0/18 V disponibilizados pelo Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura (ITEMM).

4.1.5.2 Difração de raios-X

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X em um difratômetro Bruker com o detector LynxEye. A faixa foi de 8 a 60°, passo angular de 0,02°, tempo de aquisição de 1 seg e velocidade de 1,2°/min. A análise foi realizada no Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4.1.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão por Varredura (STEM)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada nas dependências da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) no Departamento de Química Fundamental (DQF). Foi utilizado um microscópio modelo MIRA-3, Tescan Mira em alto vácuo e voltagem de 15,0 kV e 30,0 kV e distância média de trabalho de 5 a 10 mm. O mesmo microscópio no modo STEM foi utilizado para as análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão em campo claro (Brigth Field – BF) e campo escuro (Annular Dark Field – ADF).

4.1.5.4 Área superficial específica

A determinação da área superficial específica foi realizada usando um analisador Micromeritics Tristar II nas dependências do Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura (ITEMM). O método BET (Brunauer, Emmett e Teller) foi utilizado para modelar os resultados.

4.2 Métodos

4.2.1 Planejamento experimental

Para avaliar a influência das condições de formação sobre a composição dos eletrodos positivos, um planejamento fatorial com quatro fatores foi elaborado, conforme ilustrado na TABELA 4.1.

TABELA 4.1. Planejamento experimental.

FATORES	NÍVEIS	
	(-)	(+)
1. Ah Carga	7,89 x CN	15,78 x CN
2. Densidade de enchimento	S1 (1100 g/L)	S2 (1215 g/L)
3. Algoritmo Formação (sem DCH / com DCH)	S-DCH	C-DCH
4. Algoritmo Formação (sem PAUSA / com PAUSA)	S-PAU	C-PAU (20min)

Logo, com base na TABELA 4.1 foi determinada todas as combinações dos níveis e fatores, sendo esperado como resposta o teor de PbO₂ (obtido por análise química) e capacidade em regime de 20h (C₂₀) dos eletrodos. Tais combinações estão ilustradas na TABELA 4.2.

TABELA 4.2. Combinações dos níveis e fatores.

Ensaio	Fatores / Níveis				Teor de PbO ₂ (%)	Capacidade C ₂₀ (Ah)	Capacidade C ₃ (Ah)
	(1) Ah Carga	(2) Densidade de enchimento	(3) Formação 1	(4) Formação 2			
1	-	-	-	-			
2	+	-	-	-			
3	-	+	-	-			
4	+	+	-	-			
5	-	-	+	-			
6	+	-	+	-			
7	-	+	+	-			
8	+	+	+	-			
9	-	-	-	+			
10	+	-	-	+			
11	-	+	-	+			
12	+	+	-	+			
13	-	-	+	+			
14	+	-	+	+			
15	-	+	+	+			
16	+	+	+	+			

4.2.2 Condições de formação

Os protótipos foram formados conforme as condições descritas no planejamento experimental apresentado na TABELA 4.1. Antes do processo de formação, os protótipos passaram pelo processo de soaking, no qual as amostras foram preenchidas com solução de ácido sulfúrico e mantidas em OCV (*open circuit voltage*) por 30 minutos. A ativação dos eletrodos foi realizada considerando diferentes níveis de carregamento inicial em relação à capacidade nominal (CN) no regime de 20 horas (C20). Para este experimento, foram avaliados dois níveis de carga: 15,78 × CN e 7,89 × CN.

Os níveis de carga citados foram testados em protótipos contendo soluções de ácido sulfúrico com densidades de 1100 g/L (1,4 mol/L) e 1215 g/L (3,3 mol/L), sendo então, submetidos aos perfis de formação ilustrado na FIGURA 4.2. Tais perfis consideram (ou não) etapas de pausas (PAU) ou descargas (DCH) durante o processo de formação. Cabe ressaltar que o perfil (a) é o padrão comumente adotado pelas empresas de baterias.

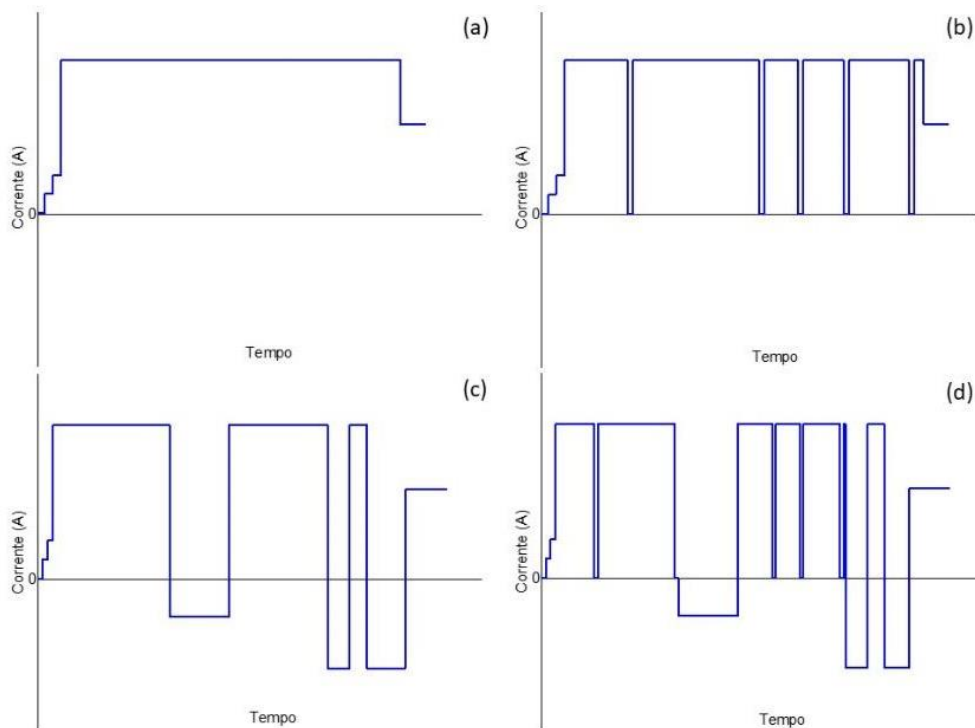


FIGURA 4.2. Perfis de formação usados no experimento. (a) SD-SP (sem descarga e sem pausa, padrão); (b) SD-CP (sem descarga e com pausa); (c) CD-SP (com descarga e sem pausa) e (d) CD-CP (com descarga e com pausa).

4.2.3 Teste de capacidade C_{20} e C_3

Para avaliar a influência das condições de formação sobre a capacidade dos elementos, realizou-se uma descarga com corrente constante I_{20} (corrente referente a capacidade nominal em regime de 20 h) e outra com corrente constante I_3 (corrente referente a capacidade nominal em regime de 3 h) nos protótipos com configuração ajustada para 3N2P (três placas negativas e duas positiva) até que estes atingissem a tensão mínima de 1,75 V. Antes do teste de capacidade a densidade do eletrólito dos protótipos foi ajustada para 1280 g/L (4,6 mol/L). Após cada descarga os protótipos eram recarregados.

4.2.4 Tratamento das amostras de material ativo positivo

Após o processo de formação, as amostras de material ativo positivo foram submetidas a um tratamento sequencial prévio as análises de caracterização visando remover o ácido sulfúrico e secar as amostras. Inicialmente, as amostras foram lavadas com água destilada até atingirem pH neutro, assegurando a remoção de resíduos ácidos. Em seguida,

foram realizadas lavagens utilizando álcool etílico PA e acetona PA. Por fim, as amostras passaram por uma secagem a vácuo a 60°C durante 24 horas, garantindo a remoção completa de solventes e umidade, além de assegurar a estabilidade do material para as etapas subsequentes de análise.

4.2.5 Determinação da macroporosidade

A macroporosidade dos eletrodos positivos foi determinada seguindo o procedimento estabelecido por (FERG, et al., 2005) em “*Porosity measurements of electrodes used in lead-acid batteries*”. O método faz uso do princípio de Arquimedes e utiliza glicerol como meio de deslocamento. A partir dos dados de massa da amostra seca (um pedaço do eletrodo – pellet), massa da amostra com os poros cheios de glicerol e massa da amostra submersa em glicerol, é obtido o volume específico de poros (cm^3/g) e a densidade aparente da amostra (g/cm^3), sendo então calculada a macroporosidade do eletrodo. O ensaio foi realizado nas dependências do Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura (ITEMM).

4.2.6 Determinação do teor de PbO_2

O teor de PbO_2 dos eletrodos positivos foi determinado por análise química seguindo o procedimento operacional disponível no laboratório químico do Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura (ITEMM). O método consiste em triturar, peneirar e dissolver (usando uma solução dissolvente de PbO_2) uma pequena amostra do eletrodo. A solução obtida é titulada com solução de tiosulfato de sódio até que se apresente incolor. Os dados de massa inicial da amostra e do volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação são usados para determinar o teor de PbO_2 do eletrodo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Influência das condições de formação sobre as características do PAM (Positive Active Material)

5.1.1 Composição

A FIGURA 5.1 ilustra o teor de PbO_2 (determinado por análise química) dos eletrodos positivos formados com diferentes perfis de formação, densidade de eletrólito e Ah de carga (AhCHA) equivalente a 7,89 e 15,78 x CN (capacidade nominal da bateria).

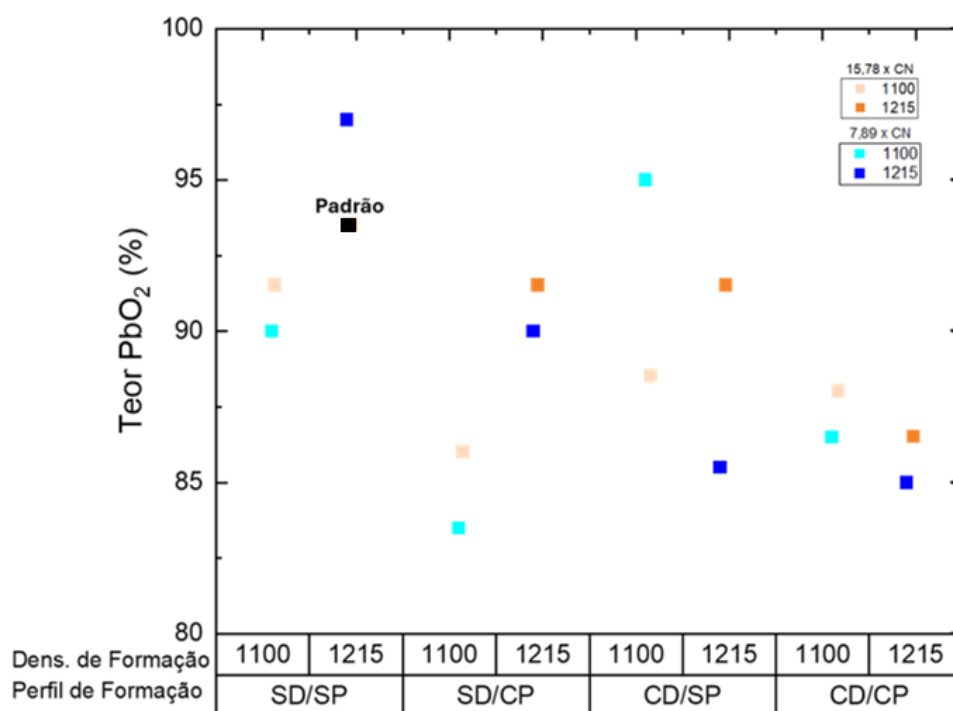


FIGURA 5.1. Teor de PbO_2 dos eletrodos positivos formados com diferentes perfis de corrente, densidades de eletrólito e Ah de carga (7,89 e 15,78 x CN).

Os resultados da FIGURA 5.1 mostram que o teor de PbO_2 é maior para as formações utilizando densidade de eletrólito de 1215 g/L (exceto para a condição 1100 g/L; CD/SP). Além disso, observa-se uma tendência de decréscimo do teor de PbO_2 conforme há alteração do perfil de formação padrão (SD/SP, comumente usado pelas fábricas de baterias) para as condições que impõem pausas e/ou descargas (SD/CP, CD/SP e CD/CP). A tendência observada pode ser atribuída as alterações (provocadas pelo perfil de formação) no processo de obtenção da fase cristal do PbO_2 que ocorre por reação de hidratação e desidratação, conforme descrito por (PAVLOV, et al., 2000) e ilustrado na FIGURA 5.2.

O uso de solução de H_2SO_4 de maior densidade (1215 g/L) dificulta a dissolução do PbSO_4 reduzindo a disponibilidade de íons Pb^{2+} que serão oxidados a Pb^{4+} sendo posteriormente hidratados a $[\text{Pb}(\text{OH})_4]_m$ e desidratados a $[\text{PbO}_2]_k$ (reações 3 a 6 da FIGURA

5.2). Por outro lado, o uso de solução de menor densidade (1100 g/L) apresenta o mesmo perfil citado anteriormente, porém, um aumento é observado quando se utiliza o perfil de CD/SP. Tal resultado pode ser atribuído a facilitação da dissolução dos cristais de PbSO_4 devido as etapas descarga contidas no perfil de formação que podem reduzir a densidade da solução para uma faixa em que o PbSO_4 tenha maior solubilidade, aumentando assim a disponibilidade de íons Pb^{2+} . Ao incluir pausas ao perfil com descarga (gerando o perfil CD/CP) nota-se que o teor de PbO_2 volta a cair, indicando que, possivelmente durante a pausa ocorra a sufatação do material ativo a cristais de PbSO_4 de difícil dissolução fazendo com o processo da reação 2 (FIGURA 5.2) não ocorra.

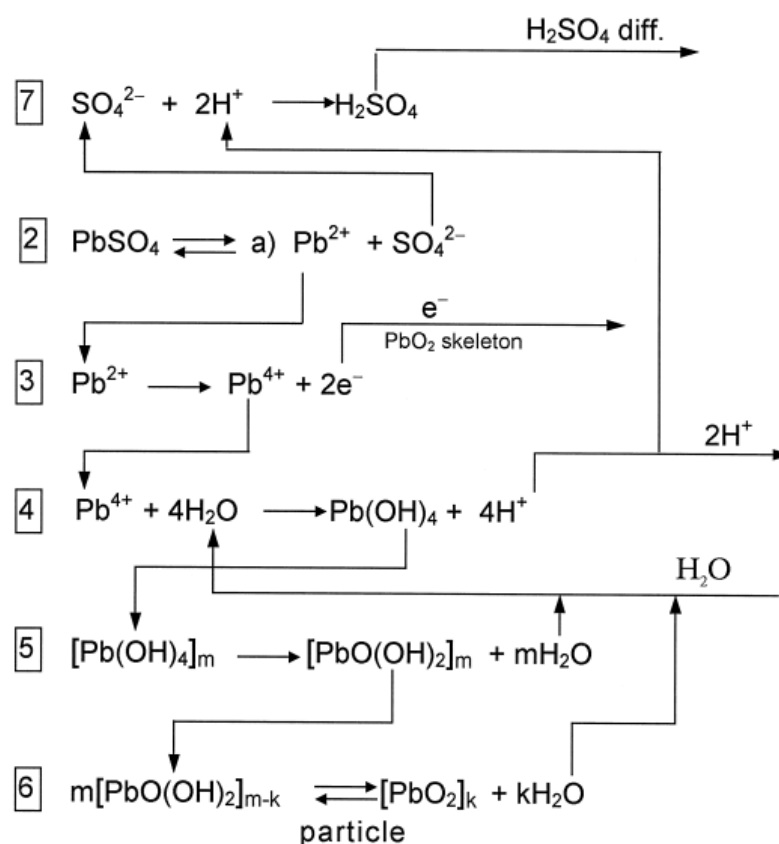


FIGURA 5.2. Reações elementares que ocorrem no eletrodo positivo. Fonte: (PAVLOV, et al., 2000)

Apesar das variações nos teores de PbO_2 , todas as amostras apresentaram valor acima do limite mínimo (80%) tomado pelas fábricas como sendo o teor de uma bateria formada. Logo, se somente o teor de PbO_2 gerado for aceito como parâmetro para dizer quanto a eficiência do processo de formação do eletrodo positivo, poderíamos chegar à conclusão de que há um decréscimo da eficiência do processo quando os perfis com pausas e descargas (SD/SP, CD/SP e CD/CP) são empregados. Porém, sabe-se que o PbO_2 apresenta uma distribuição de massa heterogênea que é observada na maior parte das partículas, ou seja, além das fases α - PbO_2 e β - PbO_2 , o PbO_2 obtido eletroquimicamente durante o processo de

formação do eletrodo possui também uma fase PbO_2 amorfa (zona hidratada) que fica em equilíbrio com as demais fases (PAVLOV, et al., 1989) e (PAVLOV, 2011). A existência concomitante de zonas de cristal e gel no PAM determina a atividade eletroquímica da massa ativa positiva da bateria de chumbo-ácido, ou seja, tal atividade pode ser influenciada pela razão entre as zonas de cristal e gel (PAVLOV, 1992). Portanto, a queda ou aumento observada para o teor de PbO_2 pode ser interpretada como o avanço de uma das fases sobre a outra, podendo haver impactos positivos ou negativos sobre a capacidade de descarga do eletrodo positivo discutida no tópico 5.1.3 deste trabalho.

Como a análise química isoladamente não permite quantificar as fases $\alpha\text{-PbO}_2$ e $\beta\text{-PbO}_2$ presentes no eletrodo positivo, análises de difração de raios-X foram conduzidas para investigar influência das condições de formação sobre a composição do eletrodo positivo. Para tal análise foram selecionadas as condições de formação que forneceram ao eletrodo positivo o menor e o maior teor de PbO_2 . A FIGURA 5.3 e a TABELA 5.1 mostram a composição de fase do eletrodo que apresentou menor teor de PbO_2 (formado com 7,89 x CN, solução 1100 g/L e perfil CP/SD) e maior teor de PbO_2 (formado com 7,89 x CN, solução 1215 g/L e perfil SP/SD que é o padrão), respectivamente. O conteúdo percentual de uma determinada fase na mistura de componentes cristalinos foi determinado conforme descrito por (PAVLOV, 2011) que define:

$$C_a = \frac{I_a}{\sum I_n} \quad (1)$$

Onde,

C_a = Conteúdo percentual de uma determinada fase cristalina;

I_a = Área do pico de difração de raios-X para a fase α ;

$\sum I_n$ = Soma das áreas do pico de difração de todas as fases presentes no PAM.

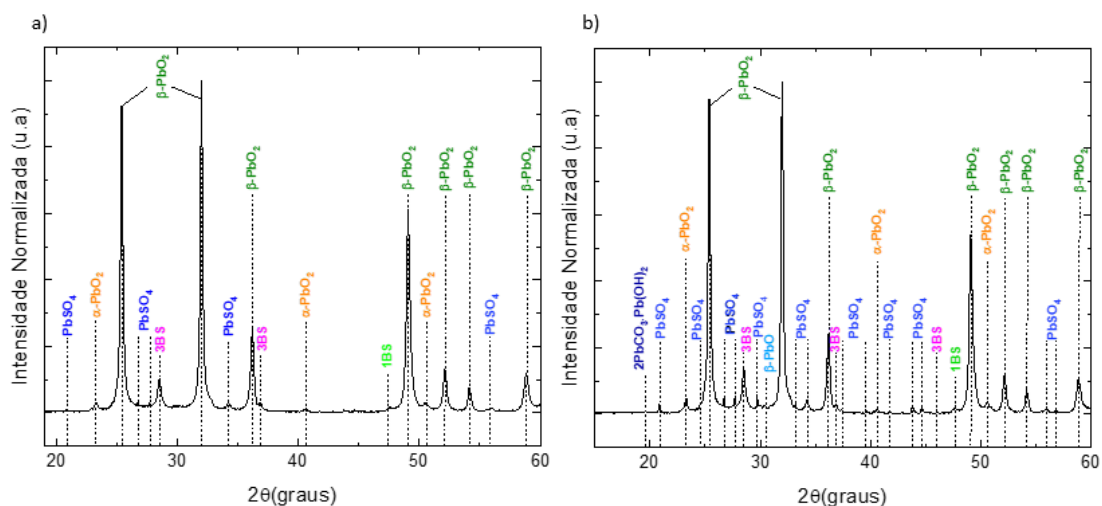


FIGURA 5.3. Composição de fase de dois eletrodos formados com AhCHA equivalente a 7,89 x CN, diferentes soluções e perfis de formação: (a) Usando solução 1100 g/L e perfil de formação CP/SD; (b) Usando solução 1215 g/L e perfil de formação SP/SD.

TABELA 5.1. Conteúdo percentual das fases cristalinas de dois eletrodos formados com AhCHA equivalente a 7,89 x CN, diferentes soluções e perfis de formação.

Amostra	Condição de formação			Teor PbO ₂ (%)	Composição (%)					Relação α-PbO ₂ /β-PbO ₂
	Densidade do eletrólito	Perfil de formação	Ah Carga		PbSO ₄	3BS	1BS	α-PbO ₂	β-PbO ₂	
12	1100 g/L	CP/SD	7,89 x CN	83,5	0,73	3,00	-	3,25	93,03	0,035
20	1215 g/L	SP/SD	7,89 x CN	97	3,57	3,97	0,25	2,34	89,86	0,026

Os resultados mostram que as condições de formação alteram a proporção α -PbO₂/ β -PbO₂ que compõem o PAM (Positive Active Material) e contribuem para a não conversão a PbO₂ de compostos (como PbSO₄, 3BS, 1BS e β -PbO) que compõem o material não formado (precursor). Segundo (CHEN, et al., 1998), eletrodos com elevados teores de β -PbO₂ (baixa relação α -PbO₂/ β -PbO₂) apresentam elevada capacidade inicial e baixo ciclo de vida quando comparados com aqueles com predominância de α -PbO₂ (alta relação α -PbO₂/ β -PbO₂), que apresentam elevado ciclo de vida e baixa capacidade inicial.

Logo, pelos dados da TABELA 5.1, espera-se que o uso do perfil de formação com pausa e sem descarga (CP/SD), com baixo nível de carga (7,89 x CN) em solução de densidade 1100 g/L gere um eletrodo de menor capacidade quando comparado com o perfil padrão (SP/SD). Porém, (PAVLOV, 1992) cita que a fase gel (amorfa) presente no eletrodo também tem grande influência sobre o desempenho do eletrodo pois, a condutividade do sistema cristal-gel depende da proporção entre as zonas de gel e cristal (que é alterada pelo método de carregamento do PAM). Se o PAM é composto apenas por PbO₂ cristalino a capacidade do PAM é baixa, pois condutividade de prótons é baixa. Por outro lado, se o PAM consistir apenas de partículas hidratadas a capacidade do PAM também é baixa, pois a condutividade de elétrons irá depender da densidade do gel. Assim, se levado em

consideração a distribuição da fase gel no eletrodo, o perfil de formação com pausa e sem descarga (CP/SD), com baixo nível de carga (7,89 x CN) em solução de densidade 1100 g/L é quem apresenta a melhor relação cristal/gel (com base no teor de PbO₂) podendo apresentar maior valor de capacidade em relação ao perfil SD/SP (padrão).

A influência das condições de formação é discutida detalhadamente no tópico 5.1.3 deste trabalho. Porém, o comparativo entre as capacidades (apresentado na TABELA 5.2) para baixo regime de descarga (C₂₀) e alto regime de descarga (C₃) dos eletrodos citados na TABELA 5.1 mostra que, o eletrodo positivo formado com perfil CP/SD, baixo nível de carga (7,89 x CN) e solução com densidade 1100 g/L é quem realmente possui a melhor relação cristal/gel, pois apresenta os maiores valores de capacidade para baixo e alto regimes de descarga.

TABELA 5.2. Comparativo entre as capacidades dos eletrodos que foram submetidos a análise de difração de raios-X.

Amostra	Condição de formação			Teor PbO ₂ (%)	Relação α -PbO ₂ / β -PbO ₂	Capacidade (Ah)	
	Densidade do eletrólito	Perfil de formação	Ah Carga			C20	C3
12	1100 g/L	CP/SD	7,89 x CN	83,5	0,035	191,6	75,08
20	1215 g/L	SP/SD	7,89 x CN	97	0,026	175,59	70,91

Desse resultado podemos concluir ainda que as condições de formação as quais o eletrodo é submetido podem fazer com que as diferentes fases existentes no PAM avancem umas sobre as outras provocando um “desequilíbrio” no sistema cristal-gel do PAM. Além disso, observa-se que a avaliação isolada do teor de PbO₂ ou da relação α -PbO₂/ β -PbO₂ não permite inferir, de forma conclusiva, sobre a capacidade inicial do eletrodo.

5.1.2 Morfologia

5.1.2.1 Macroporosidade

A influência das condições de formação sobre macroporosidade (obtida pela metodologia desenvolvida por (FERG, et al., 2005) foi verificada visando avaliar possíveis modificações no sistema responsável pelo transporte de massa do eletrodo positivo. A FIGURA 5.4 mostra a macroporosidade dos eletrodos positivos formados com diferentes perfis de formação, densidade de eletrólito e AhCHA equivalente a 7,89 e 15,78 x CN (capacidade nominal da bateria).

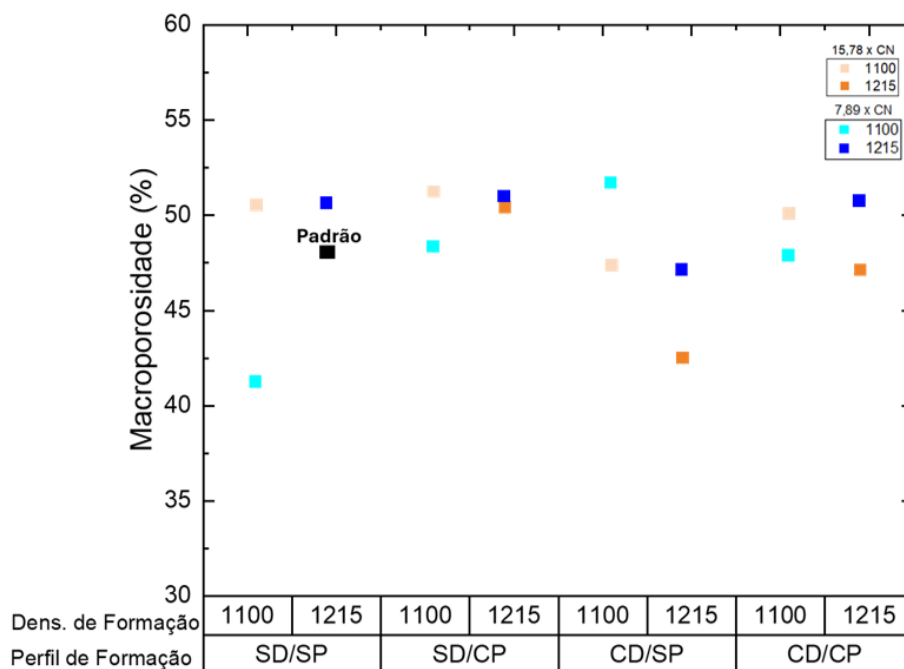


FIGURA 5.4. Macroporosidade dos eletrodos positivos formados com diferentes perfis de formação, densidades de eletrólito e Ah de carga (7,89 e 15,78 x CN).

A FIGURA 5.4 mostra que os valores de macroporosidade oscilam entre 40% e 52,5%. Em formações com baixo nível de carga (7,89 x CN) e solução de H_2SO_4 1100 g/L a macroporosidade tende a aumentar conforme é implementado ao perfil de formação padrão (SD/SP, normalmente usado pelas fábricas de baterias) condições de pausa e descarga (gerando os perfis SD/CP, CD/SP e CD/CP). Em solução de maior densidade (1215 g/L), a macroporosidade do eletrodo positivo mostra-se praticamente constante na região de 50% com uma pequena queda quando usado o perfil CD/SP. Por outro lado, em formações com alto nível de carga (15,78 x CN) o uso de solução de H_2SO_4 com menor densidade (1100 g/L) é quem torna a macroporosidade do eletrodo constante em 50% com queda novamente quando usado o perfil CD/SP. Quando a densidade da solução é aumentada para 1215 g/L uma que acentuada da macroporosidade do eletrodo ocorre quando usado o perfil CD/SP e CD/CP, ou seja, quando implementada condições de descarga no perfil de formação.

As variações observadas podem ser atribuídas a alterações na taxa de conversão do material precursor (mais volumoso) em material ativo (menos volumoso) impactando a estrutura do sistema de poros do eletrodo. Segundo (PAVLOV, 2011), o O_2 gerado durante a formação do eletrodo positivo altera a dinâmica do movimento de H_2O , H_2SO_4 e íons H^+ através dos poros do eletrodo, provocando o aumento da concentração de H_2SO_4 em tal região e conseqüentemente diminuindo a solubilidade do $PbSO_4$ o que dificulta as reações eletroquímicas, ou seja, a taxa de formação de PbO_2 é influenciada. Ainda segundo (PAVLOV, 2011), o uso da pausa durante o processo de formação permite que o eletrólito

que entra nos poros da placa empurre os gases para fora. Já a implementação da descarga durante a operação faz com que o O_2 produzido pelas placas positivas seja reduzido para formar H_2O evacuando os poros permitindo que o eletrólito os preencha (PAVLOV, 2011).

Logo, é possível inferir que, em formações com baixo nível de carga (7,89 x CN) e solução de H_2SO_4 1100 g/L a taxa de formação de PbO_2 ocorre eficientemente à medida que pausas e descargas são inseridas no perfil de formação. Esse processo contribui para o aumento da macroporosidade do eletrodo, ou seja, há uma maior presença de material menos volumoso na estrutura do sistema de poros. Já em solução mais densa (1215 g/L), a macroporsidade é constante, indicando que os perfis de formação não alteram a taxa de formação de PbO_2 no eletrodo, exceto quando adotado o perfil CD/SP que reduz tal taxa contribuindo para a redução da macroporosidade. Quando o nível de carga é aumentado para 15,78 x CN, o uso da solução de H_2SO_4 1100 g/L mostra a mesma tendência citada anteriormente. Por outro lado, em solução mais densas (1215 g/L) a taxa de formação de PbO_2 é reduzida pela inserção principalmente de descargas no perfil de formação (perfis CD/SP e CD/CP) reduzindo a macroporsidade do eletrodo, ou seja, o sistema de poros é formado por material mais volumoso (possivelmente sulfatos de chumbo).

A dependência da macroporosidade com a modificação (ou não) da taxa de geração de PbO_2 nos permite dizer que, tal característica é dependente da composição do PAM obtida no final do processo de formação.

5.1.2.2 Área superficial específica

A influência das condições de formação sobre a área superficial específica do eletrodo positivo foi avaliada com objetivo de verificar se as condições de formação alteram a área eletroquímica ativa do PAM. A FIGURA 5.5 apresenta os resultados das medidas de área superficial específica dos eletrodos positivos formados com diferentes perfis de corrente, densidade de eletrólito e AhCHA equivalente a 7,89 e 15,78 x CN (capacidade nominal da bateria).

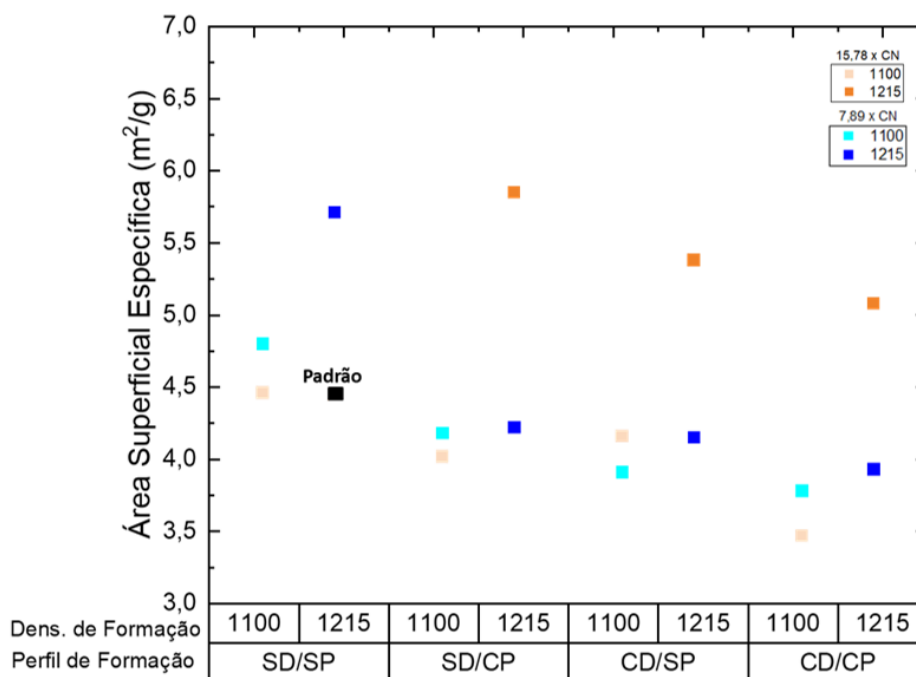


FIGURA 5.5. Área superficial específica dos eletrodos positivos formados com diferentes perfis de corrente, densidades de eletrólito e Ah de carga (7,89 e 15,78 x CN).

Os dados da FIGURA 5.5 mostram que a área superficial específica se modifica conforme altera-se o perfil de formação. Em baixo nível de carga (7,89 x CN) há redução da área superficial específica conforme condições de descarga e pausas (perfis SD/CP, CD/SP e CD/CP) são inseridas no perfil de formação independente da densidade da solução utilizada. Quando o nível de carga é aumentado para 15,78 x CN, a formação usando solução 1100 g/L mantém a tendência de redução da área superficial específica conforme condições de descarga e pausas são inseridas no perfil. Por outro lado, se usado um eletrólito de maior densidade (1215 g/L) observa-se que a área superficial específica do eletrodo aumenta significativamente em relação ao perfil padrão (SD/SP, tanto em eletrólito 1100 g/L quanto em eletrólito 1215 g/L) quando inseridas condições de descarga e pausa (perfis SD/CP, CD/SP e CD/CP). O perfil SD/CP resulta no maior valor de área superficial específica, seguido por uma redução ao utilizar perfis com descargas (CD/SP e CD/CP).

As observações descritas acima podem ser interpretadas levando em consideração o que foi discutido no tópico 5.1.2.1, ou seja, assim como para a macroporosidade, a variação na área superficial específica também pode ser associada a taxa de geração de PbO_2 . Para formações com baixo nível de carga (7,89 x CN) os perfis com descarga e pausa (SD/CP, CD/SP e CD/CP) sempre contribuem de modo a reduzir a taxa de geração de PbO_2 e consequentemente reduz a área superficial específica do eletrodo. Por outro lado, quando o nível de carga de 15,78 x CN é usado, a tendência descrita anteriormente se mantém para o uso de eletrólito com densidade de 1100 g/L. Porém, quando eletrólito de com densidade de

1215 g/L é utilizado, há um aumento significativo da taxa de geração de PbO_2 que passa por um máximo quando empregado o perfil SD/CP. Além disso, é observado que independentemente do nível de carga utilizado os valores de área superficial específica sempre são maiores quando utilizado eletrólito com maior densidade (1215 g/L). Esse último ponto pode ser interpretado levando em consideração o estudo de (D'ALKAINE, et al., 2011), que atribui a formação de microporos na superfície dos macroporos ao processo de sulfatação da superfície dos macroporos seguida da redução do volume que ocorre na transição de PbSO_4 para PbO_2 . A formação em eletrólitos mais denso aparentemente promove uma maior sulfatação na superfície dos macroporos e quando a transição para PbO_2 ocorre há a formação de uma maior área superficial específica.

A queda da área superficial específica quando condições de descargas são inseridas nos perfis de formação pode estar associada à modificações irreversíveis na área superficial específica causada pela descarga, tendo em vista que durante esse último processo, tanto o volume quanto a área superficial dos poros diminuem (PAVLOV, et al., 1986) (PAVLOV, et al., 1989).

5.1.2.3 Estrutura

Tendo verificado que há influência das condições de formação sobre a composição e área superficial específica do PAM, análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram conduzidas para investigar possíveis modificações na estrutura do eletrodo positivo. Para tal análise foram selecionados os eletrodos positivos que apresentaram o menor teor de PbO_2 (eletrodo formado com 7,89 x CN, solução 1100 g/L e perfil CP/SD) e maior teor de PbO_2 (eletrodo formado com 7,89 x CN, solução 1215 g/L e perfil SP/SD que é o padrão), pois foi entendido que estes poderiam facilitar a visualização de possíveis alterações em suas estruturas.

A FIGURA 5.6 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da macro e microestrutura do eletrodo que apresentou maior teor de PbO_2 (formado com 7,89 x CN, solução 1215 g/L e perfil SP/SD que é o padrão usado pelas fábricas).

É possível observar na FIGURA 5.6a o esqueleto do PAM formado por aglomerados de pequenas partículas de PbO_2 (FIGURA 5.6b) com macroporos bem definidos. Algumas partículas apresentam faces bem ou parcialmente construídas em formato prismático. Essas, segundo (PAVLOV, 2011), são resultado da oxidação metassomática das partes não dissolvidas dos cristais de PbSO_4 que se converteram em PbO_2 durante a formação.

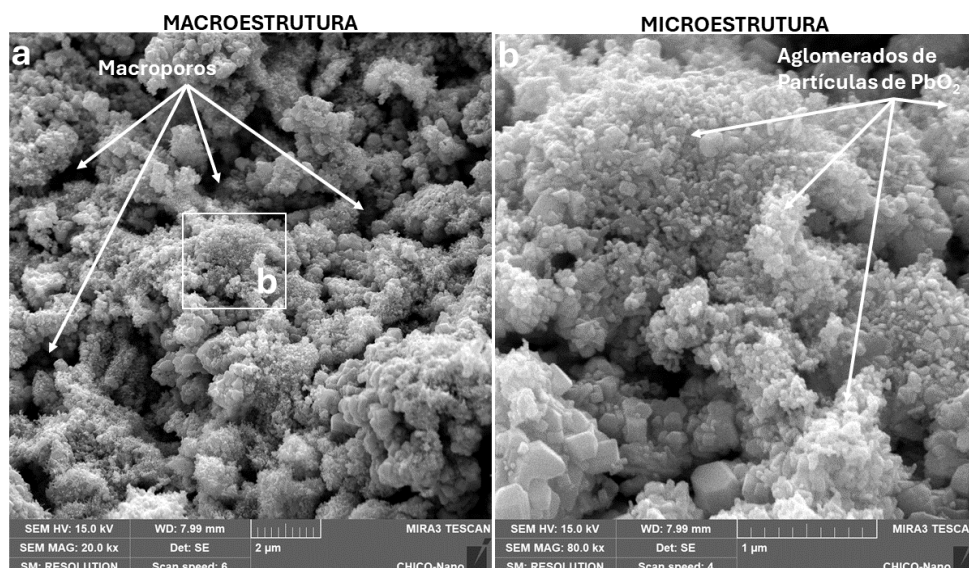


FIGURA 5.6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do eletrodo que apresentou maior teor de PbO₂ (formado com 7,89 x CN, solução 1215 g/L e perfil SP/SD que é o padrão usado pelas fábricas): (a) Macroestrutura; (b) Microestrutura.

A FIGURA 5.7 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da macro e microestrutura do eletrodo que apresentou menor teor de PbO₂ (formado com 7,89 x CN, solução 1100 g/L e perfil CP/SD).

A nível macroestrutural (estrutura que está conectada a grade, fornece suporte mecânico a microestrutura e conduz corrente elétrica por todo volume do eletrodo (FIGURA 5.7a) o eletrodo avaliado apresenta características semelhantes a observada para o PAM do eletrodo da FIGURA 5.6. A diferença encontrada foi a nível microestrutural (estrutura que está diretamente envolvida nos processos eletroquímicos de descarga e carga do eletrodo (FIGURA 5.7b), onde observa-se que as partículas de PbO₂ dos aglomerados tendem a um formato oval. Partículas com esse formato são descritas como originadas de uma fase líquida, a partir da qual se fundiram em pequenos aglomerados (PAVLOV, 2011). Segundo (DIMITROV, et al., 2001), essas partículas podem ser amorfas (hidratadas e sem cristalitas). Sua forma externa, semelhante a uma gota de água, sugere que se trata de partículas de gel, indicando que os processos de cristalização ainda não foram iniciados.

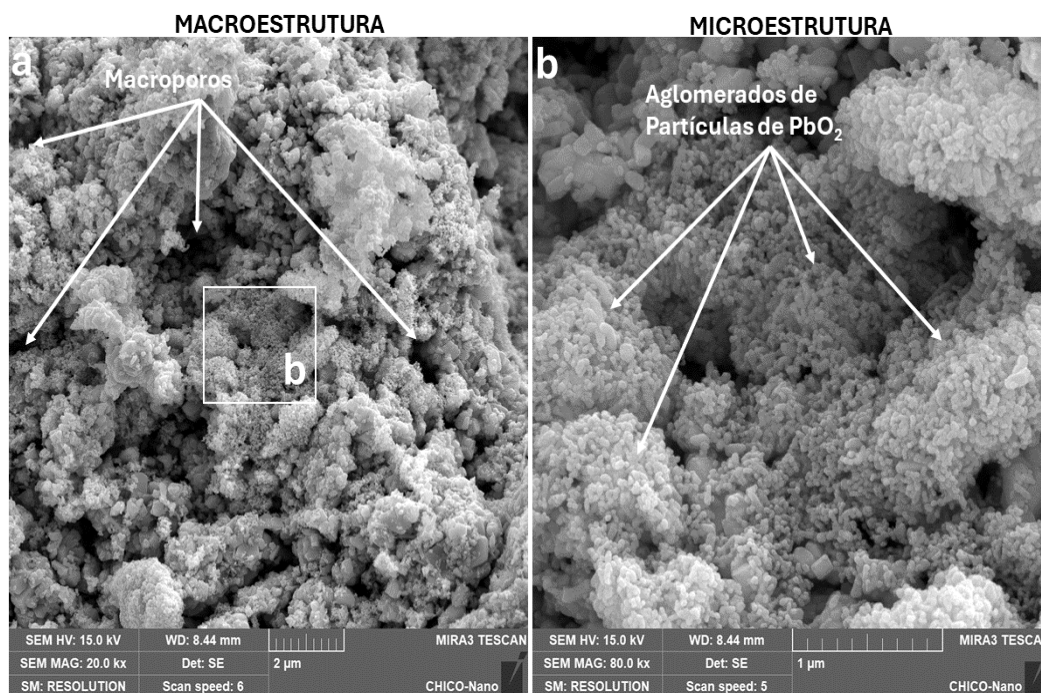


FIGURA 5.7. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do eletrodo que apresentou menor teor de PbO_2 (formado com 7,89 x CN, solução 1100 g/L e perfil CP/SD): (a) Macroestrutura; (b) Microestrutura.

As diferenças observadas entre as microestruturas dos eletrodos positivos que forneceram o maior (FIGURA 5.6) e menor (FIGURA 5.7) teor de PbO_2 indicam que as condições de formação podem alterar a estrutura que participa dos processos de carga e descarga do eletrodo e conseqüentemente seu desempenho.

Com o objetivo de verificar a presença da estrutura amorfa (gel) do PbO_2 , a qual pode influenciar o desempenho do eletrodo, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de transmissão no modo de varredura STEM. Os eletrodos analisados correspondem à FIGURA 5.6, que apresentou maior teor de PbO_2 , e à FIGURA 5.7, que apresentou menor teor de PbO_2 . As micrografias em campo claro (Brighth Field – BF) e campo escuro (Annular Dark Field – ADF) são mostradas nas FIGURA 5.8 (partículas do eletrodo que apresentou maior teor de PbO_2) e FIGURA 5.9 (partículas do eletrodo que apresentou menor teor de PbO_2).

É possível observar na FIGURA 5.8 e FIGURA 5.9 que, tal como relatado por (PAVLOV, 2011), o PbO_2 apresenta uma distribuição de massa heterogênea. Há diferentes zonas (altamente hidratadas, com crescimento de densidade mássica e compactas) existentes dentro das partículas de PbO_2 permitindo interpretar o sistema cristal-gel como “ilhas” (fase cristal) conectadas por pontes (fase gel) (PAVLOV, et al., 1989) (PAVLOV, 1992). Em ambas as figuras, é possível observar, nas micrografias em campo claro, a região amorfa altamente hidratada do PbO_2 (regiões numeradas e indicadas pelas setas). No entanto, essas

mesmas regiões desaparecem nas micrografias em campo escuro, deixando visível apenas a fase cristalina do PbO_2 . Logo, esse contraste evidencia a distribuição de massa heterogênea nas partículas de PbO_2 . Porém, somente pelas imagens não é possível dizer quanto a influência das condições de formação pode afetar a distribuição das zonas gel em relação a fase cristal de PbO_2 .

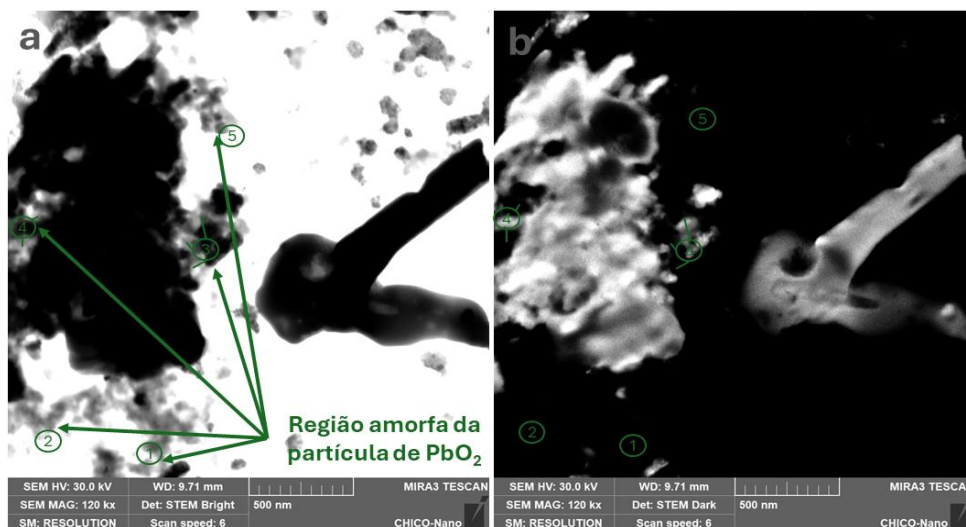


FIGURA 5.8. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (STEM) em partículas de PbO_2 do eletrodo que apresentou maior teor de PbO_2 (formado com 7,89 x CN, solução 1215 g/L e perfil SP/SD que é o padrão usado pelas fábricas): (a) Campo claro; (b) Campo escuro.

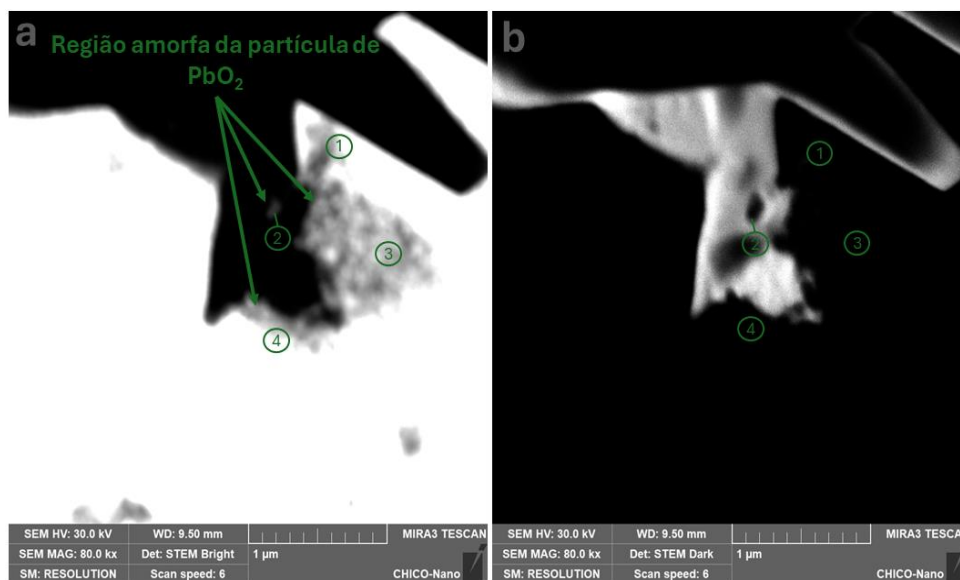


FIGURA 5.9. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (STEM) em partículas de PbO_2 do eletrodo que apresentou menor teor de PbO_2 (formado com 7,89 x CN, solução 1100 g/L e perfil CP/SD): (a) Campo claro; (b) Campo escuro.

5.1.3 Capacidade

As análises composicionais e morfológicas evidenciaram que as condições de formação influenciam diretamente as características do material ativo positivo (PAM), com impacto potencial em seu desempenho eletroquímico. Diante disso, a capacidade do PAM

obtido em diferentes condições de formação foi avaliada em função do teor de PbO_2 e da área superficial específica.

5.1.3.1 Capacidade vs Área Superficial Específica

A FIGURA 5.11 apresenta o comportamento da capacidade sob regime de descarga lenta (C_{20}) em função da área superficial específica dos eletrodos, formados em soluções de H_2SO_4 com diferentes densidades e perfis de formação. Esses perfis aplicaram aos protótipos uma carga acumulada (Ah_CHA) equivalente a 7,89 e 15,78 vezes a capacidade nominal (CN) da célula.

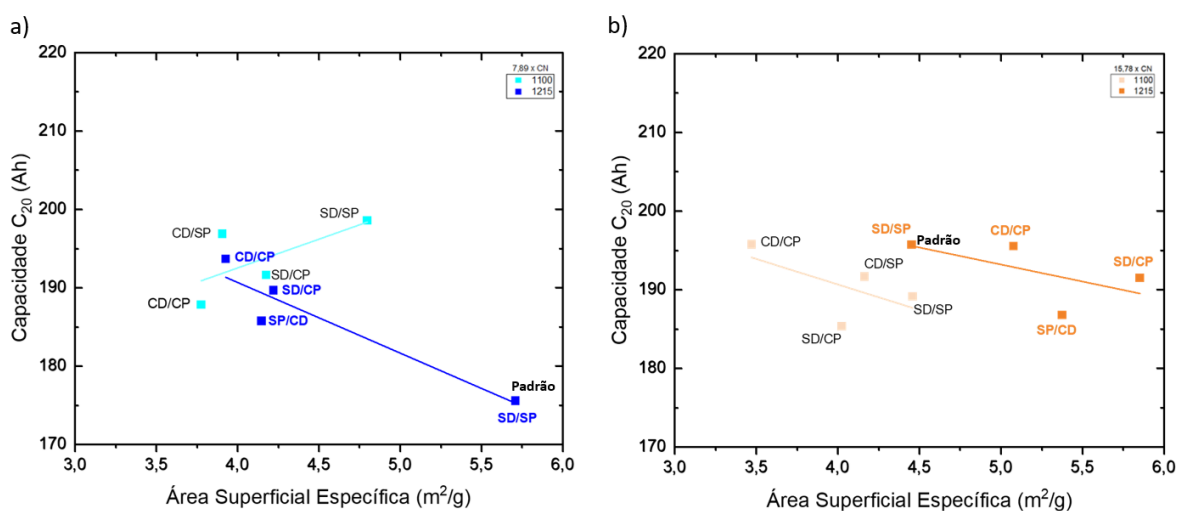


FIGURA 5.10. Perfil da Capacidade C_{20} vs Área Superficial Específica de eletrodos positivos formados em soluções de H_2SO_4 com diferentes densidades e Ah_{CHA} equivalente a: (a) 7,89 x CN e (b) 15,78 x CN.

As FIGURA 5.10a e b mostram que a capacidade do eletrodo é influenciada pela variação da área superficial específica. Quando os eletrodos são formados em eletrólitos com densidade de 1100 g/L e baixo nível de carga ($7,89 \times \text{CN}$), observa-se uma tendência de aumento da capacidade à medida que a área superficial específica cresce. Por outro lado, ao utilizar um eletrólito com densidade de 1215 g/L, nota-se uma tendência oposta: a capacidade diminui com o aumento da área superficial específica. Essa tendência de redução da capacidade com o aumento da área superficial específica também se manifesta quando a carga de formação (Ah_{CHA}) é elevada para 15,78 vezes a capacidade nominal (CN) do eletrodo, independentemente da densidade do eletrólito utilizada (1100 g/L ou 1215 g/L).

Os resultados anteriormente descritos, nos quais o aumento da área superficial específica não implica, necessariamente, em uma elevação da capacidade do eletrodo, reforçam a hipótese de que o material ativo positivo possui uma estrutura complexa, composta por diferentes zonas (cristalinas, amorfas e hidratadas) cuja proporção influencia diretamente seu desempenho eletroquímico. No contexto deste estudo, uma área superficial

elevada pode estar associada a uma maior fração da fase cristalina de PbO_2 , a qual, segundo (PAVLOV, 1992) pode contribuir para a redução da capacidade do eletrodo devido à menor presença da zona hidratada, essencial para a condução protônica no sistema.

5.1.3.2 Capacidade vs Teor de PbO_2

A FIGURA 5.11a mostra o comportamento da capacidade para baixo regime de descarga (C_{20}) em função do teor de PbO_2 para amostras formadas em soluções de H_2SO_4 com diferentes densidades e diferentes perfis que impuseram sobre os protótipos um Ah Carga (AhCHA) equivalente a 7,89 vezes o valor de sua capacidade nominal (CN). Já a FIGURA 5.11b mostra o comportamento da capacidade para um alto regime de descarga (C_3) para mesmas condições citadas anteriormente.

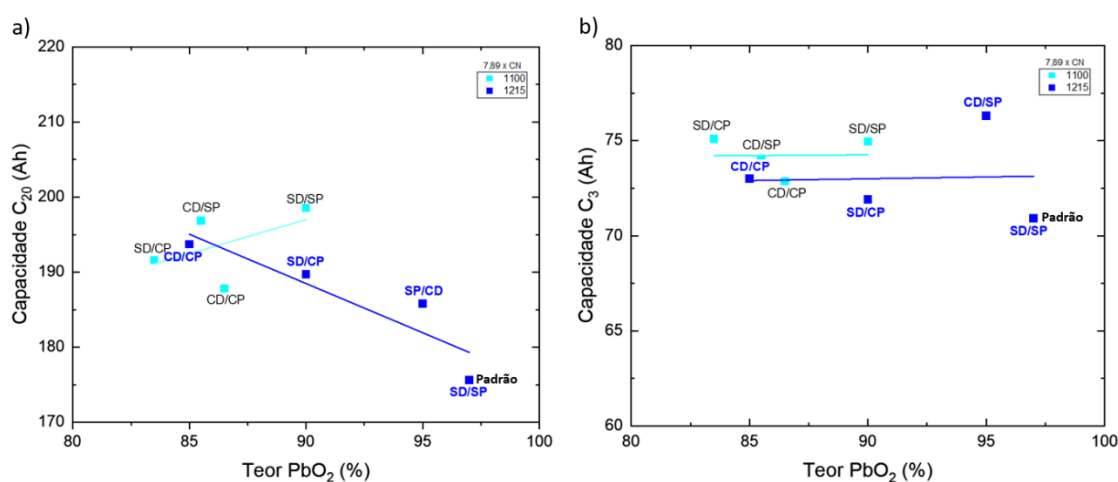


FIGURA 5.11. Perfil da Capacidade vs Teor de PbO_2 de eletrodos positivos formados em soluções de H_2SO_4 com diferentes densidades e AhCHA equivalente a 7,89 x CN: (a) em baixo regime de descarga (C_{20}) e (b) em alto regime de descarga (C_3).

Ao comparar os dados da FIGURA 5.11a é possível observar que a capacidade do eletrodo tende a diminuir com o aumento do teor PbO_2 para as amostras formadas em solução de H_2SO_4 de maior densidade (1215 g/L). A amostra que utilizou perfil SD/SP (padrão normalmente usado pelas empresas) mostra capacidade máxima quando formada em solução 1100 g/L passando a apresentar valor mínimo quando a densidade de formação é aumentada para 1215 g/L.

O resultado acima pode ser interpretado como sendo uma alteração da proporção entre as zonas cristal e gel do eletrodo com deslocamento favorecendo a zona cristal quando a densidade de formação do eletrodo é alterada para 1215 g/L. Quando os eletrodos são formados em solução de 1100 g/L, há indícios de uma aparente proporção ideal entre as fases cristalina e amorfa (gel), o que pode favorecer o aumento da capacidade, pois conforme destacado por (PAVLOV, 1992), a condutividade de prótons e elétrons no eletrodo é

ótima. Cabe ressaltar que, em ambos os casos há também a influência do perfil de formação.

A interpretação acima é baseada em (PAVLOV, 1992) e nos resultados da apresentada na TABELA 5.2 que mostram ser necessário uma proporção ótima entre as zonas cristal e gel do PAM para que o eletrodo não apresente baixa capacidade. PAM altamente cristalino ou hidratado (gel) tem baixa capacidade, pois condutividade de prótons e de elétrons é comprometida. Logo, podemos afirmar que, elevado teor de PbO_2 não é indicativo de que o PAM apresentará elevada capacidade.

Quando é analisado o comportamento da capacidade dos eletrodos para um alto regime descarga (C_3 (FIGURA 5.11b)), nota-se que não há uma tendência de aumento ou queda de capacidade conforme aumenta-se o teor de PbO_2 do eletrodo positivo. As variações em torno da linha de tendência podem ser interpretadas como contribuições pontuais dos perfis de formação utilizados (SD-SP, sem descarga e sem pausa; SD-CP, sem descarga e com pausa; CD-SP, com descarga e sem pausa e CD-CP, com descarga e com pausa).

Os experimentos da FIGURA 5.11 foram repetidos, porém, considerando agora um Ah Carga (AhCHA) equivalente a 15,78 vezes o valor da capacidade nominal (CN) dos protótipos. O comportamento da capacidade para baixo e alto regime descarga (C_{20} e C_3 , respectivamente) em função do teor de PbO_2 estão ilustrados na FIGURA 5.12a-b.

Os resultados da FIGURA 5.12 mostram que há manutenção das tendências observadas para a FIGURA 5.11 nas descargas com baixo e alto regime, porém, com diminuição da inclinação da linha de tendência para descargas com baixo regime (C_{20}). Tal diminuição pode ser tomada como um indicativo de que o aumento da quantidade de carga usada na formação contribui com a geração de uma proporção ótima entre as zonas cristal e gel do PAM, pois mesmo mudando as condições de formação (aumentando a densidade do eletrólito de 1100 g/L para 1215 g/L, por exemplo) a capacidade dos eletrodos mostrada na FIGURA 5.12a oscilam dentro de uma mesma faixa (185 Ah a 195 Ah). As variações observadas dentro dessa faixa podem ser atribuídas ao perfil formação empregado, pois esse pode contribuir para o desenvolvimento de diferentes partículas de PbO_2 no PAM que afetam de forma positiva ou negativa a capacidade do eletrodo.

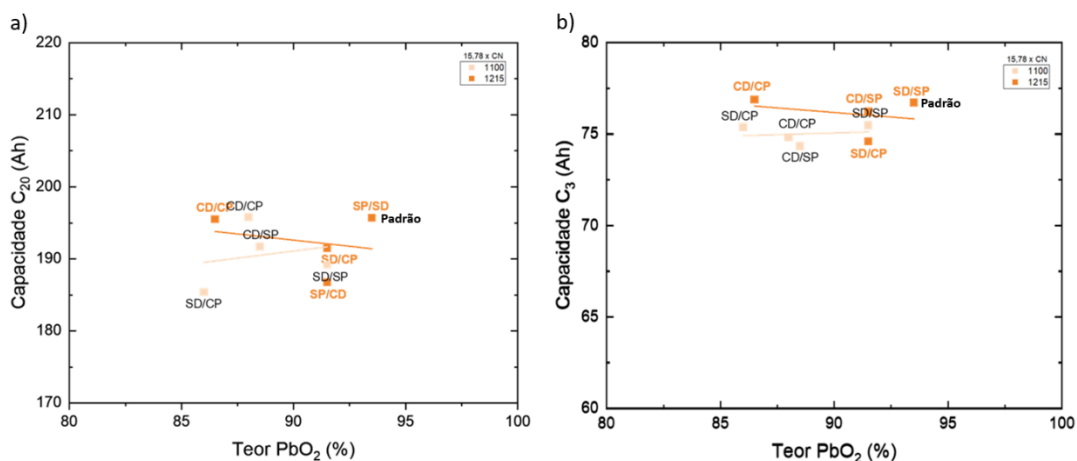


FIGURA 5.12. Perfil da Capacidade vs Teor de PbO_2 de eletrodos positivos formados em soluções de H_2SO_4 com diferentes densidades e AhCHA equivalente a $15,78 \times CN$: (a) em baixo regime de descarga (C_{20}) e (b) em alto regime de descarga (C_3).

Nota-se pelos resultados das FIGURA 5.11 e FIGURA 5.12 que, para qualquer condição de formação e independentemente do teor de PbO_2 , os resultados de capacidade para alto regime de descarga (C_3) sempre apresentam uma tendência constante, diferentemente do observado para os resultados de capacidade em baixo regime de descarga (C_{20}). Isso ocorre porque, conforme citado por (BODE, 1977) e ilustrado na FIGURA 5.13, quando o eletrodo é submetido a uma descarga galvanostática com elevada densidade de corrente (alto regime de descarga) a reação é limitada pela difusão do ácido que não consegue se difundir através da camada de sulfato (produto do processo de descarga) que fecha a entrada dos poros, logo, o processo de descarga do eletrodo é superficial (ROCHA, 2004) (BODE, 1977). Por outro lado, quando é realizada uma descarga galvanostática com baixa densidade de corrente (baixo regime de descarga) a reação avança para as partes internas dos poros do eletrodo e é limitada pelo esgotamento dos centros ativos de PbO_2 e por regiões de alta resistência formadas no eletrodo devido a formação de $PbSO_4$ (PAVLOV, et al., 2002) (BODE, 1977). Além disso, (PAVLOV, et al., 2000) descreve que, o aumento do número de centros onde as reações de descarga foram retardadas ou interrompidas completamente leva a um aumento na densidade de corrente em outras zonas. Quanto mais centros ativos são excluídos do processo de geração de corrente (ou sua contribuição para esse processo é reduzida) há favorecimento da polarização do eletrodo que aumentará com o tempo levando o mesmo a alcançar a tensão de corte que encerra a descarga.

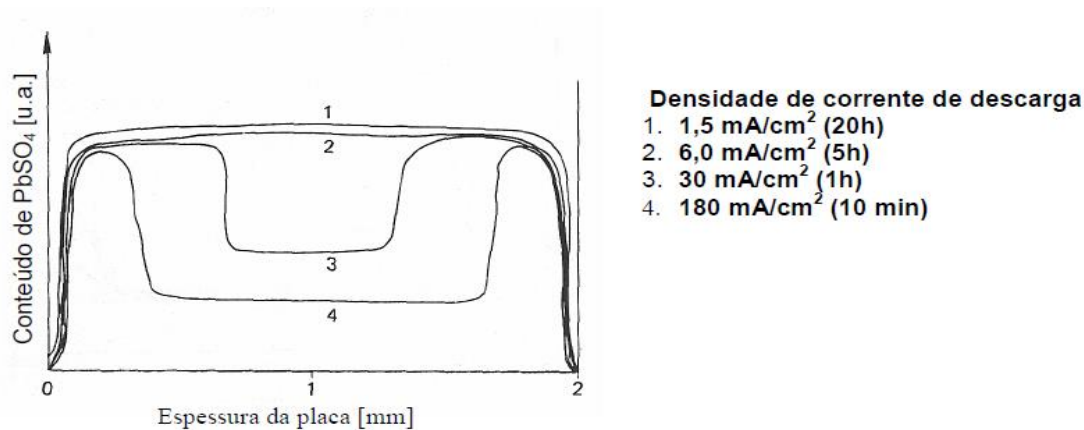


FIGURA 5.13. Distribuição do sulfato de chumbo através da espessura da placa positiva descarregada como função da densidade de corrente de descarga. Fonte: (ROCHA, 2004) (BODE, 1977).

Logo, as diferenças observadas nos resultados das FIGURA 5.11 e FIGURA 5.12, tanto para baixo regime de descarga (C_{20}) quanto para alto regime de descarga (C_3), podem ser atribuídas a forma em que a reação de descarga procede no eletrodo positivo que contém diferentes zonas. Nas descargas de alto regime (C_3) não há uma tendência de aumento ou queda de capacidade conforme aumenta-se o teor de PbO_2 do eletrodo positivo pois, a reação é limitada por difusão de ácido e ocorre preferencialmente na superfície dos centros ativos de PbO_2 . Já para as descargas em baixo regime (C_{20}), podemos supor que conforme a reação avança para as partes internas dos poros do eletrodo, a limitação da capacidade ocorre pelo esgotamento dos centros ativos que serão limitados pelas diferentes zonas (altamente hidratadas, com crescimento de densidade mássica e compactas) existentes dentro das partículas de PbO_2 . A FIGURA 5.14 adaptada de (ROCHA, 2004) ilustra como a reação de descarga procederá no eletrodo positivo considerando para este as diferentes zonas (altamente hidratadas, com crescimento de densidade mássica e compactas,) existentes nas partículas de PbO_2 .

Logo, podemos concluir que, regiões altamente hidratadas não contribuem como centros ativos, regiões com crescimento de densidade mássica contribuem parcialmente, regiões compactas contribuem significativamente, porém, dependem da presença das duas primeiras para garantir que a condução de prótons e elétrons ocorra e a reação avance pelo volume do PAM. Assim, podemos interpretar que o eletrodo que apresente menor capacidade para altos teores de PbO_2 contém um desbalanço do equilíbrio da zona cristal-gel tendendo a fase cristal. Para aqueles com baixa capacidade em baixos teores de PbO_2 o desbalanço do equilíbrio da zona cristal-gel tende a fase gel ou com crescimento de densidade mássica (parcialmente desidratada). Se a capacidade é alta em condições de baixo ou altos valores de PbO_2 a zona cristal-gel está em equilíbrio.

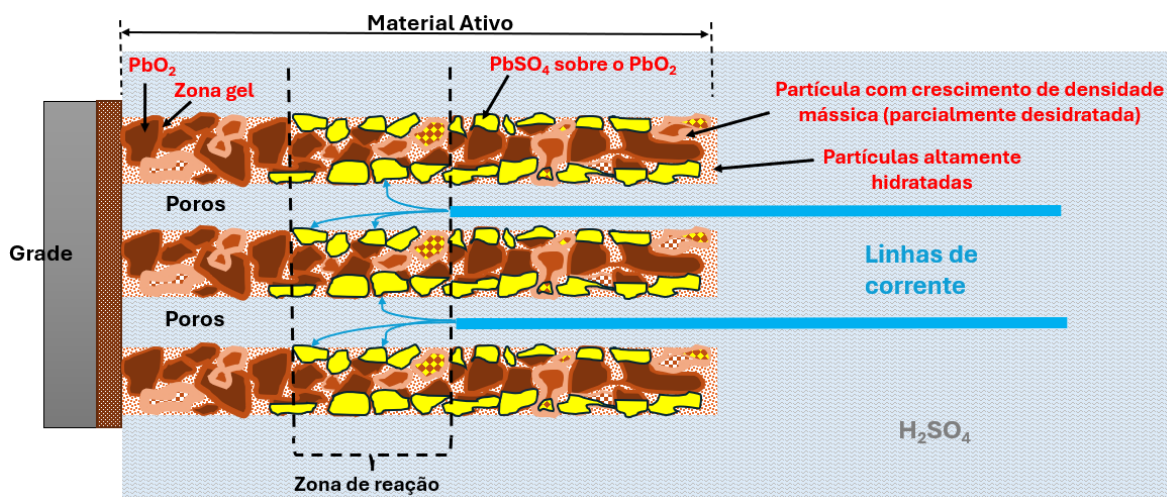


FIGURA 5.14. Representação esquemática do avanço da zona de reação durante a descarga considerando as diferentes zonas existentes dentro da partícula de PbO_2 . Fonte: Adaptado de (ROCHA, 2004).

5.2 Determinação das condições ótimas de formação

Para indústria de baterias, as condições ótimas de formação são aquelas que possibilitam uma capacidade máxima ao eletrodo (e conseqüentemente para a bateria) com baixo custo agregado ao processo de produção. Assim, foi avaliado dentre as diversas condições de formação testadas quais poderiam produzir uma bateria atendendo os requisitos de custo e desempenho citados anteriormente.

A FIGURA 5.15 mostra a capacidade (para baixo e alto regime de descarga, C_{20} e C_3 , respectivamente) dos eletrodos positivos formados com diferentes perfis de corrente, densidade de eletrólito e AhCHA equivalente a 7,89 e 15,78 x CN (capacidade nominal da bateria).

Pela FIGURA 5.15a é possível observar que, para formar eletrodos positivos com baixo nível de carga (7,89xCN), ou seja, economizando energia durante o processo, o uso do perfil SD/SP (padrão comumente usado pelas fábricas de baterias) com densidade de eletrólito de 1100 g/L pode otimizar a heterogeneidade do eletrodo positivo fornecendo uma maior capacidade para operações em baixo regime de descarga (C_{20} , para o caso em questão). Uma otimização semelhante pode ser alcançada se a densidade do eletrólito for aumentada para 1215 g/L e o perfil formação for alterado para CD/SP que impõe descargas ao longo do processo. Os resultados alcançados pelas condições citadas anteriormente são superiores ou estão no mesmo nível de uma formação realizada com alto nível de carga (15,78 x CN). Já para eletrodos positivos que são submetidos a um alto regime de descarga (C_3 , FIGURA 5.15b) há também possibilidade de formação com baixo nível de carga (7,89xCN) se usado novamente o perfil de formação CD/SP, porém, em eletrólito com densidade de 1100 g/L.

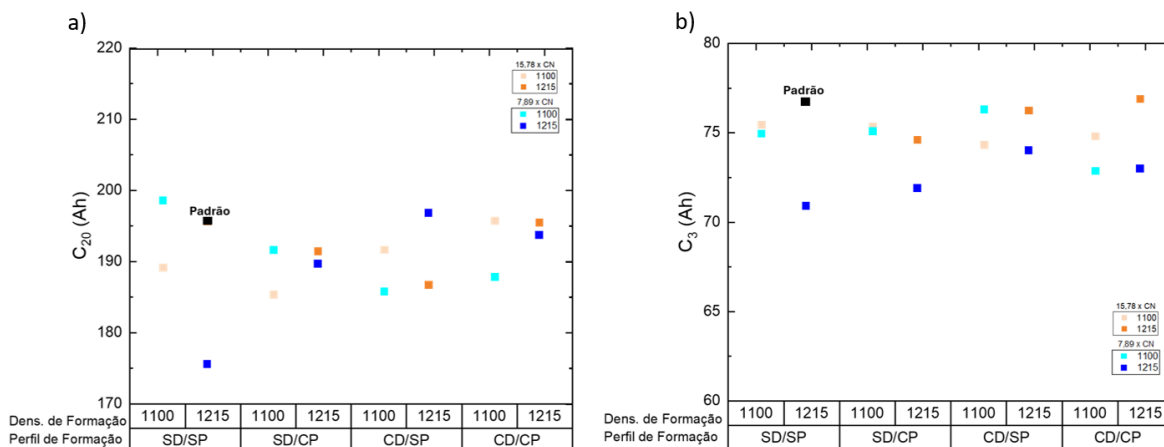


FIGURA 5.15. Capacidade de eletrodos positivos formados com diferentes perfis de corrente, densidades de eletrólito e AhCHA equivalente a 7,89 e 15,78 x CN: (a) em baixo regime de descarga (C_{20}) e (b) alto regime de descarga (C_3).

Cabe ressaltar que a influência das condições de formação sobre o ciclo de vida (operação contínua de descarga/carga) não foi abordada neste trabalho. Para complementar os dados de desempenho do eletrodo e reforçar o uso das condições de formação ditas como ótimas deve-se realizar tal estudo.

6 CONCLUSÕES

Os resultados das análises sobre a influência das condições de formação nas características do eletrodo positivo de baterias chumbo-ácido indicam que o aumento da área superficial específica não leva, necessariamente, a uma maior capacidade eletroquímica. Isso se deve ao fato de que as condições de formação afetam diretamente a evolução das fases do material ativo positivo (PAM), podendo ocasionar um desequilíbrio entre as zonas cristalina e gel. Observou-se que a formação realizada com eletrólito de densidade 1215 g/L e baixo nível de carga favorece a predominância da fase cristalina, resultando em uma redução da capacidade da bateria. Por outro lado, o aumento da carga aplicada durante a formação parece favorecer um equilíbrio mais adequado entre as fases cristalina e gel do PAM, assegurando que, mesmo com variações na densidade do eletrólito (de 1100 g/L para 1215 g/L), a capacidade dos eletrodos se mantenha relativamente estável.

O perfil de formação e a densidade do eletrólito podem ser ajustados para otimizar o desempenho do eletrodo positivo, de acordo com os requisitos operacionais da bateria. O perfil SD/SP, combinado com eletrólito de densidade 1100 g/L, pode ser eficaz na promoção da heterogeneidade do eletrodo, favorecendo uma maior capacidade em regimes de descarga prolongados (C20). Resultados semelhantes foram obtidos com o uso de eletrólito a 1215 g/L e o perfil CD/SP, ou seja, quando se incorporam etapas de descarga durante a formação do eletrodo.

Para eletrodos destinados a operações em alto regime de descarga (C3), a formação com baixo nível de carga ($7,89 \times \text{CN}$) e perfil CD/SP, utilizando eletrólito de 1100 g/L, pode representar uma alternativa viável para a redução dos custos do processo, mesmo que apresente um desempenho ligeiramente inferior ao obtido com uma carga de formação mais elevada ($15,78 \times \text{CN}$).

7 PERSPECTIVAS

- Estudar a influência das condições de formação sobre o ciclo de vida (operação contínua de descarga/carga) do eletrodo positivo;
- Avaliar a influência das condições de soaking sobre a composição e morfologia final do eletrodo positivo submetido a diferentes perfis de formação;
- Determinar o equilíbrio ótimo entre as zonas cristal-gel do eletrodo positivo;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PALMER , RODRIGO VENZKE. 2008. *ESTUDO DA SULFATAÇÃO DURANTE A FORMAÇÃO DE PLACAS POSITIVAS EMPASTADAS DE BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO*. Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná. . Curitiba : s.n., 2008.

AUTOVISION. 2017. museum AUTOVISION foundation. [Online] 2017. [Citado em: 18 de Junho de 2022.] <http://www.museum-autovision.de/files/Ayrton-Perry-EV-Rollup-RGB.pdf>.

BODE, H. 1977. *Lead-Acid batteries*. New York : John Wiley & Son, 1977.

BRAGA, Paulo Henrique. 2019. *ANÁLISE DE PARÂMETROS E PERDA DE VIDA ÚTIL DA BATERIA DE CHUMBO ÁCIDO EM REGIME DE FLUTUAÇÃO*. Engenharia Elétrica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. CORNÉLIO PROCÓPIO - PR : s.n., 2019.

CAPAYAS, Mark Leofe. 2016. Best Cars of 1980. *supercars.net*. [Online] Abril de 2016. [Citado em: 27 de Junho de 2022.] <https://www.supercars.net/blog/best-cars-1980/>.

CHEN, Jenn-Shing e Wang, L. F. 1998. Effect of curing on positive plate behaviour in electric scooter lead acid cells. *Journal of Power Source*. 1998, Vol. 70, pp. 269-775.

D'ALKAINÉ, C. V., et al. 2011. MICROPOROSITY IN LEAD ACID POSITIVE PLATE. ITS MECHANISTIC ORIGIN IN THE PRODUCTION PROCESS. Albena, Bulgaria : s.n., 2011.

DELL, R. e Rand, D. A. J. 2001. *Understanding Batteries*. Cambridge - UK : The Royal Society of Chemistry, 2001.

DIMITROV, M. e Pavlov, D. 2001. Influence of grid alloy and fast charge on battery cycle life and structure of the positive active mass of lead acid batteries. *Journal of Power Source*. 2001, 93, pp. 234-257.

DINIZ, Flamarion Borges. 1993. ACUMULADORES DE CHUMBO-ÁCIDO AUTOMOTIVOS. *Manual de processo*. Belo Jardim : Acumuladores Moura S.A e DQF/UFPE, 1993. 2ª.

FERG, E.E., Loyson, P. e Rust, N. 2005. Porosity measurements of electrodes used in lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*. 2005, Vol. 141, pp. 316–325.

FLEISCHMANN, M. e LILER, M. 1958. THE ANODIC OXIDATION OF SOLUTIONS OF PLUMBOUS SALTS - PART 1.-THE KINETICS OF DEPOSITION OF ALPHA-LEAD DIOXIDE FROM ACETATE SOLUTIONS. *Transactions of the Faraday Society*. 51, 1958, pp. 1370-1381.

FRANCO, Fancisco. 2006. *BATERIAS: A FANTÁSTICA HISTÓRIA DA ENERGIA ATRAVÉS DO TEMPO*. s.l. : Ninfe Baterias Industriais Ltda, 2006.

FREITAS, Heverson Renan de. 2017. *MECANISMOS ELETROQUÍMICOS NOS PROCESSOS DE DESCARGA DO SISTEMA PbO₂/H₂SO₄*. QUÍMICA, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. São Carlos - SP : s.n., 2017.

FURUKAWA. FURUKAWA BATTERY CO. LTD. [Online] [Citado em: 27 de Junho de 2022.] <https://corp.furukawadenchi.co.jp/en/products/trans/ultrabattery.html>.

GARCHE, Jurgen, et al. 2017. *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*. s.l. : Elsevier, 2017.

HAO, Huanhuan, et al. 2018. A Review of the Positive Electrode Additives in Lead-Acid Batteries. 2018, p. 12.

KURZWEIL, P. 2010. Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first. 2010, 195, pp. 4424–4434.

LIBRARYSCIENCE. 2011. Alamy Stock Photo. *Alamy Stock Photo*. [Online] 19 de Julho de 2011. [Citado em: 15 de Junho de 2022.] <https://www.alamy.com/early-storage-battery-this-is-the-faure-accumulator-a-storage-battery-that-was-invented-in-1880-by-the-french-chemist-camille-alphonse-faure-1840-1-image334787575.html>.

LINDA-LIBRARY-HALL. 2022. Linda Hall Library. *Linda Hall Library*. [Online] Março de 2022. <https://www.lindahall.org/gaston-plante/>.

MAGLAB. 2014. Magnet Academy - Planté Battery: 1859. *The National High Magnetic Field Laboratory*. [Online] 10 de Dezembro de 2014. [Citado em: 2022 de Junho de 15.] <https://nationalmaglab.org/education/magnet-academy/history-of-electricity-magnetism/museum/plante-battery>.

MECER, BRUNO GUIMARÃES e HESSE, MARINA CORAL DOS SANTOS. 2019. *APLICAÇÃO DE UM ALIMENTADOR PARA REALIZAR A ANÁLISE DO IMPACTO DE*

VEÍCULOS ELÉTRICOS NO SISTEMA DE DISTRIBUIÇÃO. Setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná. CURITIBA – PARANÁ : s.n., 2019.

MEISSNER, E. 1999. How to understand the reversible capacity decay of the lead dioxide electrode. *Journal of Power Sources*. 78, 1999, pp. 99-114.

MOSELEY, Patrick T., Rand, David A.J. e Peters, Ken. 2015. Enhancing the performance of leadacid batteries with carbon e In pursuit of an understanding. *Journal of Power Sources*. 295, 2015, pp. 268-274.

O'CLAIR, Jim. 2006. Hemmings Motor News. [Online] Julio de 2006. [Citado em: 26 de Junho de 2022.] <https://www.hemmings.com/stories/article/6-volt-batteries>.

PAVLOV, D, Papazov, G. e Iliev, I. 1972. Mechanism of the Processes of Formation of Lead-Acid Battery Positive Plates. 1972.

PAVLOV, D. e BASHTAVELOV, E. 1990. Process at the micro-level in the oxidation of PbSO₄ to PbO₂ during charging of lead-acid battery positive plates. *Journal of Power Source*. 1990, Vol. 30, pp. 77-97.

PAVLOV, D. e Bashtavelova. 1986. Structural Properties of the PbO₂ Active Mass Determining Its Capacity and the "Breathing" of the Positive Plate during Cycling. *Journal of The Electrochemical Society*. 1986, Vol. 133, p. 241.

PAVLOV, D. e Papazov, G. 1980. Zone Processes at the Formation of the Lead Acid Battery Positive Plate. *Journal of The Electrochemical Society*. 1980, Vol. 127.

PAVLOV, D. e Petkova, G. 2002. Phenomena That Limit the Capacity of the Positive Lead Acid - The Charge Potential Transient as an Indicator of Positive Plate State. 2002, Vol. 149.

PAVLOV, D. 1992. Influence of crystal and gel zones on the capacity of the lead dioxide active mass (extended abstract). *Journal of Power Sources*. 1992, 40, pp. 169-173 .

—. **1992.** The Lead-Acid Battery Lead Dioxide Active Mass: A Gel-Crystal System with Proton and Electron Conductivity. *Journal of the Electrochemical Society*. 1992, Vol. 139, 11.

PAVLOV, D., et al. 1989. Hydration and Amorphization of Active Mass PbO₂ Particles and Their Influence on the Electrical Properties of the Lead-Acid Battery Positive Plate. *Journal of The Electrochemical Society*. 1989, Vol. 136, 11.

PAVLOV, D., et al. 2000. Influence of fast charge on the life cycle of positive lead–acid battery plates. *Journal of Power Sources*. 2000, Vol. 87, pp. 39-56.

PAVLOV, D., et al. 2000. Influence of fast charge on the life cycle of positive lead–acid battery plates. *Journal of Power Sources*. 2000, Vol. 87, pp. 39-56.

PAVLOV, Detchko. 2011. *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*. Amsterdam : Elsevier, 2011.

—. **2011.** *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*. Amsterdam : Elsevier, 2011.

PINNANGUDI, Balasubramanian, Kuykendal, Michelle e Bhadra, Shoham. 2017. SMART GRID ENERGY STORAGE. [A. do livro] Adam Sorini e Ahmad Shahsiah. *The Power Grid - Smart, Secure, Green and Reliable*. 2017, 4, pp. 93-135.

RAND, David. 2016. History of lead - Batteries International. *Batteries International*. [Online] 21 de Setembro de 2016. [Citado em: 15 de Junho de 2022.] <https://www.batteriesinternational.com/2016/09/21/history-of-lead/>.

ROCHA, José Rivelino. 2004. *MECANISMOS DAS REAÇÕES DE DESCARGA DAS PLACAS POSITIVAS NAS BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO*. Curitiba - PR : Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2004.

TAKEHARA, Zen-ichiro. 2000. Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery. *Journal of Power Sources*. 85, 2000, pp. 29–37.

WALSH, Frank C e HERRON, Maura E. 1991. Electrocrystallization and electrochemical control of crystal growth: fundamental considerations and electrodeposition of metals. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 24, 1991, pp. 217-225.

WINSEL, A., VOSS, E. e HULLMEINE, U. 1990. THE AGGREGATE-OF-SPHERES ('KUGELHAUFEN') MODEL OF THE PbO₂/PbSO₄ ELECTRODE. *Journal of Power Sources*. 30, 1990, pp. 209 - 226.