

RODRIGO VENZKE PALMER

**ESTUDO DA SULFATAÇÃO DURANTE A FORMAÇÃO
DE PLACAS POSITIVAS EMPASTADAS
DE BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós Graduação e Engenharia, Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais. Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio R. Impinnisi.

**CURITIBA
2008**

A todos que fizeram parte de minha história, pois sou apenas uma parte de cada um deles.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio, incentivo e principalmente pelo exemplo de honestidade e responsabilidade.

Ao LACTEC por fornecer a infra-estrutura necessária para a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Patricio Rodolfo Impinnisi pela sua competência e pelo seu comprometimento com a realização deste trabalho; por ser um exemplo de profissionalismo e humanidade.

Ao Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine, pelos conhecimentos transmitidos, pela sua capacidade intelectual, cultural e humana e pela sua inspiradora paixão pelo trabalho.

Aos colegas, Brixel, Joel, Alexandra, Koppe, José, Cláudio, Orlando, Juliano, Gilberto, Andréa, Priscilla, Bruna, Thoaldo, André, Guilherme, Rodrigo, Raquel e Stanley pela companhia nos momentos acadêmicos e pela agradável presença nos momentos de descontração.

A todos os meus amigos, dos quais não preciso lembrá-los, pois tenho certeza do que sinto e sou muito agradecido por suas grandes contribuições na minha vida.

Aos professores Garcia, Haroldo, Vitoldo, Ana Sofia pelos preciosos ensinamentos.

A todos aqueles que, por um lapso, esqueci de mencionar e que foram importantes para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 ESTADO DA ARTE	4
2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	4
2.2 A PRIMEIRA PILHA E A HISTÓRIA DA ELETROQUÍMICA	7
2.3 FORMAÇÃO DE PLACAS EMPASTADAS	11
2.3.1 <i>Processos Gerais de Formação</i>	11
2.3.1.1 Produção da Grade	12
2.3.1.2 Preparação da pasta	12
2.3.1.3 Empastagem da grade	13
2.3.1.4 Cura	14
2.3.1.5 Formação	16
2.3.2 <i>Termodinâmica dos Processos de Formação de Placas Positivas</i>	26
2.3.3 <i>Processos Zonais</i>	28
2.3.4 <i>Influência do pH do Eletrólito na Formação</i>	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 CARACTERÍSTICAS DAS PLACAS CURADAS NÃO FORMADAS	38
3.2 MACROPOROSIDADE	40
3.3 SOLUBILIDADE DO MATERIAL PRECURSOR	42
3.4 FORMAÇÃO	43
3.5 MEDIDAS DE CAPACIDADE DAS PLACAS POSITIVAS	47
3.6 ÁREA SUPERFICIAL B.E.T.	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 MACROPOROSIDADE	49
4.2 SOLUBILIDADE DO MATERIAL PRECURSOR	53
4.3 FORMAÇÃO DE PLACAS POSITIVAS	57
4.3.1 <i>Formação Galvanostática em H₂SO₄ 1 M</i>	57
4.3.2 <i>Formação Pulsada em Na₂SO₄ 1 M</i>	62
4.4 CURVAS DE DESCARGAS DE PLACAS POSITIVAS	68
4.5 MEDIDA DE CAPACIDADE	70
4.6 ÁREA SUPERFICIAL B.E.T.	87
5 CONCLUSÕES	91
6 TRABALHOS FUTUROS	93
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Estrutura porosa de uma placa curada de bateria de chumbo-ácido. **15**
- Figura 2:** Um esquema de como ocorre o fechamento dos macroporos de uma placa de bateria de chumbo ácido durante o período de soaking em solução de ácido sulfúrico. **21**
- Figura 3:** Formação de placas empastadas. O comportamento da temperatura e da densidade do ácido sulfúrico na formação em tanque e na formação em caixa..... **25**
- Figura 4:** Secção transversal da placa durante vários estágios de formação em eletrólito aquoso de H_2SO_4 **29**
- Figura 5:** Avanço das zonas de $PbO_2 + PbSO_4$ dependendo da relações ácido/óxido (% p/p) utilizado na preparação das pastas das placas de bateria de chumbo-ácido..... **31**
- Figura 6:** Acompanhamento ao longo do tempo da composição de placas positivas empastadas de bateria de chumbo-ácido durante a formação e *soaking*, por difratometria de raios X e por análise química. O potencial também foi acompanhado através de um eletrodo de referência. **34**
- Figura 7:** Célula eletrolítica onde foram realizados os testes elétricos. **43**
- Figura 8:** Detalhes dos passos de uma formação do tipo PULSADA. **46**
- Figura 9:** Macroporosidade de placas empastadas curadas não formadas de bateria de chumbo-ácido. **51**
- Figura 10:** Macroporosidade de placas positivas empastadas formadas correspondentes aos lotes 2 e 3. **52**
- Figura 11:** Solubilidade do material precursor de placas empastadas curadas e não formadas nos eletrólitos de formação..... **56**
- Figura 12:** Curva típica da formação de uma placa precursora positiva em H_2SO_4 1 M, com suas respectivas regiões características. Formação tipo normal..... **58**
- Figura 13:** Diagrama de Pourbaix para o sistema Pb / H_2O **60**
- Figura 14:** Diagrama de Pourbaix para o sistema Pb / H_2SO_4 **61**
- Figura 15:** Formação de uma placa precursora positiva em solução aquosa de Na_2SO_4 1 M e suas respectivas regiões com processos característicos. Formação tipo pulsada. **64**

- Figura 16:** Curva de descarga galvanostática típica de uma placa positiva empastada formada em H_2SO_4 1 M e suas, com suas respectivas regiões características. **69**
- Figura 17:** Três últimos ciclos de estabilização de uma placa formada em eletrólito H_2SO_4 1 M e ciclada em H_2SO_4 4,6 M. **71**
- Figura 18:** Últimas descargas de placas positivas empastadas formadas em distintos eletrólitos. Placas do LOTE 1. **72**
- Figura 19:** Últimas descargas de placas positivas empastadas formadas em distintos eletrólitos. Placas do LOTE 1. **73**
- Figura 20:** Gráfico do pH do eletrólito de formação versus capacidade das placas. Placas formadas do LOTE 1. **75**
- Figura 21:** Últimas descargas de placas positivas empastadas formadas em distintos eletrólitos. Placas do LOTE 2. **76**
- Figura 22:** Últimas descargas de placas positivas empastadas formadas em distintos eletrólitos. Placas do LOTE 3. **77**
- Figura 23:** Gráfico do pH do eletrólito de formação versus capacidade das placas. Placas formadas dos lotes 2 e 3. **78**
- Figura 24:** Reação zonal do 1º estágio de formação de uma placa empastadas de bateria de chumbo-ácido. **80**
- Figura 25:** Vista de um corte transversal de uma placa positiva empastada de bateria de chumbo-ácido durante os primeiros instantes da etapa de formação. Dois processos ocorrem simultaneamente: reação de sulfatação química e oxidação eletroquímica do material precursor. **81**
- Figura 26:** Esquema correspondente ao 2º estágio de formação de uma placa positiva empastadas de bateria de chumbo-ácido. Conversão de $\text{PbSO}_4 \rightarrow \beta\text{-PbO}_2$ **81**
- Figura 27:** Mecanismo de formação de placas positivas empastadas de bateria de chumbo-ácido. Avanço da região de $\text{PbO}_2 + \text{PbSO}_4$ em direção ao interior do material precursor, correspondendo ao primeiro estágio de formação. **82**
- Figura 28:** Ilustração da microestrutura e da macroestrutura do material ativo positivo de uma placa de bateria de chumbo-ácido formada em $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$. Surgimento da microposidade. **83**
- Figura 29:** Ilustração do material ativo positivo de uma placa formada em eletrólito alcalino e ciclada em H_2SO_4 4,6 M. Ausência da microposidade. **84**
- Figura 30:** Comparação entre uma formação normal e outra pulsada de placas formadas em Na_2SO_4 1M através de curvas de descargas das placas. Placas do lote 3. **86**

-
- Figura 31:** Medidas de área superficial BET com diferentes tempos de secagens. As secagens das amostras foram realizadas sob vácuo e à temperatura de 75 °C. Amostras contendo aproximadamente 2 g de material.. **88**
- Figura 32:** Medidas de área superficial BET com diferentes tempos de secagens. As secagens das amostras foram realizadas sob vácuo e à temperatura de 110 °C. Amostras contendo aproximadamente 6 g de material. **89**

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Características físico-químicas dos constituintes da pasta. **20**

Tabela II: Eletrólitos de formação e respectivos eletrodos de referência utilizados para acompanhar o potencial das placas positivas durante a formação. **44**

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

MP:	Material precursor
MAP:	Material ativo positivo (PbO_2)
CH:	Carga
DCH:	Descarga
1 BS:	PbO.PbSO_4 – Sulfato monobásico de chumbo
2 BS:	2PbO.PbSO_4 - Sulfato dibásico de chumbo
3 BS:	$3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$ - Sulfato tribásico de chumbo
4 BS:	4PbO.PbSO_4 - Sulfato tetrabásico de chumbo
ΔH_f :	Variação de entalpia de formação
B.E.T.:	Abreviação dos sobrenomes dos autores que desenvolveram uma teoria e uma metodologia para medir área superficial de sólidos. São eles: Stephen Brunauer ; P. H. Emmett ; Edward Teller .
g. esp.:	Gravidade específica ou densidade relativa a água na temperatura de 20 °C.
E_h :	Potencial de equilíbrio.
a_x :	Atividade do íon x
i_f :	Corrente de formação
i_{CH} :	Corrente de carga
i_{DCH} :	Corrente de descarga
i_{C30} :	Corrente equivalente a uma descarga em regime de 30 horas.
F_{CH} :	Fator de carga

$C_{(a)}$:	Descarga em regime de (a) horas.
F_{form} :	Fator de formação
min.:	minutos
A:	Ampère
A.h:	Ampère hora (unidade de carga)
mA.h.g^{-1}	Miliampère-hora por grama (unidade de carga específica)
M:	Mol.L^{-1} .
V:	Volts
g:	Gramas.
% p/p:	Porcentagem em peso.
On time:	Período com a passagem de uma corrente galvanostática.
Off time:	Período sem a passagem de corrente.
Φ :	Diâmetro de poros.
ΔH^0 :	Varição de Entalpia da reação no estado-padrão. Temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm.

RESUMO

Foi estudada a influência da sulfatação do material precursor de placas positivas empastadas de bateria de chumbo-ácido durante o processo de formação. A influência desta sulfatação na capacidade das placas foi determinada. Para isso, diversas placas foram formadas, sem *soaking*, em eletrólitos com distintos pHs. A concentração do íon SO_4^{2-} foi mantida constante em 1 mol.L^{-1} em todos os eletrólitos através da adição de Na_2SO_4 . As formações foram realizadas galvanostaticamente com uma carga seis vezes maior do que a carga teórica necessária. Após a formação, as placas eram lavadas para retirar o eletrólito residual da formação. A comparação das capacidades das placas foi realizada através de descargas galvanostáticas com corrente equivalente a uma descarga em regime de trinta horas (i_{30}) de uma placa de 9 Ah. Algumas placas foram formadas em H_2SO_4 1M para comparação. Foram realizadas medidas de macroporosidade e área superficial B.E.T. para verificar as mudanças no material ativo positivo das placas. Como resultado, foi verificado que placas formadas em eletrólitos alcalinos e neutros apresentam menor capacidade em relação a placas formadas em H_2SO_4 1M. As distintas capacidades das placas foram associadas à sulfatação do material precursor que ocorre no início da formação e que gera uma microporosidade altamente desenvolvida no material ativo positivo das placas depois de formadas. Foi mostrado que as capacidades das placas formadas variam inversamente ao pH de formação, até um limite alcalino onde não ocorre mais sulfatação do material precursor. Paralelamente, foi demonstrado que mesmo com capacidades diferentes, essas placas apresentaram macroporosidades iguais. Esse fato demonstraria que a variação da capacidade da placa pode ser atribuída a mudança na microporosidade em seu material ativo. As contribuições dos macroporos e dos microporos à capacidade total das placas foram determinadas.

ABSTRACT

Lead acid battery positive pasted plate active material sulfatation during formation was studied during formation. The influence of this sulfatation on plate capacity was determined. To do that, different kinds of plates were formed, without soaking, in different pHs electrolytes. The SO_4^{2-} ion concentration was maintained constant about 1 mol/L in all electrolytes adding Na_2SO_4 . The formations were galvanostatic using six times as much charge as necessary to perform the total transformation when theoretically calculated. After formation, plates were washed to eliminate any formation electrolyte residue.

Plate capacity comparisons were performed using galvanostatic discharges with 30 hours discharge regime currents (i_{30}) for a 9 Ah plate. Plates were formed in H_2SO_4 1M for comparison. Were performed macroporosity and BET superficial area measurements to verify changes in positive plates active materials (PAM).

As a result was confirmed that plates formed in alkaline and neutral electrolytes show less capacity than plates formed in H_2SO_4 1M. The different capacities were correlated to plate sulfatations during formation first stage process that leads to a high developed microporosity in formed plates. It was shown that formed plates capacity are in inverse proportion to formation pH up to some alkaline limit when no more precursor material sulfatation occur. In parallel, it was demonstrated that even in cases when plates show different capacities, the measured macroporosity was the same. This fact demonstrated that different plate capacity can be explained by the different nanopores structure. It was measured the macropores and nanopores total contribution to plate capacity.

1 INTRODUÇÃO

Depois do descobrimento da eletricidade e do rápido desenvolvimento tecnológico de áreas como a elétrica e a eletrônica, entre outras, a sociedade moderna modificou drasticamente o seu estilo de vida. Nesta nova era, cada vez mais, o homem torna-se dependente da energia elétrica para suprir as necessidades de consumo. No atual cenário mundial, com as oscilações nos preços dos combustíveis fósseis, a instabilidade política das regiões produtoras de petróleo e a grande pressão para controlar o aquecimento global, surge uma forte demanda para a utilização de fontes de energias alternativas, menos poluentes e mais eficientes.

Nos últimos anos, a necessidade do deslocamento da matriz energética das fontes tradicionais, baseadas nos hidrocarbonetos, para as denominadas fontes renováveis, passou de uma perspectiva de longo prazo para uma realidade que já está sendo discutida no dia a dia do planejamento energético da maioria dos países. E nesta área os acumuladores de energia desempenham um papel vital. O aproveitamento de fontes de energia renováveis, como a energia solar ou eólica, para substituir o modelo de fornecimento atual de energia precisa de sistemas de armazenamento de energia, isso porque o momento de geração da energia elétrica nem sempre coincide com o da sua necessidade de uso (pelo caráter intermitente das fontes renováveis). Dentre os distintos tipos de sistemas de armazenamento de energia disponíveis para esta função, os sistemas de baterias são os mais utilizados atualmente.

Por outro lado, no caso da introdução dos veículos elétricos, o ponto central da sua viabilidade técnica e econômica são as baterias. Atualmente, com a pressão crescente para a substituição de combustíveis fósseis muitos estudos estão sendo feitos [1-4]. Estes estudos descrevem as tecnologias de propulsão para automóveis disponíveis atualmente, e abrangem diversas possibilidades desde combustíveis alternativos para os veículos movidos por motores a combustão interna, passando pelos veículos híbridos (com

propulsão por motores a combustão interna e elétricos), até os veículos totalmente elétricos (movimentados apenas por motores elétricos).

Por estes exemplos e outros não citados (utilização de celulares, laptops, satélites, etc.), o uso de acumuladores de energia é imprescindível para a manutenção da nossa forma de vida atual.

Nos casos em que a densidade energética por massa (kW.h.Kg^{-1}) não é o fator determinante, mas são necessárias grandes quantidades de energia e uma elevada potência, a tecnologia de baterias de chumbo-ácido permanece como a mais confiável, segura e de menor custo dentre todas as tecnologias comerciais disponíveis. Por este motivo, as aplicações desta tecnologia de baterias são múltiplas e de importante impacto econômico.

A maior parcela do chumbo consumida atualmente no mundo destina-se à fabricação de acumuladores elétricos. As baterias automotivas de chumbo-ácido representam cerca de 70 % do emprego mundial do metal chumbo. O chumbo utilizado pela indústria de baterias pode ser classificado como primário (proveniente de minas) e secundário (obtido pelo refino através de material reciclado). Um dos bens com maior índice de reciclagem no mundo é a bateria de chumbo-ácido, superando, e muito, o papel e o vidro, atingindo em alguns países números próximos a 100 %. No Brasil, a produção de baterias de chumbo-ácido poderia ser considerada economicamente problemática, pois, praticamente, não existem jazidas de chumbo. Isso significa que o Brasil depende das importações para suprir a demanda. Mas, em 2006, o país atingiu um índice de 97 % na reciclagem das baterias de chumbo-ácido, o que diminuiu fortemente a dependência do chumbo importado.

Desta forma, devido a sua importância tecnológica e econômica, as baterias de chumbo-ácido tem sido um alvo constante de estudos e pesquisas científicas. Nos últimos 50 anos, consideráveis esforços foram aplicados para desenvolver modelos que permitam interpretar o funcionamento destas baterias. Mas, devido à extrema complexidade dos processos envolvidos no funcionamento deste tipo de sistemas, tem sido impossível, até o presente, encontrar um modelo único que descreva adequadamente seu comportamento.

Uma das estratégias para resolver este problema é aprofundar os estudos dos processos envolvidos na produção das baterias. Este seria o primeiro passo, o qual permitiria controlar as características iniciais das baterias e determinar como estas características se relacionam com os processos de produção.

Um dos processos de produção mais importantes é o denominado processo de formação. Durante este processo, o material precursor (uma pasta formada principalmente por sulfatos básicos de chumbo, a qual está aderida á grade constituindo o que se chama placa da bateria) é transformado em material ativo pela passagem de corrente. Atualmente, muitas das reações que ocorrem durante a formação não são satisfatoriamente compreendidas, sendo necessários estudos mais detalhados deste processo. O objetivo do presente trabalho é realizar um estudo de um aspecto do processo de formação que se propõe influenciar diretamente numa das características mais importantes das baterias: a capacidade. E a capacidade de uma determinada bateria representa a quantidade de energia que ela pode fornecer quando solicitada.

É sabido que a porosidade das placas de bateria de chumbo-ácido, em distintos níveis (poros com diâmetros superiores a 50 nm formam a denominada macroporosidade e os poros com diâmetros menores que 2 nm a denominada microporosidade), determina a sua capacidade. A proposta da presente dissertação é que a porosidade final da placa, gerada no processo de formação, pode ser influenciada diretamente pela sulfatação do material precursor. O mecanismo proposto determina que a sulfatação do material precursor influencie na microporosidade que, por sua vez, é responsável por uma fração da capacidade das placas. Assim, o controle da sulfatação do material precursor seria um fator determinante na capacidade obtida pela bateria.

A estrutura da dissertação inclui 6 capítulos. O presente Capítulo (Capítulo 1) contém a introdução e objetivos. O Capítulo 2 apresenta a revisão da literatura sobre os processos de formação. O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos. O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussão. O Capítulo 5 contém as conclusões. Finalmente, o capítulo 6 contém as propostas de trabalhos futuros.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Em eletroquímica, muitos experimentos são realizados em sistemas chamados células galvânicas, os quais são constituídos por um conjunto de dois eletrodos (condutores eletrônicos) e um eletrólito (condutor iônico). Esses sistemas permitem a realização de diversos tipos de estudos a partir de reações eletroquímicas.

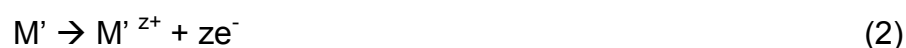
Os condutores eletrônicos podem ser metais, ligas, compostos intermetálicos, grafite, etc. Nestes eletrodos a condução de eletricidade se dá por meio do deslocamento de elétrons no interior do condutor.

Por outro lado, os condutores iônicos ou soluções eletrolíticas podem ser sais fundidos ou soluções contendo eletrólitos que são substâncias capazes de se dissociarem em íons quando dissolvidas em água ou num solvente adequado. Nos condutores iônicos a condução se dá através dos íons.

Numa célula eletroquímica o cátodo é o eletrodo onde uma espécie recebe elétron, num processo chamado de semi-reação de redução (1):



No outro eletrodo, o ânodo, é onde uma espécie perde elétrons, num processo chamado semi-reação de oxidação (2):



Para o processo global a reação é descrita (3):



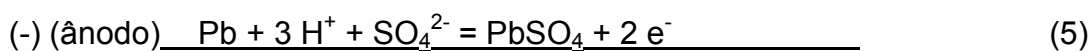
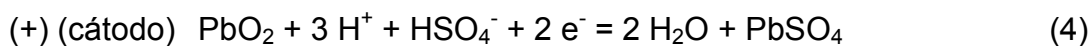
Existem dois tipos de células galvânicas: as primárias e as secundárias, sendo que estas últimas também são chamadas de acumuladores. Uma célula galvânica primária é um sistema irreversível em que a reação de descarga ocorre uma única vez. Os acumuladores podem ser constituídos por uma célula galvânica (nesse caso são chamados de pilhas) ou formados por mais de uma célula galvânica (nesse caso denominam-se baterias). Uma pilha (ou bateria) é um sistema que transforma energia química em energia elétrica espontaneamente durante a descarga e que pode ser, no caso da pilha (ou bateria) secundária, recarregada ao receber energia elétrica do meio exterior. No caso dos sistemas secundários, os quais podem ser recarregados, chama-se vida cíclica ao número de ciclos de carga/descarga que este sistema pode realizar durante sua vida útil.

Nestes sistemas, os reagentes das placas que participam das reações de carga e descarga são chamados de materiais ativos. Os materiais ativos estão localizados nos eletrodos positivos (cátodo) e negativos (ânodo) de cada célula da bateria. Cada célula de bateria é também chamada de elemento.

Uma bateria armazena energia na forma de energia química. Se uma bateria carregada é ligada a um circuito externo e é permitida a remoção de carga elétrica, a bateria transforma a energia química armazenada em energia elétrica e realiza um trabalho elétrico. A capacidade de uma bateria é a quantidade trabalho elétrico que esta pode fornecer a um sistema e depende de parâmetros como a carga coulômbica acumulada, a tensão entre pólos, sua resistência interna, etc.

A bateria de chumbo-ácido tem como materiais ativos o dióxido de chumbo (PbO_2) na placa positiva e o chumbo metálico (Pb) na placa negativa, e como eletrólito utiliza uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Segundo a teoria do duplo sulfato [5] a reação redox da bateria de chumbo-ácido pode ser vista como:



A voltagem da célula (V) calculada com base em dados termodinâmicos, é de 2,05 V para soluções de H₂SO₄ 3,4 M. Para efeito de simplicidade a voltagem a circuito aberto da bateria de chumbo-ácido é tomada como sendo 2,0 V (a denominada tensão nominal). O final de uma descarga geralmente é determinado quando o potencial entre placas atinge 1,75 V (denominado potencial de corte).

O material ativo das placas não são totalmente utilizados durante uma descarga, isso pode estar relacionado ao caráter isolante do PbSO₄ gerado nas placas durante a descarga (ver Equação 6), o resultado disso é o aumentando a resistência interna da bateria. Outra possibilidade seria pelo esgotamento do ácido sulfúrico, nos casos onde são realizadas descargas muito rapidamente (altas correntes), isso também resultaria em um aumento da resistência interna da bateria pela perda de condutividade iônica do eletrólito. Os processos anteriores resultam em uma queda no potencial da bateria durante uma descarga, os quais continuam até que se atinja o valor de corte, e então, a descarga é interrompida. Desta forma, o material ativo das baterias nunca é totalmente utilizado em condições normais de funcionamento, isso porque o potencial de corte limita a quantidade de material ativo que reage durante uma descarga. Para determinar o quanto de material ativo que foi consumido existe o denominado coeficiente de utilização. Esse coeficiente pode ser definido pela razão entre a carga efetivamente retirada, durante uma descarga, pela carga teórica de uma determinada quantidade de material ativo presente na bateria.

Existem basicamente três tipos de bateria de chumbo-ácido quanto a sua aplicabilidade:

- a. Baterias de Arranque – São usadas para dar partida em motores à combustão interna e para fornecer energia ao sistema elétrico do carro quando este não está rodando. Estas baterias são dimensionadas para fornecer potência sem liberar muita energia, pois seu uso prolongado para abastecer o sistema elétrico do carro requer baixa corrente. Já na partida, geralmente é necessária uma corrente de 100 a 400 A.
- b. Baterias tracionárias – Estas baterias são as que funcionam em regimes mais severos, necessitando de potência, energia e longa vida cíclica, principalmente quando operam em regimes de descarga profunda. Estas baterias são utilizadas em empilhadeiras elétricas, paleteiras elétricas, equipamentos de movimentação em aeroportos, trens e metrô e veículos elétricos em geral.
- c. Baterias estacionárias – Estas baterias são especialmente projetadas como fontes de reserva de energia e potência para serem empregadas em centrais telefônicas, centros de computação, centrais elétricas, hospitais, etc. nos casos de falhas das fontes principais de energia.

2.2 A PRIMEIRA PILHA E A HISTÓRIA DA ELETROQUÍMICA

Muito antes do descobrimento das pilhas, como são conhecidas hoje, só eram conhecidos alguns fenômenos elétricos naturais que permaneceram sem explicação durante muitos séculos. Um dos primeiros relatos sobre a eletricidade ocorreu antes da era cristã, onde Tales de Mileto (625-550 a.C.) observou que ao friccionar pedaços de âmbar (resina natural) com tecidos de seda, aqueles adquiriam propriedades de atrair pedaços de palha, gotas de água, etc (eletricidade estática). Como o âmbar era conhecido em grego pelo nome de “elektron”, surgiu a palavra eletricidade.

Mais de dois milênios depois das observações de Tales, o alemão Otto von Guericke, instigado a compreender o comportamento desses objetos, realizou muitos experimentos com o âmbar. Como nessa época o âmbar era

utilizado na confecção de jóias, o seu preço era muito elevado, Guericke decidiu então usar o enxofre no seu lugar para fazer uma grande bola. Esta bola podia ser girada por meio de um arranjo mecânico e apresentava dimensões bem acima das anteriormente utilizadas. Ao friccioná-la contra alguns objetos, foi possível acumular grande quantidade de carga. Esta era a primeira vez que um sistema deste tipo fora inventado. Esse arranjo era capaz de gerar faíscas visíveis ao dia e podia também fornecer energia, assim, Guericke foi o primeiro a inventar um gerador de energia elétrica prático. A simplicidade de sua construção permitiu a realização, em larga escala, de experiências que exigiam o fornecimento contínuo de eletricidade, promovendo um grande avanço nessa ciência.

Na segunda metade do século XVIII, difundiu-se a idéia da existência de uma "eletricidade animal" a partir de uma série de observações simples feitas por muitos naturalistas. Sabia-se que certos animais como, por exemplo, a enguia, eram capazes de dar choques quando tocados e estes apresentavam efeitos similares aos outros tipos de choques elétricos. O italiano Luigi Galvani (1737-1798), pesquisador na área de medicina, realizou vários experimentos com rãs por volta do ano 1780. Ele descobriu que os músculos e nervos da perna sofriam contrações ou espasmos, causados pela corrente elétrica liberada por um gerador eletrostático. A contração muscular também aparecia quando o músculo era colocado em contato com dois metais diferentes, sem que houvesse aplicação de eletricidade externa. Galvani, limitado pelo conhecimento da época, atribuiu a esses espasmos a difundida "eletricidade animal". Ele acreditava que corpos de natureza biológica podiam gerar eletricidade por si sós, como ocorria com a jarra de Leiden (precursor do capacitor) [6, 7].

Alessandro Volta, compatriota de Galvani, repetiu os experimentos de Galvani na Universidade de Pávia e obteve os mesmos resultados. Entretanto, não estava convencido da explicação dada por Galvani e uma longa controvérsia foi iniciada. Volta acreditava que a eletricidade observada deveria ter origens mais simples e que o tecido animal apenas teria um papel secundário. Segundo Volta, o tecido orgânico atuaria como um eletroscópio

extremamente sensível, que permitia detectar correntes mais fracas que as que tivessem sido estudadas até aquele momento com o emprego dos aparelhos disponíveis na época. Volta acreditava que metais diferentes eram, eles próprios, capazes de se comportarem como “motores” de eletricidade (semelhante a máquinas elétricas) e que não eram simples condutores: “é a diferença dos metais que o faz” (teoria de contato) [7, 8].

Volta realizou vários experimentos na tentativa de dar aporte as suas idéias, dentre eles, e o mais revolucionário, foi a construção da primeira pilha da história. Essa pilha consistia de dois pedaços de metais distintos (zinco e prata), separados por discos de papelão umedecidos com solução salina e ligados em série. Esta montagem foi chamada de célula galvânica e a combinação destas células formava uma bateria, cuja potência dependia do número de células que estavam conectadas. Esse modelo inicial é a base de todas as baterias modernas, do tipo célula úmida, e foi uma descoberta científica de enorme importância. Esse arranjo foi a primeira forma de geração da hoje denominada corrente elétrica contínua. Ainda em 1799, Volta conseguiu aumentar a corrente da sua pilha com a utilização de cobre, zinco e papelão.

O debate entre Galvani e Volta foi um dos mais proveitosos episódios na história da ciência [9,10]. Volta generosamente denominou a corrente observada de corrente galvânica, e escreveu sobre o trabalho de Galvani: "se trata de uma das mais belas e mais surpreendentes descobertas" [9].

Depois da primeira pilha inventada por Volta, muitas outras fontes eletroquímicas foram descobertas mais ou menos empiricamente até 1890. Paralelamente, crescia o questionamento sobre a origem desta corrente. Era sabido que a corrente elétrica podia gerar oxigênio e hidrogênio através de um processo denominado eletrólise, portanto, tratava-se de um fenômeno químico. Estas últimas constatações levaram a revisar a teoria do contato de Volta. À luz dos novos conceitos da época, uma fonte eletroquímica de corrente era formada por dois condutores de corrente eletrônicos, de materiais diferentes, imersos num eletrólito de condução iônica [11].

Em 1803-1805, Ritter observou que o fluxo de corrente entre dois eletrodos iguais mergulhados num eletrólito (cobre/cloreto de sódio/cobre) dava origem a uma polarização. Depois de ser desligado da fonte de corrente externa, o sistema tinha a capacidade de gerar corrente no sentido contrário [12]. A partir de então, iniciava-se o desenvolvimento das células secundárias de energia e com eles dos sistemas modernos de armazenamento de energia.

Após meio século das experiências de Ritter foi observado que placas de chumbo poderiam ser polarizadas para gerar um sistema eficiente de armazenamento de energia [13,14]. Gaston Planté fez a primeira demonstração prática desse tipo de sistema eletroquímico em 1859, o qual consistia de duas tiras de chumbo separadas por uma tira de borracha e mergulhadas em uma solução 10 % de ácido sulfúrico. Após certo período de tempo, esse sistema apresentava um potencial de 2 Volts entre as tiras. A grande qualidade desse sistema era sua reversibilidade, mas era preciso um número considerável de ciclos de carga e descarga para que sua capacidade de armazenar energia fosse compatível com as necessidades de utilização prática. Esse processo de aumento de capacidade foi chamado de “formação” por Planté, e tornava a superfície dos eletrodos (PbO_2 e Pb) porosa.

Em 1813, um dos grandes nomes da história da eletroquímica iniciava sua carreira para futuramente teorizar os fundamentos da eletroquímica e do eletromagnetismo. Michael Faraday estudou a eletrólise de sais, ácidos e bases, o que lhe permitiu obter as leis básicas da eletrólise (1834). Nesses trabalhos foi possível relacionar a quantidade de eletricidade a sua ação química na formação dos produtos. O enunciado das leis da estequiometria eletroquímica de Faraday deu suporte às teorias químicas sobre o funcionamento da pilha [15-17].

As contribuições dos pesquisadores Josiah Willard Gibbs e Walther Nernst foram fundamentais para o desenvolvimento da área denominada termodinâmica eletroquímica. Josiah Willard Gibbs demonstrou (1875) que a possibilidade de uma reação química ocorrer pode ser avaliada pela diferença de potencial em uma célula galvânica. Walther Nernst (1889) estudou sistemas em equilíbrio e relacionou o potencial das células com a concentração das

substâncias químicas utilizadas. Ele obteve o prêmio Nobel em Química em 1920 pela aplicação da termodinâmica à química.

No final do século XIX, muitas pesquisas na área de soluções iônicas começaram a se desenvolver. Em 1903, Svante Arrhenius, recebeu o prêmio Nobel em química por explicar a condutância elétrica em soluções iônicas em termos da migração de íons e do equilíbrio entre íons e moléculas através de seus experimentos, realizados por volta de 1887. Peter Debye, outro ganhador do prêmio Nobel em química, e Enrich Hückel explicaram a condutância, o potencial eletroquímico e outras propriedades de soluções iônicas. Nessa época teve início a investigação da dupla camada elétrica observada na interfase de materiais distintos em contato. A definição da estrutura da dupla camada elétrica é considerada fundamental para explicar os processos eletroquímicos.

Na segunda metade deste século, houve um avanço significativo na compreensão dos fenômenos eletroquímicos. E todo esse novo campo da ciência foi iniciado com a discussão entre Galvani e Volta, e evoluiu exponencialmente após, mostrando de forma epistemológica a evolução do conhecimento científico.

2.3 FORMAÇÃO DE PLACAS EMPASTADAS

2.3.1 *Processos Gerais de Formação*

A fabricação de placas de baterias de chumbo-ácido envolve várias etapas, comuns a diferentes tecnologias de produção. Pode-se sumarizar em cinco etapas a fabricação de placas empastadas de baterias de chumbo-ácido:

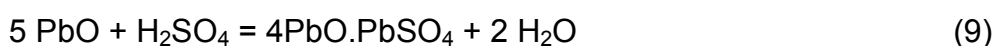
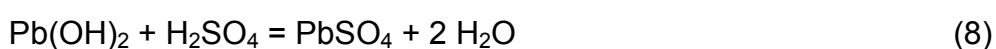
2.3.1.1 *Produção da Grade*

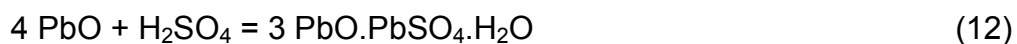
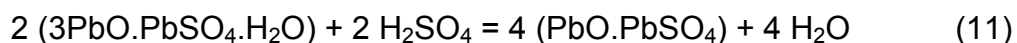
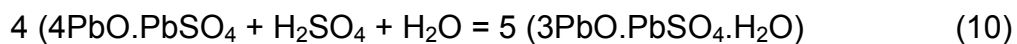
A grade é quem suporta mecanicamente a pasta e fornece o contato elétrico entre a pasta e os condutores eletrônicos internos da bateria. Estas grades são feitas de chumbo e podem conter pequenas quantidades de outros metais para formar ligas específicas, as quais diferem-se entre as placas positivas (uma placa é o conjunto formado pela grade mais a pasta) e placas negativas. Outro fator que determina a composição das grades é o regime de funcionamento ao qual a bateria será submetida.

2.3.1.2 *Preparação da pasta*

A pasta é preparada à partir de uma mistura de pó de chumbo parcialmente oxidado e alguns aditivos. Nesta mistura inicial, adiciona-se gradualmente água e solução de ácido sulfúrico até a pasta chegar à densidade e consistência desejadas.

Na indústria, a preparação da pasta é realizada em uma misturadora mecânica onde o pó de chumbo parcialmente oxidado mais os aditivos são misturados juntos. A adição de água e solução de ácido sulfúrico ocorre sob agitação mecânica e nesta etapa acontecem reações químicas entre as matérias-primas utilizadas. As reações químicas que ocorrem durante a preparação da pasta podem ser expressas pelas equações químicas a seguir [18]:





Dependendo da temperatura de preparação da pasta dois tipos de sulfatos básicos podem ser formados: $3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$ (3 BS) ou 4PbO.PbSO_4 (4 BS) [19]. Os cristais de 3 BS geralmente são menores que os de 4 BS. Quanto maior for o tamanho dos cristais, mais difícil será sua transformação em material ativo devido aos parâmetros cinéticos envolvidos. Os principais componentes da pasta nas placas não formadas são o óxido de chumbo e os sulfatos de chumbo básicos: 1 BS (PbO.PbSO_4); 3 BS ($3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$); 4 BS (4PbO.PbSO_4). Adicionalmente, as placas podem conter pequenas quantidades de Pb metálico, carbonato básico de chumbo, sulfato tetrabásico, sulfato de chumbo neutro (PbSO_4), aditivos orgânicos e inorgânicos. A formação de placas positivas sem nenhum aditivo foi descrita por Burbank [20].

2.3.1.3 *Empastagem da grade*

A pasta é colocada na grade através de maquinários específicos ou mesmo manualmente sobre a grade, esse processo deve ser realizado sob pressão devido à alta viscosidade da pasta. A grade pode ser empastada para ficar com um dos lados cobertos com pasta ou, dependendo da tecnologia empregada, com os dois lados. Ao término da empastagem, o conjunto formado pela grade mais a pasta é denominado de placa da bateria.

A princípio, é possível empastar as grades utilizando PbO_2 ou Pb preparados quimicamente. Essa massa produzida quimicamente não é tão reativa quanto às preparadas por métodos eletroquímicos. Além do mais, o

material ativo preparado de pastas obtidas através de processos eletroquímicos tem melhor contato com a grade. O chumbo metálico finamente dividido normalmente não pode ser preparado sem que ocorra sua oxidação. Entretanto, essas desvantagens técnicas poderiam ser superadas com variações apropriadas das condições de conversão e preparação, mas os processos químicos não podem competir economicamente com a combinação dos procedimentos mecânicos e eletroquímicos. Por esta razão as baterias são produzidas a partir de substâncias precursoras e não dos próprios materiais ativos.

2.3.1.4 Cura

A placa empastada passa por um tratamento com temperatura e umidade controladas. A pasta é chamada de material precursor após passar pelo processo de cura e o conjunto de grade mais pasta também é chamado de placa precursora. Nesta etapa acontece o processo denominado recristalização do material precursor, onde os cristais pequenos se dissolvem alimentando o crescimento dos cristais maiores [21,22].

A composição da placa, definida durante a produção da pasta, pode ser modificada dependendo da temperatura utilizada na etapa de cura. Ocorre também a oxidação do chumbo remanescente da etapa de preparação da pasta. E finalmente, a grade também sofre uma corrosão superficial, a qual é responsável pelo aumento da aderência entre a pasta e a grade.

No final do processo de cura a placa apresenta uma estrutura porosa formada por aglomerados de partículas dos cristais do material precursor (1 BS, 3 BS, 4 BS, PbO, PbSO₄). Esses aglomerados formam uma estrutura tridimensional (também chamados de esqueleto) responsável pela porosidade da placa, e os espaços vazios formados por esta estrutura são chamados de macroporos. As superfícies desses aglomerados constituem a denominada microporosidade. A microporosidade do material precursor da placa

consideram-se apenas os poros formados pela superfície exposta dos pequenos cristais de sulfatos básicos, portanto, sua magnitude é muito pequena se comparada aos macroporos (ver Figura 1).

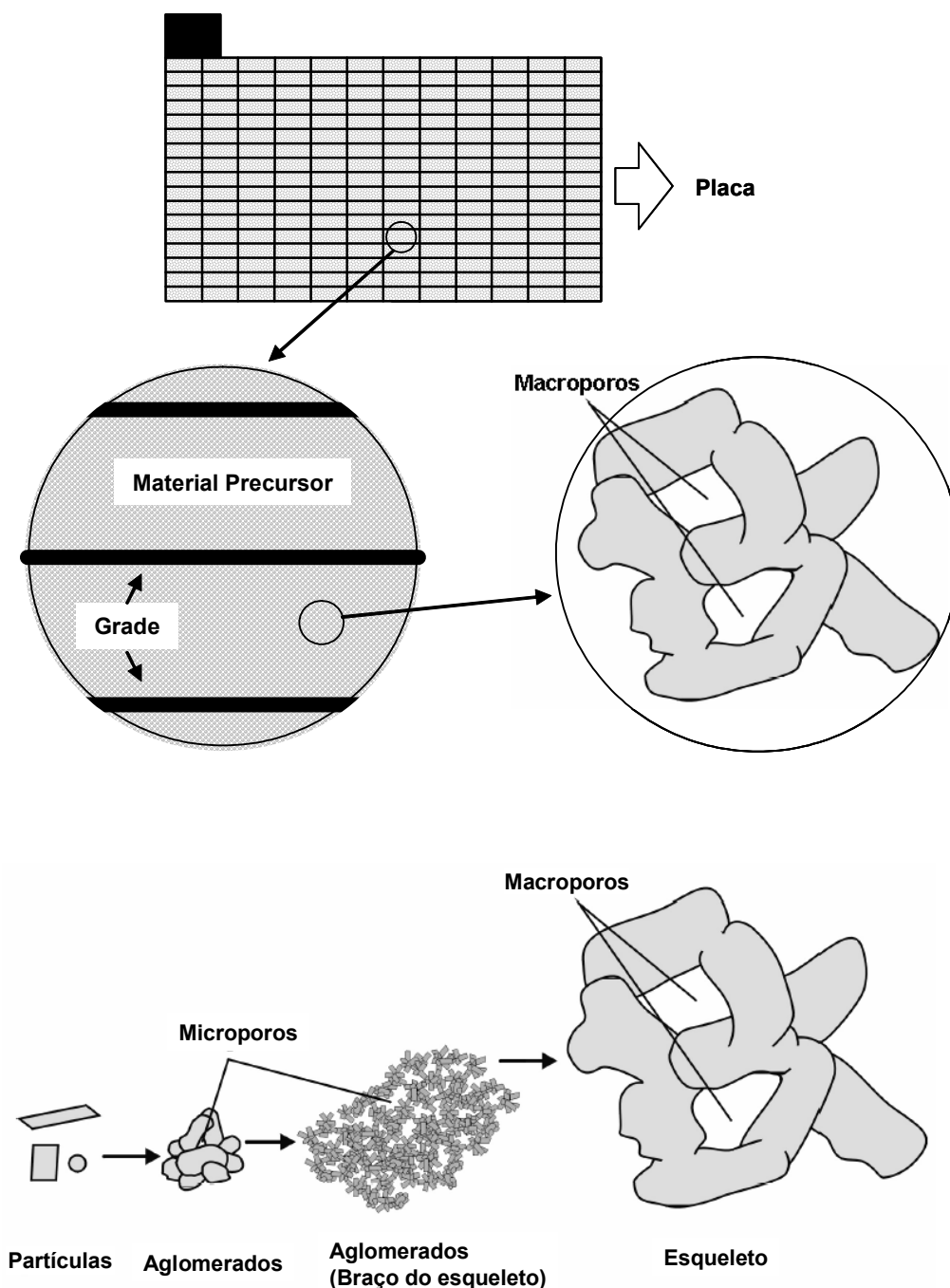


Figura 1: Estrutura porosa de uma placa curada de bateria de chumbo-ácido. A placa é formada por uma grade de chumbo que dá resistência mecânica a pasta. Esta última é constituída pelos sulfatos básicos.

Os parâmetros envolvidos na cura, juntamente com os envolvidos na preparação da pasta, podem ser controlados para fixar uma determinada porosidade nas placas.

2.3.1.5 *Formação*

Após a cura as placas são submetidas ao processo de formação. Neste processo, as placas precursoras são convertidas em placas positivas e negativas através de uma fonte de corrente externa. A formação ocorre quando a corrente flui pelas placas e por uma solução aquosa de ácido sulfúrico (eletrólito de formação). No final da formação quase todo o material precursor é transformado em PbO_2 (placa positiva) e Pb (placa negativa), os chamados materiais ativos.

O processo de formação é realizado em tanques ou na própria caixa da bateria [23,24], ambos contendo uma solução de ácido sulfúrico. Na formação em tanque as placas positivas e negativas precursoras são arranjadas individualmente ou aos pares em grandes tanques eletrolíticos contendo ácido sulfúrico (densidade entre 1,05 a 1,08 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Em cada tanque, um grande número de placas de mesma polaridade é agrupado alternadamente com placas de polaridade oposta, sendo que as placas da mesma polaridade são conectadas entre si. Assim, a célula de formação resultante contendo múltiplas placas é conectada a uma fonte de corrente constante. No final da formação há uma forte evolução gasosa (oxigênio nas placas positivas e hidrogênio nas placas negativas) provocando pequenas projeções do eletrólito para fora do tanque que, por sua vez, resultam em uma névoa de ácido sulfúrico. Para diminuir essa névoa podem ser agregados determinados agentes espumantes à solução de formação dos tanques. Concluída a etapa de formação, as placas são removidas e lavadas com água para remover a solução de ácido sulfúrico (eletrólito). A seguir elas são secadas sob condições controladas e ficam

prontas para serem utilizadas na montagem das baterias. No caso das placas negativas, são tomados cuidados especiais para que o chumbo da placa não seja oxidado ao ar, pois isto equivaleria a uma descarga.

A metodologia para a formação na própria caixa da bateria requer que blocos de placas sejam colocados na caixa da bateria antes de iniciar a formação. Estes blocos são constituídos por placas precursoras positivas e negativas mais os separadores. Estes últimos são polímeros porosos colocados entre as placas de distinta polaridade para evitar o curto-circuito e ajuda a fazer baterias mais compactas, isso porque as placas podem ficar bem próximas umas das outras. Assim montada, a bateria é preenchida com solução de ácido sulfúrico e conectada à fonte de corrente, só então é aplicada a corrente de formação. Na formação em caixa são utilizados tradicionalmente dois procedimentos, os quais diferem na concentração de ácido empregado:

a) Formação em dois estágios

Inicialmente a formação é realizada através de uma corrente galvanostática em uma solução diluída de ácido sulfúrico ($1,05-1,10 \text{ g.cm}^{-3}$). Concluído esse estágio de formação, o eletrólito é substituído por uma solução de ácido sulfúrico com densidade de $1,30-1,32 \text{ g.cm}^{-3}$ (que diminui para $1,26-1,27 \text{ g.cm}^{-3}$, devido à diluição causada pela solução residual das placas) e aplica-se uma nova corrente de formação. A corrente da segunda etapa geralmente é menor do que na primeira para diminuir a evolução gasosa nas placas devido a decomposição da água.

b) Formação em um estágio

Nesse procedimento o eletrólito utilizado é uma solução de ácido sulfúrico com densidade de $1,24 \text{ g.cm}^{-3}$, a qual se eleva para $1,26-1,27 \text{ g.cm}^{-3}$ no final do processo de formação.

Nos dois métodos de formação realizados na própria caixa da bateria, a corrente elétrica é mantida constante (formação galvanostática). Já a concentração e a temperatura do eletrólito variam durante o processo de formação e dependem do método empregado.

Na indústria, antes da etapa de formação propriamente dita, costuma-se deixar as placas mergulhadas em solução de ácido sulfúrico sem a passagem de corrente durante certo período de tempo (0,5-2,0 horas). Nesta etapa, conhecida na literatura como *soaking* [25-29], o PbO e os sulfatos básicos reagem com a solução de ácido sulfúrico. Essas reações são responsáveis por mudanças na composição química e na morfologia dos cristais que constituem a placa curada.

Os mecanismos da reação entre o material precursor e a solução de ácido sulfúrico são bastante complexos. O material precursor de placas de bateria de chumbo-ácido apresenta certa porosidade (ver Figura 1), e esta não é homogênea em toda sua extensão devido a parâmetros inerentes ao método de fabricação. Essa estrutura pode apresentar uma distribuição de tamanho de poro bastante ampla, isso dificulta, e muito, quando se deseja prever o mecanismo de sulfatação. Muitas pesquisas já foram realizadas para tentar compreender satisfatoriamente o mecanismo de sulfatação durante a etapa de *soaking*. O que fica claro nestas pesquisas é que nem sempre é possível obter reprodutibilidade nos fenômenos ocorridos entre os casos. Isso se deve ao fato de que na preparação de uma placa existem muitas variáveis, por exemplo:

- Proporções de matérias-prima da pasta (PbO/Pb, H₂SO₄ (aq), H₂O, aditivos, fibras, etc).
- Diferenças entre as matérias-prima no que diz respeito a forma de fabricação.
- Temperatura de preparação da pasta.
- Umidade atmosférica.

- Tipo de misturador da pasta.
- Tipo de grade (formato e composição).
- Porosidade final da pasta.
- Espessura da placa.
- Algoritmo de cura.

Portanto, certas interpretações experimentais devem ser analisadas individualmente para cada caso prático.

Dentre toda essa gama de variáveis durante a fabricação, as pesquisas permitem determinar quais são as mais relevantes para um controle aceitável das características essenciais de uma placa utilizada para produzir uma bateria comercial. Entretanto, ainda não é possível antever as características de uma placa em toda sua plenitude, e isso está associado a falta de controle das variáveis durante a produção. A consequência disto é que fica muito difícil prever como ocorrem as reações de sulfatação localmente e especialmente na estrutura porosa da placa durante um experimento prático de *soaking*.

As placas empastadas precursoras de baterias de chumbo-ácido apresentam espessuras que podem variar de 2 a 4 mm e esta característica, juntamente com a porosidade, dificultam a penetração do ácido no seu interior. Na etapa de *soaking*, logo após a imersão os espaços vazios são preenchidos com eletrólito através de forças capilares. Neste último processo o H_2SO_4 (aq) começa a reagir com os sulfatos básicos na superfície da estrutura porosa, no interior da placa chega apenas água ou ácido muito diluído, devido à rápida reação dos íons SO_4^{2-} no caminho até o centro da placa [30]. A água causa uma hidratação na superfície dos cristais do material precursor no interior da placa e o pH deve estar em torno de 9,6 a 10 devido a presença dos sulfatos básicos. Com o tempo o ácido começa a difundir e o pH no interior da placa diminui. A taxa de sulfatação é diferente ao longo da secção transversal da placa [31], a superfície da placa é geralmente mais sulfatada por estar em contato com o seio do eletrólito, já a parte interna depende da difusão do ácido sulfúrico.

Em placas contendo 3 BS foi verificado que durante a primeira hora de *soaking* há uma grande diminuição na quantidade total de PbO da placa. Isso foi observado em experimentos contendo ácido diluído e concentrado.

Em um trabalho de Pavlov, Ruevski e Rogachev [31] foi estabelecido que o *soaking* realizado em solução de ácido sulfúrico com 1,05 de gravidade específica resulta na formação de 3 BS e 1 BS, e após quatro horas, aparecem pequenas quantidades de PbSO₄. No mesmo trabalho, foi determinado que em concentrações maiores de ácido sulfúrico (1,15 e 1,25 de gravidade específica) a formação de PbSO₄ predomina, sendo que a capacidade da bateria pode ser aumentada cerca de 10 % devido à influência do *soaking*.

Após o período inicial de *soaking* a taxa de sulfatação do material precursor começa a diminuir consideravelmente, o 3 BS é convertido em 1 BS e em PbSO₄. O 1 BS por sua vez poderá ser convertido em PbSO₄, este último é o produto mais estável da sulfatação em solução de ácido sulfúrico. Aparentemente, a taxa de sulfatação é maior à medida que a concentração do ácido é maior. Entretanto, a sulfatação é drasticamente reduzida a partir de certo momento, isso pode ser observado em altas e baixas concentrações de ácido sulfúrico.

Tabela I: Características físico-químicas dos constituintes da pasta.

<i>Substância</i>	<i>Peso Molecular (g/mol)</i>	<i>Densidade (kg/L)</i>	<i>Volume Molar (cm³/mol) e Volume Molar por mol de Pb²⁺ (cm³/mol de Pb)</i>
Pb (metal)	207,19	11,341	18,25
PbO (tetragonal)	223,19	9,35	23,9
Pb ₃ O ₄	658,57	9,1	75,3/3 = 25,1
3.PbO.PbSO ₄ .H ₂ O (3 BS)	990,83	6,5-7,0	(152 e 142)/4 = 38,0 e 35,5
4.PbO.PbSO ₄ (4 BS)	1196,01	8,1	149/5 = 29,8
PbSO ₄	303,25	6,3	48,2
β-PbO ₂	239,19	9,5	25,15
α-PbO ₂	239,19	9,8	24,3

À medida que o material precursor é sulfatado ocorre um grande aumento no volume molar dos novos cristais gerados. Isso acontece porque

quanto maior a quantidade de PbSO_4 na estrutura cristalina desses compostos, maior será o seu volume molar (ver Tabela I), ou seja, comparativamente o PbO apresenta o menor volume molar enquanto que o PbSO_4 o maior [34]. Então, o diâmetro de um poro da placa é reduzido progressivamente à medida que ocorre a sulfatação química da sua superfície. Caso os macroporos possam ser imaginados hipoteticamente como tubulações que transportam o ácido sulfúrico do seio da solução para o interior da placa, um processo de fechamento dos poros pode ser representado pelo esquema da Figura 2. O resultado desses processos é um “fechamento” dos poros, levando a um atraso progressivo na difusão dos íons do seio do eletrólito para o interior da placa, devido ao aumento da espessura da camada de material precursor sulfatado. Foi verificado que a porosidade e a área superficial do material precursor de uma placa curada podem diminuir cerca de 50 % do seu valor original dependendo das condições em que é realizado o *soaking*. Isto pode estar relacionado tanto com a sulfatação química assim como a formação de regiões hidratadas sobre os cristais [32].

A diminuição na taxa de sulfatação não ocorre apenas pela redução do diâmetro dos macroporos da placa, mas também porque pode ocorrer a formação de um filme de PbSO_4 sobre a superfície dos cristais do material precursor [32]. Esse filme dificulta a sulfatação do restante do material precursor e, portanto, a taxa de reação será muito mais lenta após o período inicial de *soaking* (0,5 – 2 horas).

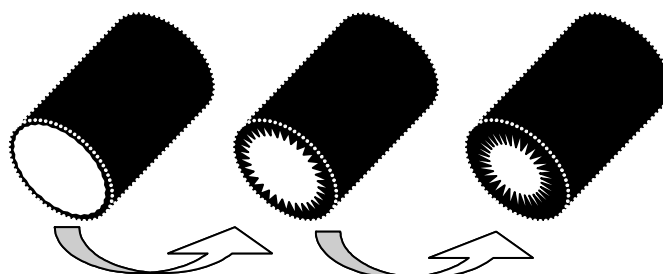


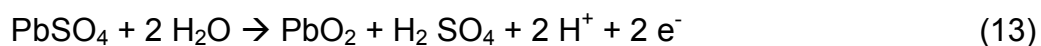
Figura 2: Um esquema de como ocorre o fechamento dos macroporos de uma placa de bateria de chumbo ácido durante o período de *soaking* em solução de ácido sulfúrico.

O retardamento do processo de difusão do ácido sulfúrico para o interior da placa é mais acentuado quando a formação é realizada na caixa da bateria. Nesse caso há o agravante da diminuição da concentração do ácido no seio da solução e, principalmente, perto da superfície das placas devido à escassez do eletrólito. Esses fatores devem ser levados em conta ao comparar a taxa de sulfatação do material precursor nos dois casos (caixa e tanque). Provavelmente o soaking realizado em tanque apresentará uma maior taxa de sulfatação devido a maior disponibilidade dos íons SO_4^{2-} , H^+ e HSO_4^- na superfície e no interior da placa.

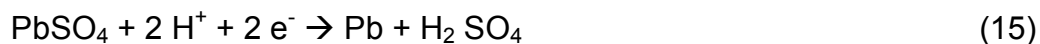
Ao término da etapa de *soaking* as placas são retiradas do recipiente e lavadas para serem colocadas em um lugar apropriado para serem formadas, no caso dos eletrólitos do *soaking* e da formação serem diferentes. Quando os eletrólitos são os mesmos, a formação é realizada imediatamente após o *soaking*. Ao iniciar a formação é aplicada uma diferença de potencial em modo galvanostático entre dois grupos de placas através de uma fonte de corrente externa. O material precursor do grupo de placas que está ligado ao eletrodo positivo da fonte externa serão oxidadas a PbO_2 (chumbo no estado tetravalente) através de um conjunto complexo de reações químicas e eletroquímicas em seu material precursor. Analogamente, o material precursor do grupo de placas que está ligado ao eletrodo negativo da fonte será reduzido a chumbo esponjoso (o termo esponjoso é utilizado para ressaltar as propriedades porosas do chumbo formado) [33].

Como os sulfatos básicos que compõem o material precursor são formados por distintas proporções de PbO e PbSO_4 em suas estruturas cristalinas (ver Equações 7-12), o processo de formação pode ser descrito formalmente pelas seguintes reações [34]:

Placa positiva (processo anódico ou oxidação):



Placa negativa (processo catódico ou redução):



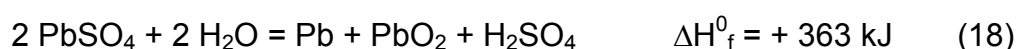
No fim do processo de formação as placas (positivas e negativas) contêm somente pequenas quantidades de sulfato de chumbo e/ou óxido de chumbo não transformados em adição ao material ativo. Apenas uma fração da carga fornecida às placas é utilizada nas reações de interesse (a formação de Pb e PbO₂), o restante da carga é desviada para as reações de evolução de hidrogênio e oxigênio, especialmente nos momentos finais da formação. Por este motivo, a formação necessita de 1,5 a 2,5 vezes a carga teórica necessária para a transformação estequiométrica do todo o material precursor [34]. A formação do tipo pulsada pode ser mais eficiente do que as convencionais [35, 36]. Este tipo de formação consiste na passagem de uma corrente galvanostática intercalada com períodos sem a passagem de corrente (podem conter pequenas descargas).

Após a formação são encontradas duas modificações do dióxido de chumbo no eletrodo positivo chamadas de α -PbO₂ e β -PbO₂. A fase β -PbO₂ é obtida eletroquimicamente em meios ácidos enquanto que a fase α -PbO₂ é obtida em meios alcalinos [34].

Quando as baterias são montadas utilizando o PbO₂ e o Pb preparados quimicamente as capacidades elétricas são muito inferiores se comparados aos preparados pelos processos eletroquímicos a partir do material precursor (PbO, PbSO₄ e sulfatos básicos de chumbo). Isso está associado ao processo de formação eletroquímica que gera materiais ativos com uma elevada área superficial, pois apresentam uma alta microporosidade, e também apresentam uma estrutura espacial de macroporos muito desenvolvida. Esta estrutura é obtida por uma combinação complexa de reações químicas e eletroquímicas

(serão abordadas detalhadamente nos próximos itens), além dos processos de recristalização dos cristais de PbSO_4 formados através da sulfatação química [21,22].

As variações de temperatura, concentração do eletrólito e tensão da célula durante o *soaking* e a formação das placas em caixa de bateria e em tanques estão apresentados na Figura 3 [34]. Quando as placas são mergulhadas na solução de ácido sulfúrico, começam as reações de sulfatação química dos sulfatos básicos (*soaking*). Essas reações são exotérmicas e fazem com que a temperatura do tanque (ou bateria) aumente. As reações eletroquímicas envolvidas no processo de formação também contribuem para o balanço térmico total. Estas reações são endotérmicas e podem ser representadas pelas seguintes equações [18]:



É preciso considerar o calor liberado pelo efeito Joule através da corrente elétrica que circula através do eletrólito. Paralelamente também acontece a troca de calor entre o tanque (ou bateria) e a atmosfera ao redor. As reações durante todos os diferentes estágios de formação contribuem para o balanço térmico total do sistema.

Os máximos das curvas de temperatura da Figura 3 podem ser atribuídos as reações exotérmicas de sulfatação química. Com a atenuação dessas reações químicas, a temperatura do tanque (ou caixa) diminui lentamente. A prática da fabricação de bateria tem mostrado que uma faixa ideal da temperatura de formação está entre 25 e 55 °C.

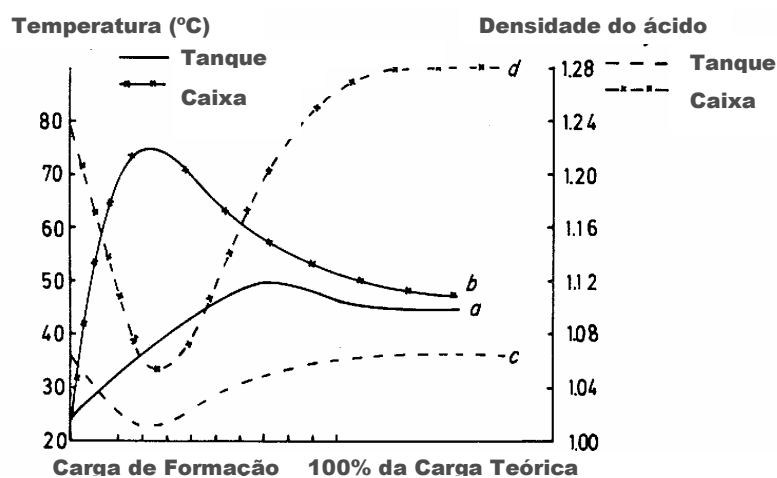


Figura 3: Formação de placas empastadas. O comportamento da temperatura (a, b), densidade do ácido sulfúrico (c, d), em formação tanque (a, c), e formação em caixa (b,d).

Paralelamente, os dados da Figura 3 mostram que inicialmente a concentração de ácido sulfúrico diminui, não somente durante o período de *soaking*, mas também durante o estágio inicial da formação, devido à sulfatação química do material precursor das placas [34].

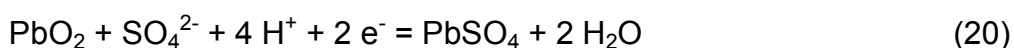
Num segundo momento da formação, quando a reação predominante é a conversão eletroquímica de $PbSO_4$ em Pb e PbO_2 , ocorre a liberação de H_2SO_4 (ver Equações 13 e 15) ocasionando um grande aumento na densidade do ácido, isso fica mais claro na formação em caixa, pois o volume de eletrólito é pequeno. No fim do processo de formação, a concentração de ácido é maior que no início. Este aumento é devido à que a liberação do ácido presente no material precursor, o qual foi adicionado à pasta durante a sua preparação para formar os sulfatos básicos (ver Equações 7-12).

2.3.2 Termodinâmica dos Processos de Formação de Placas Positivas

Os sulfatos básicos que constituem a pasta estão distribuídos não uniformemente por toda a placa. No momento que ocorre a passagem de corrente entre as placas existem diversas reações que podem ocorrer. Os compostos da pasta estão coexistindo em uma situação de não equilíbrio por apresentarem diferenças intrínsecas entre si, alguns destes podem estar em estados metaestáveis. Todos esses compostos são isolantes e apresentam baixa solubilidade em presença de ácido sulfúrico. Os processos de oxidação eletroquímica que acompanham a formação dependem da dissociação, difusão e migração dos íons que constituem os cristais dos sulfatos básicos [37]. Portanto, na formação de uma placa positiva é preciso considerar fatores cinéticos envolvidos nas reações, pois estes limitam a velocidade com que estas podem ocorrer.

Caso sejam desconsiderados fatores cinéticos na formação de placas positivas de bateria de chumbo-ácido, podem-se prever qualitativamente quais compostos são primeiramente convertidos a PbO_2 através das Equações (20-26). Os dados dessas equações representam o potencial de equilíbrio das reações, diferentemente do que ocorre durante a formação.

As reações eletroquímicas que ocorrem durante a formação das placas positivas estão representadas a seguir, elas representam situações no equilíbrio, ou seja, situações em que as semi-reações de oxidação e redução apresentam valores iguais em módulo [18]:



$$E_h = 1,685 - 0,118 \text{ pH} + 0,029 \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}$$



$$E_h = 1,628 - 0,088 \text{ pH} + 0,029 \ln a_{\text{HSO}_4^-}$$



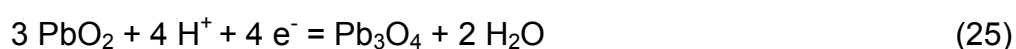
$$E_h = 1,468 - 0,088 \text{ pH} + 0,015 \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}$$



$$E_h = 1,325 - 0,074 \text{ pH} + 0,007 \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}$$



$$E_h = 1,107 - 0,059 \text{ pH}$$



$$E_h = 1,122 - 0,059 \text{ pH}$$



$$E_h = 1,228 - 0,059 \text{ pH} + 0,015 \ln \text{Pb O}_2$$

onde E_h representa o potencial de equilíbrio para a reação a 298,15 K.

Todos os potenciais de equilíbrio são referentes ao eletrodo padrão de hidrogênio. O eletrodo Hg/Hg₂SO₄ é largamente usado em investigações de baterias chumbo-ácido [38]. Este eletrodo tem um potencial 0,620 V mais positivo que o eletrodo padrão de hidrogênio de pH = 0.

Estas reações envolvem compostos de chumbo bivalentes com diferentes conteúdos de PbO e PbSO₄ (ver Equações 7-12). O potencial de equilíbrio para essas equações é representado, na maioria delas, pela soma de um valor constante e duas variáveis, o pH e a atividade do íon SO₄²⁻. Supondo que estas reações ocorram em meios semelhantes (fixando as variáveis pH e $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ nas equações) pode-se comparar os valores dos potenciais de equilíbrio. Nesta situação hipotética, o PbO deverá ser o primeiro constituinte da placa a ser convertido a PbO₂ em uma formação galvanostática, pois apresenta o menor potencial de equilíbrio. Quando não restar mais PbO na pasta, o potencial deverá aumentar até que a próxima reação seja iniciada, e o potencial de equilíbrio desta reação deverá necessariamente apresentar um

valor maior em relação ao primeiro. Para que as reações ocorreram é necessário um potencial um pouco maior do que os indicados nas Equações 7-12, denominado de sobrepotencial.

Nessas equações o potencial de equilíbrio de um dado composto é mais negativo em relação ao potencial do PbO_2 quanto maior for o conteúdo de PbO em sua composição. Então, de um ponto de vista termodinâmico e ignorando fatores cinéticos, na oxidação de uma pasta curada com uma mistura de PbSO_4 , 1 BS, 3 BS e PbO (após o *soaking*), primeiro deveria ocorrer a oxidação do PbO , por apresentar o menor potencial de equilíbrio dentre estes (ver Equação 20-24), e a seguir a oxidação dos sulfatos básicos. Quando a quantidade de material precursor começa a diminuir, o potencial da placa positiva aumenta gradativamente. Ao superar o potencial de equilíbrio do $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ (ver equações 20 e 21) a oxidação do PbSO_4 começará.

O pH do eletrólito também influencia no potencial da placa positiva. Em concentrações maiores de ácido sulfúrico o potencial de equilíbrio do eletrodo $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ também será maior, conseqüentemente os potenciais de patamar observados podem ser diferentes em função da concentração do ácido. O desenvolvimento desses potenciais de patamar na curva de potencial-tempo, para as diferentes composições da pasta, depende da cinética das reações redox. Para reações cineticamente rápidas, algumas das fases da pasta podem não manifestar um patamar específico nas curvas de potencial.

2.3.3 *Processos Zonais*

Os sulfatos básicos de chumbo e o óxido de chumbo têm coloração branca ou amarela, enquanto que o PbO_2 é marrom escuro ou preto. Estas diferenças de coloração permitem distinguir visualmente zonas formadas de outras não formadas na placa. Fotografias de secções transversais obtidas durante diferentes estágios de formação em ácido sulfúrico com g. esp. de 1,15

são mostradas na Figura [37]. Desde que a grade de chumbo seja o único condutor eletrônico da placa, o crescimento de PbO_2 começa nos filetes da grade e pode ser claramente observado como uma zona de cor marrom-escura. A análise dessa fase de cor marrom-escura mostra que essa zona consiste em cristais de PbO_2 e PbSO_4 [37, 39].

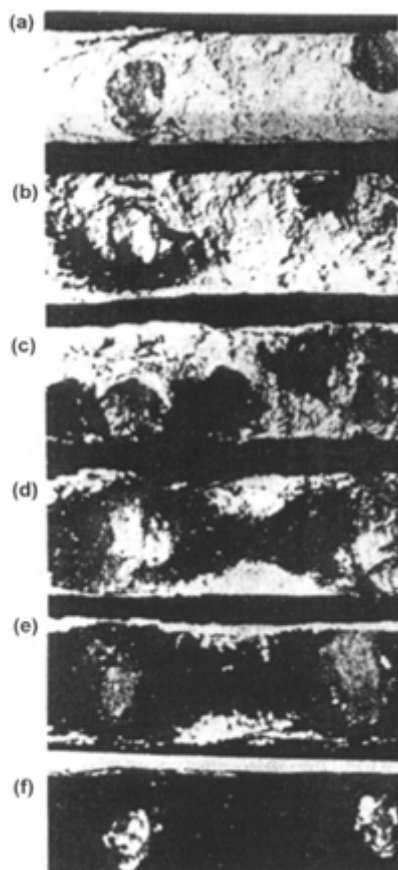


Figura 4: Secção transversal da placa durante vários estágios de formação em H_2SO_4 com grav. esp. de 1.15. a) Início da formação e f) fim da formação. As regiões escuras são zonas de $\text{PbO}_2 + \text{PbSO}_4$.

A zona branca corresponde aos cristais de PbSO_4 (provavelmente contém sulfatos básicos no seu interior), a qual é formada em ambas as superfícies da placa durante a etapa *soaking* e durante o primeiro estágio de formação [37]. Como a formação dos cristais de PbSO_4 depende da entrada de ácido sulfúrico no interior da placa, a zona branca evolui de fora para dentro. A

zona preta, correspondente aos cristais de $\text{PbO}_2 + \text{PbSO}_4$ e cresce inicialmente ao redor das grades. Essas zonas avançam a partir dos filetes de grade uma em direção à outra pelo interior da placa até se unirem, só então ela cresce em direção a superfície da placa onde PbSO_4 é oxidado a $\beta\text{-PbO}_2$. O PbSO_4 formado no interior da placa, no primeiro estágio, também é oxidado a $\beta\text{-PbO}_2$. A direção de crescimento da zona de $\text{PbO}_2 + \text{PbSO}_4$ é determinada pelo fluxo entre os íons H^+ e SO_4^{2-} e a transferência de água entre a camada de reação e o seio do eletrólito. Outros fatores que determinam a direção do crescimento da zona de $\text{PbO}_2 + \text{PbSO}_4$ são a composição da pasta e a densidade de corrente de formação [40].

A influência da composição da pasta na direção do crescimento das zonas de $\text{PbO}_2 + \text{PbSO}_4$ é mostrada na Figura 5 [41], onde são apresentados os fotos das secções transversais de placas formadas parcialmente e preparadas com pastas contendo 2, 4, 6, 8, 10, 12 % p/p de ácido sulfúrico. Em todos os casos, a formação começa nos filetes da grade e o crescimento das zonas depende da quantidade de ácido sulfúrico presente na pasta. Caso a pasta seja preparada somente com água (i.e. 0 % p/p de ácido sulfúrico), as zonas avançam inicialmente ao longo da superfície da placa e posteriormente para o seu interior.

Em pastas contendo mais de 8 % p/p de ácido sulfúrico, o crescimento das zonas procede na direção oposta. Na formação de placas preparadas com 2-6% p/p de ácido, o crescimento pode seguir diferentes padrões, ditados pela razão ácido/óxido na pasta e a densidade de corrente de formação. Portanto, a proporção da fase da massa ativa ($\alpha\text{-PbO}_2 / \beta\text{-PbO}_2$) no final da formação será diferente para regiões distintas do interior da secção transversal da placa e dependerá da direção de crescimento da zona $\text{PbO}_2 + \text{PbSO}_4$ durante a formação.

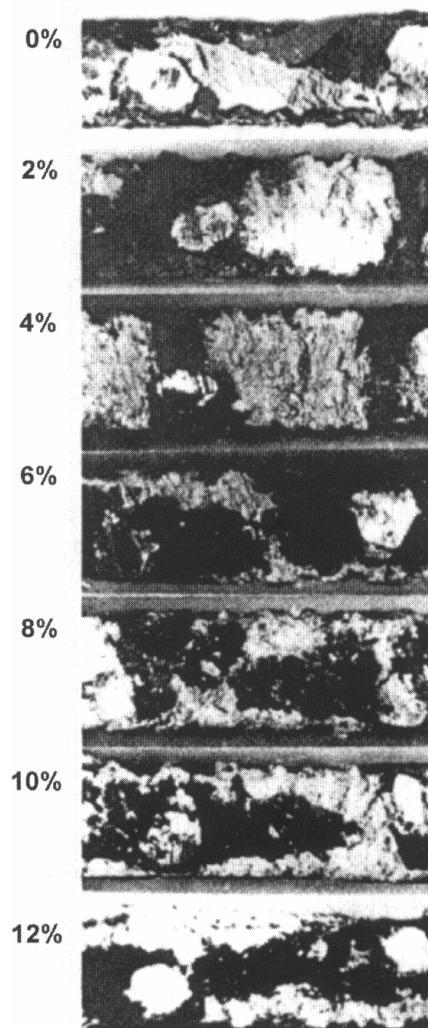


Figura 5: Zonas de $\text{PbO}_2 + \text{PbSO}_4$ (região escura) em placas parcialmente formadas preparadas com pastas de diferentes relações ácido/óxido (% p/p). Estas micrografias correspondem a secção transversal das placas e entre dois filetes de grade.

Os processos zonais são lentos e são considerados os responsáveis pela longa duração da formação de uma placa de bateria de chumbo-ácido. Por este motivo é muito importante encontrar métodos que acelerem os processos zonais. A aceleração da formação das placas positivas foi conseguida através da utilização de alguns aditivos condutores [42]. Esses aditivos aumentam a condutividade da pasta curada o que resulta em uma formação praticamente uniforme em todo o volume da placa, com um fluxo de corrente em toda a rede condutora.

2.3.4 Influência do pH do Eletrólito na Formação

Em um trabalho [37] realizado para demonstrar a influência do pH do eletrólito nos processos que ocorrem durante a formação foram utilizadas placas empastadas com uma pasta produzida com pó de chumbo e 4,5 % de H_2SO_4 em relação à massa de pó. A densidade da pasta assim obtida foi de $3,6 \text{ g/cm}^3$. A formação foi realizada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em três soluções distintas: $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ com gravidade específica (g. esp.) de 1,15 (pH = -0,20); $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ com g. esp. 1,05 (pH = 0,25); Na_2SO_4 0,7 M (pH = 7,0). Nos três casos descritos acima a densidade de corrente de formação foi igual a 5 mA.cm^{-2} (em relação à área geométrica dupla face da placa). A composição de fase da pasta seca foi acompanhada por difratometria de raios-X. Foram retiradas amostras dos quatros cantos e do centro da placa, depois foram misturadas e homogeneizadas para serem submetidas à análise. As variações nas quantidades de PbO_2 ($\alpha + \beta$) e PbO total (PbO livre mais PbO existente nos sulfatos básicos) foram obtidas através de análise química (via úmida). O potencial da placa positiva foi acompanhado sob carga e em circuito aberto. Todas as medidas anteriores foram realizadas periodicamente a cada duas horas.

Inicialmente o estudo concentrou-se na sulfatação química que ocorre durante a imersão das placas a circuito aberto (*soaking*) em cada uma das três soluções empregadas como eletrólito. Os resultados são apresentados na Figura 6. Na análise da composição de fase por difração de raios-X foram utilizadas as seguintes linhas de difração características para cada composto: $d = 3,26 \text{ \AA}$ para $3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$; $d = 2,95 \text{ \AA}$ para 2PbO.PbSO_4 ; $d = 3,00 \text{ \AA}$ para PbSO_4 ; $d = 2,79 \text{ \AA}$ para $\beta\text{-PbO}_2$; $d = 3,12\text{-}3,13 \text{ \AA}$ para $\text{tet-PbO} + \alpha\text{-PbO}_2$. A intensidade relativa de cada linha foi calculada em relação a soma das intensidades de todas as linhas obtidas.

A análise dos resultados mostra que os sulfatos básicos reagem completamente com o $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ após 11 horas de *soaking* no eletrólito H_2SO_4 com g. esp. de 1,15 e após 18 horas de imersão ainda permanecem 12 % de

tet-PbO. A velocidade de sulfatação do tet-PbO e dos sulfatos básicos diminui bastante quando é utilizado o eletrólito H_2SO_4 com g. esp. de 1,05. Não foi observado sinal da linha correspondente ao $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ após 4 horas de imersão em eletrólito Na_2SO_4 0,7 M, no entanto, a quantidade de tet-PbO diminui na mesma proporção em que o $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ aumenta. Isto mostra a conversão de $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ a $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Não foram registradas linhas de difração correspondentes ao PbSO_4 e as quantidades totais de PbSO_4 e PbO (análise química) permanecerem invariáveis durante a imersão, isso mostra que não ocorreram reações químicas entre os compostos da placa e o $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ (*soaking* em eletrólito Na_2SO_4 0,7 M).

Na formação em eletrólito de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ com g. esp. de 1,15 pode ser observado que os sulfatos básicos são consumidos nas primeiras duas horas de formação. A linha de difração correspondente aos (tet-PbO + α - PbO_2) decresce acentuadamente nas duas horas iniciais enquanto que a do PbSO_4 aumenta rapidamente nesse período até atingir um máximo na terceira hora de formação, correspondente a 50 % do material da placa, de acordo com a Figura 6. Esses resultados indicam que neste período inicial o PbO e os sulfatos básicos reagem com H_2SO_4 resultando em PbSO_4 . A análise química demonstra que todo o PbO é consumido até a sexta hora de formação enquanto que a linha de difração correspondente a soma de tet-PbO com α - PbO_2 fica estabilizada após 4 horas de formação, isto indica que a quantidade de α - PbO_2 permanece constante após esse tempo. Assim, praticamente todo o α - PbO_2 formado é resultado da oxidação do PbO e dos sulfatos básicos. Após 4 horas de formação a quantidade de PbSO_4 começa diminuir, enquanto que a linha de difração do β - PbO_2 começa a aparecer, correspondente à oxidação $\text{PbSO}_4 \rightarrow \beta$ - PbO_2 .

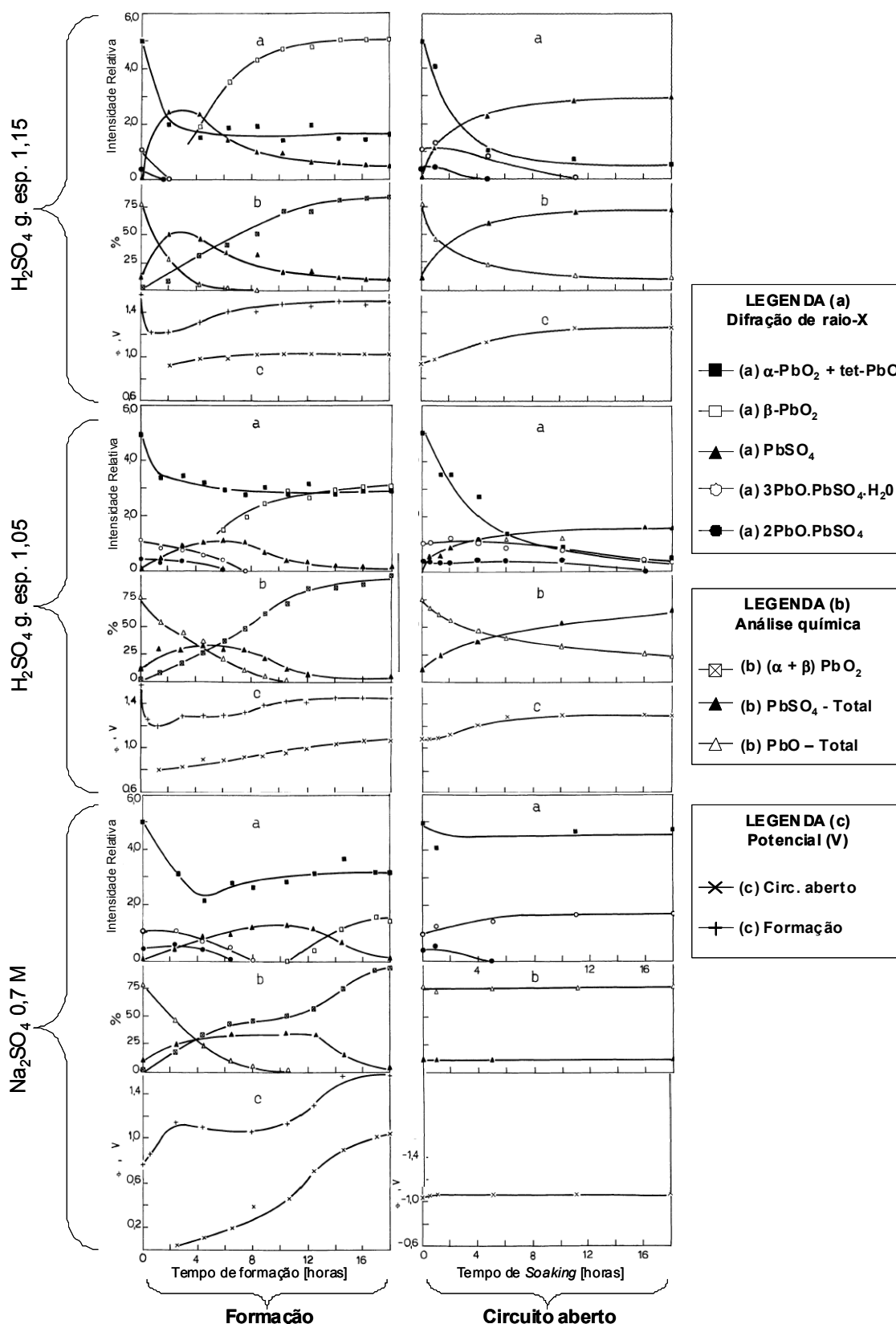


Figura 6: Acompanhamento ao longo do tempo da composição de placas positivas empastadas de bateria de chumbo-ácido durante a formação e durante o *soaking* por difratometria de raios-X (a) e por análise química (b). Durante a formação o potencial da placa positiva foi acompanhado com e sem a passagem de corrente (c). O potencial também foi acompanhado durante o tempo de *soaking* (c).

Comparando os dados de formação e de *soaking* (sulfatação química a circuito aberto), os dois utilizando um eletrólito/solução de H_2SO_4 com g. esp. de 1,05, fica evidente que a reação eletroquímica acelera a velocidade de formação de PbSO_4 .

Outro dado importante é a variação do potencial a circuito aberto e do potencial sob carga durante a formação em solução de H_2SO_4 com g. esp. de 1,15. No início da formação a grade é o único condutor de corrente, isso resulta em uma alta densidade de corrente devido a área superficial disponível ser reduzida, que por sua vez eleva o potencial da placa durante a formação. Com a formação de PbO_2 ao redor da grade a área de reação total da placa aumenta continuamente, o resultado disso é um rápido decréscimo no potencial durante os primeiros 30 min. de formação. A partir de então, o potencial da placa permanece constante até a quarta hora, este patar corresponde à oxidação do PbO e dos sulfatos básicos a $\alpha\text{-PbO}_2$. À medida que a quantidade de PbO torna-se pequena, o potencial aumenta, iniciando-se então a oxidação de PbSO_4 a $\beta\text{-PbO}_2$. Paralelamente ocorre a oxidação da água em oxigênio gasoso resultando em decréscimo na eficiência da formação de PbO_2 . Isto pode ser observado tanto na linha de difração do $\beta\text{-PbO}_2$ assim como na análise química total do PbO_2 (formação em H_2SO_4 com g. esp. de 1,15)

A partir dos resultados discutidos acima, Pavlov et al. [37], consideraram que o processo de formação é composto por dois estágios:

- **Primeiro estágio:** Corresponde aos fenômenos que foram apresentados na formação em eletrólito de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ com g. esp. de 1,05, porém apenas até a quarta hora de formação. Nesse período ocorrem reações químicas entre o $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, tet- PbO e os sulfatos básicos resultando em PbSO_4 , e reações eletroquímicas em que o tet- PbO e os sulfatos básicos são oxidados principalmente a $\alpha\text{-PbO}_2$, e parcialmente a $\beta\text{-PbO}_2$.

- **Segundo estágio:** Inicia-se a partir da quarta hora de formação em solução de H_2SO_4 com g. esp. de 1,05. O PbSO_4 é oxidado a $\beta\text{-PbO}_2$ e não ocorre formação de $\alpha\text{-PbO}_2$. Os elevados potenciais positivos nos quais ocorrem esta reação provocam a evolução de O_2 a partir da decomposição da água.

Analisando as formações realizadas em eletrólitos de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ observa-se que a da sulfatação química aumenta a medida que o eletrólito é mais concentrado. No caso do eletrólito de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ com g. esp. 1,05, a máxima quantidade de PbSO_4 corresponde a 30 % do material total na sexta hora de formação, enquanto que na formação com eletrólito de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ com g. esp. de 1,15, este valor foi de 50 % na terceira hora de formação. A lenta sulfatação química e a baixa acidez inicial da pasta fazem com que o primeiro estágio prolongue-se por 8 horas (g. esp. de 1,05), originando mais $\alpha\text{-PbO}_2$ em relação a concentrações de ácido mais altas. Somente após a oitava hora que o segundo estágio começa, isto ocorre porque o ácido menos concentrado demora mais tempo para acidificar o interior da placa.

A formação realizada em eletrólito Na_2SO_4 0,7 M apresenta uma sulfatação química mais lenta do que as anteriores e permite observar uma separação nítida entre o primeiro e o segundo estágio. No primeiro estágio, formam-se PbSO_4 e $\alpha\text{-PbO}_2$ até aproximadamente a décima hora. E a partir da décima hora ocorre a oxidação de PbSO_4 a $\beta\text{-PbO}_2$ (segundo estágio). Uma análise do pH do eletrólito indicou que neste momento a solução encontrava-se já acidificada (pH inferior a 2), como consequência das reações do primeiro estágio. Ao final da formação, a quantidade de $\alpha\text{-PbO}_2$ formada foi superior à $\beta\text{-PbO}_2$.

Além destes experimentos, cujos resultados são apresentados na Figura 6, os autores realizaram ainda uma formação de Na_2SO_4 0,7 M em que o pH do eletrólito foi mantido entre 10 e 11 durante 23 horas através de adições de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$. Nesta experiência foi observado que durante as primeiras 8 horas de

formação todo o PbO e os sulfatos básicos, transformados em PbSO₄ e α-PbO₂, permaneceram invariáveis. Na vigésima terceira hora o eletrólito foi acidificado com H₂SO₄ para pH 2 e observou-se que nas 4 horas seguintes todo o PbSO₄ transformou-se em β-PbO₂. Isto mostra claramente que a duração do primeiro estágio e o início do segundo estágio podem ser controlados pelo pH da solução do eletrólito.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo de materiais e métodos foi dividido em seis partes (itens 3.1 a 3.6). O item 3.1 apresenta as características das placas utilizadas nos experimentos. Os itens 3.2 e 3.3 correspondem à metodologia utilizada para determinar a macroporosidade das placas e a solubilidade do material precursor, respectivamente. O item 3.4 e 3.5 descreve o método de formação e da medida de capacidade das placas. Finalmente, no item 3.6 estão descritos os métodos para medir a área superficial B.E.T. do material ativo.

3.1 CARACTERÍSTICAS DAS PLACAS CURADAS NÃO FORMADAS

As placas utilizadas nos experimentos desta dissertação correspondem a placas curadas e não formadas de baterias automotivas comerciais fornecidas por uma indústria de bateria de chumbo-ácido. No presente trabalho foram utilizadas placas de três lotes produzidos em períodos diferentes. As pesagens das placas foram realizadas em uma balança da marca GEHAKA, modelo BG4400, com precisão de 0,01 g. Foi utilizado o desvio padrão como medida de dispersão estatística para os pesos obtidos experimentalmente.

As principais características das placas positivas curadas não formadas do LOTE 1 estão apresentadas a seguir:

- Capacidade nominal: 9 A.h (Informação do fabricante)
- Dimensões: 140 x 100 x 2 mm.
- Área geométrica dupla face: 280 cm²
- Composição: 30 % p/p de 3 BS (Informação do fabricante).
- Peso da placa: 131,5 ± 4,5 g.

- Peso do material precursor: $85,6 \pm 4,6$ g.
- Peso da grade: $46,0 \pm 1,6$ g.
- Macroporosidade: $44,2 \pm 0,4$ %.

As principais características das placas positivas curadas não formadas do LOTE 2 estão apresentadas a seguir:

- Capacidade nominal: 9 A.h
- Dimensões: 140 x 100 x 2 mm.
- Área geométrica dupla face: 280 cm^2
- Composição: 30 % p/p de 3 BS (Informação do fabricante).
- Peso da placa: Não realizado.
- Peso do material precursor: Não realizado.
- Peso da grade: Não realizado.
- Macroporosidade: Não realizado.

As principais características das placas positivas curadas não formadas do LOTE 3 estão apresentadas a seguir:

- Capacidade Nominal: 9 A.h
- Dimensões: 140 x 100 x 2 mm.
- Área geométrica dupla face: 280 cm^2
- Composição: 30 % p/p de 3 BS (Informação do fabricante).
- Peso da placa: $111,9 \pm 4,2$ g
- Peso do material precursor: $65,7 \pm 4,5$ g
- Peso da Grade: $51,2 \pm 5,4$ g
- Macroporosidade: $48,4 \pm 0,1$ %.

O fabricante informou que as placas são curadas à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para produzir uma quantidade de aproximadamente 30 % p/p de sulfato tribásico de chumbo ($3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), o restante é constituído praticamente de PbO. Nestas placas deve conter pequenas quantidades de sulfato de chumbo, sulfato

monobásico de chumbo (1 BS), sulfato dibásico de chumbo (2 BS) e chumbo livre (Pb).

Não foram realizadas medidas de macroporosidade e de pesagem nos materiais ativos das placas do LOTE 1 no final das formações e dos testes elétricos. Portanto, não se tem informação individual dos pesos dos materiais ativos dessas placas, entretanto, foi realizado um cálculo teórico a partir do peso médio do material precursor das placas para estimar a quantidade média de PbO_2 destas placas.

Nesse cálculo foi determinada a carga necessária para converter todo o material precursor em PbO_2 . A composição do material precursor foi considerada como sendo 30 % p/p de 3 BS e 70 % p/p de PbO para cada placa. As placas do LOTE 1 apresentaram peso médio de $89,0 \pm 4,8$ g de PbO_2 .

3.2 MACROPOROSIDADE

A macroporosidade foi medida em placas formadas e placas precursoras (não formadas). No caso de placas formadas, primeiramente foram carregadas e depois lavadas com água deionizada para retirar o ácido sulfúrico dos poros, isso porque a medida foi realizada após a etapa de medida de capacidade que utiliza eletrólito H_2SO_4 4,6 M (ver item 3.5). As placas foram lavadas até que a água de enxágüe não apresentasse acidez, e então elas estavam prontas para serem submetidas às medidas de macroporosidade.

Para realizar a medida propriamente dita, uma placa (formada ou precursora) foi completamente mergulhada em um recipiente contendo água. Nesse recipiente foi aplicado vácuo durante uns cinco minutos para ajudar à retirada dos gases (ar atmosférico e O_2 dos processos de carga) aprisionados no interior da placa. Nesta última etapa, a água entrava em processo de ebulição devido à diminuição da pressão do sistema. Após cinco minutos, a

pressão do sistema foi aumentada lentamente até atingir a pressão atmosférica (quebra de vácuo). Como as placas estavam totalmente imersas, o aumento de pressão resultou na entrada de água no interior dos poros devido à redução do volume dos gases remanescentes. Nesse momento considera-se que os poros da placa estão cheios de água.

Para determinar a macroporosidade, as placas foram retiradas da água e sua superfície foi rapidamente secada com o auxílio de dois papéis toalha para remover o excesso de água (não pertencente ao interior da placa) e logo em seguida pesada.

Depois de secar a placa à temperatura de 60 °C o material poroso (material ativo ou precursor) da placa foi retirado da grade com a ajuda de uma espátula, depois secado e pesado para obter o peso de material precursor (no caso das placas não formadas) ou do material ativo positivo (no caso das placas formadas).

A diferença de peso entre a placa molhada e a placa seca corresponde ao peso de água contida no interior dos poros da placa. Este peso corresponde a um determinado volume de água, o qual corresponde ao volume dos macroporos. O volume total das placas foi calculado através do volume específico de PbO_2 ou do material precursor. O volume do PbO_2 foi calculado a partir da razão entre o peso do material ativo positivo retirado da placa e a densidade média dos compostos $\alpha\text{-PbO}_2$ e $\beta\text{-PbO}_2$ (Média: $9,65 \text{ g/cm}^3$). No caso de placas não formadas, a composição do material precursor foi considerada: 30 % p/p de 3 BS e 70% p/p de PbO (ver item 3.1), da qual se obtém a densidade média, que por sua vez, é usada para calcular o volume de material precursor. Finalmente, a macroporosidade é obtida, em percentagem, pela razão do volume dos poros (volume de água) pelo volume aparente da placa (volume dos poros + volume do PbO_2 ou do material precursor).

$$\textit{Macroporosidade} = (V_{\text{água}} / V_{\text{total}}) \times 100$$

onde $V_{\text{água}}$ é o volume de água e o V_{total} volume total da placa.

3.3 SOLUBILIDADE DO MATERIAL PRECURSOR

A solubilidade do material precursor foi determinada através de placas do LOTE 1 em soluções apresentando distintos valores de pHs. Foram utilizados quatro tipos de soluções e placas nestes experimentos. O objetivo foi quantificar a solubilidade do material precursor através de soluções com concentrações iguais (ou próximas) aos eletrólitos utilizados nas formações (item 3.4).

Cada placa foi secada, pesada e colocada em um recipiente contendo 1500 mL de solução teste. A solução foi mantida sob agitação durante 120 horas com a placa totalmente submersa. Ao término do experimento a placa foi lavada em três banhos consecutivos contendo água deionizada para retirar os resíduos da solução teste, cada banho apresentava 30 minutos de duração. Finalmente, foi necessário separar o material precursor da grade para determinar o seu peso.

O peso do material precursor antes do experimento foi obtido através da diferença de peso entre a placa seca (início do experimento) e a grade. A perda de massa em porcentagem (% p/p) foi obtida através da razão do peso do material precursor no final pelo peso do material precursor no início do experimento.

Os procedimentos descritos anteriormente foram realizados em quatro placas diferentes. As soluções teste dos experimentos apresentavam as seguintes concentrações:

- Na_2SO_4 1 M
- Na_2SO_4 1 M + **NaOH 0,1 M**
- Na_2SO_4 1 M + **NaOH 0,3 M**
- Na_2SO_4 1 M + **NaOH 0,5 M**

3.4 FORMAÇÃO

As formações foram realizadas em placas curadas comerciais de baterias automotivas com capacidade nominal de 9 A.h, conforme descrito no item 3.1.

Três placas foram arranjadas em uma cuba eletrolítica com dimensão de 9 x 16 x 16 cm (volume útil: 1800 mL), uma placa no centro (positiva) e duas paralelas (negativas), como ilustrado na Figura 7. As placas negativas estavam ligadas por um cabo condutor para fechar o circuito entre contra-eletrodos. Estas placas ficavam fixas a uma distância de 3,5 cm da placa positiva (central) através de suportes na parte inferior. No caso da placa positiva (eletrodo de trabalho), a fixação foi realizada com presilhas na parte posterior e anterior da mesma (ver Figura 7).

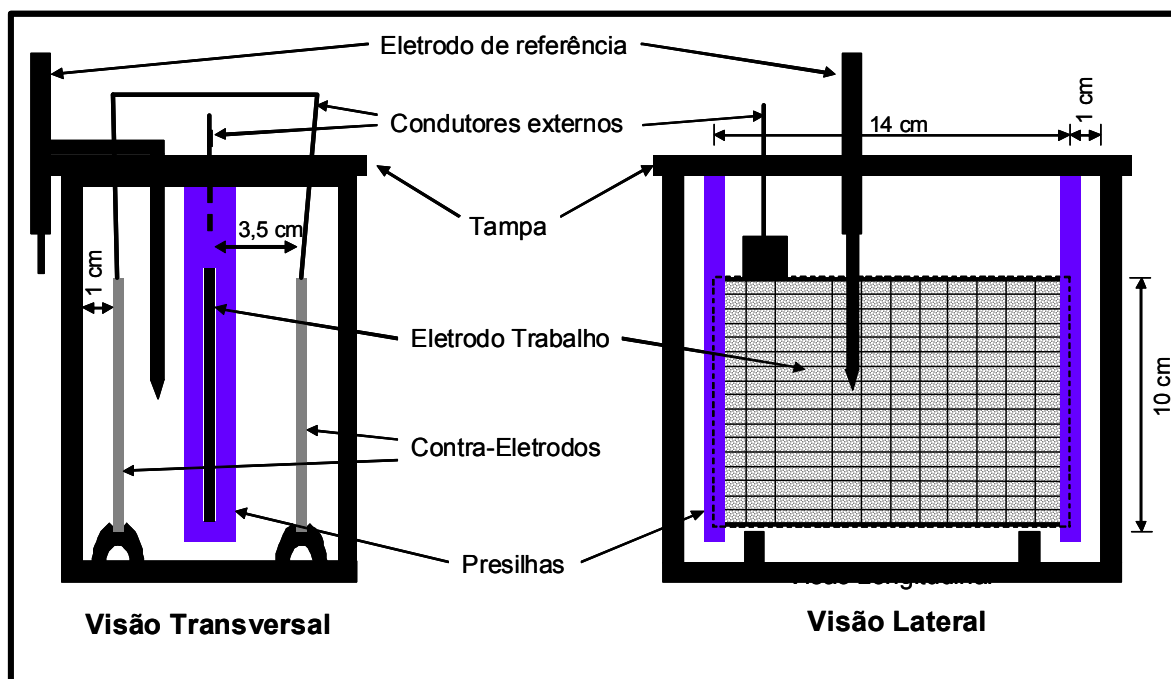


Figura 7: Célula eletrolítica onde foram realizados os testes elétricos. Montagem com três eletrodos: um positivo (central); dois negativos (laterais). $V_{\text{útil}}=1,8$ L. Dimensão: 16x16x9 cm.

As placas foram formadas em distintos eletrólitos e a evolução do potencial das placas foi acompanhado através dos eletrodos de referência apresentados na Tabela II. Em alguns casos, o eletrólito do interior do eletrodo de referência apresentava a concentração diferente da utilizada na formação, então foi necessário colocar uma “camisa de vidro” sobre o eletrodo de referência para evitar que ele fosse danificado. Essa “camisa de vidro” tem o formato de um tubo, no qual é possível colocar a ponta do eletrodo de referência, e o seu interior é preenchido com a mesma solução do eletrodo de referência. Na parte inferior do tubo, entre a região interna e externa, existe uma placa de vidro sinterizado que permite a condutividade iônica entre o eletrólito e o eletrodo de referência, porém inibe a difusão dos íons do meio mais concentrado para o menos concentrado. Nos casos onde o valor absoluto do potencial medido em relação ao eletrodo de referência é importante, essa diferença de concentração deve ser considerada, pois gera uma diferença de potencial de junção líquida nessa região e altera o potencial medido.

Tabela II: Eletrólitos de formação e respectivos eletrodos de referência utilizados para acompanhar o potencial das placas positivas durante a formação.

Tipo	Eletrólito	Eletrodo de Referência
a	H₂SO₄ 1 M	Hg / Hg ₂ SO ₄ / H ₂ SO ₄ 1M
b	Na ₂ SO ₄ 0,9 M + H₂SO₄ 0,1 M	Hg / Hg ₂ SO ₄ / H ₂ SO ₄ 1M
c	Na₂SO₄ 1 M	Hg / Hg ₂ SO ₄ / K ₂ SO ₄ sat.
d	Na ₂ SO ₄ 1 M + NaOH 0,1 M	Hg / HgO / Na ₂ SO ₄ 1 M + NaOH 0,1 M
e	Na ₂ SO ₄ 1 M + NaOH 0,5 M	Hg / HgO / Na ₂ SO ₄ 1 M + NaOH 0,5 M
g	Na ₂ SO ₄ 1 M + NaOH 1,5 M	Hg / HgO / Na ₂ SO ₄ 1 M + NaOH 1,5 M

Para realizar as formações das placas foi utilizada uma fonte de corrente programável da marca Digatron, modelo MBT5-05-16.

A seguir estão descritos os dois tipos de formações realizadas nas placas:

1) Galvanostática ($5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) – TIPO NORMAL

Foi aplicada uma corrente galvanostática de formação (i_f) igual a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 96 horas, resultando em um fator de formação (F_{form}) igual a 6,8, onde o fator F_{form} é a relação entre a carga fornecida à placa e a carga teórica necessária para converter todo o material precursor em PbO_2 . No cálculo de fator de formação foi considerado o peso médio de material precursor das placas correspondentes ao LOTE 1.

2) Galvanostática / Pulsada – TIPO PULSADA

A formação denominada pulsada é caracterizada por apresentar períodos com a passagem de corrente e intercalados com períodos sem passagem de corrente. O algoritmo de formação consistiu em aplicar uma corrente de $5,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em modo galvanostático durante 3 minutos, no período chamado “*on time*”, seguido de 2 minutos sem passagem de corrente, chamado de período “*off time*”. Este ciclo foi mantido por 114 horas. A carga de formação fornecida nessas 114 horas corresponde a um fator F_{form} de aproximadamente 6,3. O eletrólito foi mantido sob agitação durante a formação. O potencial entre o eletrodo de trabalho e os contra-eletrodos (placas negativas de Pb) foi acompanhado. Os detalhes desse tipo de carga com períodos “*on time*” e “*off time*” são mostrados na Figura 8.

Após a formação (pulsada e normal) as placas foram lavadas com água deionizada para retirar o eletrólito residual e foram submetidas a ciclos de estabilização com eletrólito ácido sulfúrico 4,6 M.

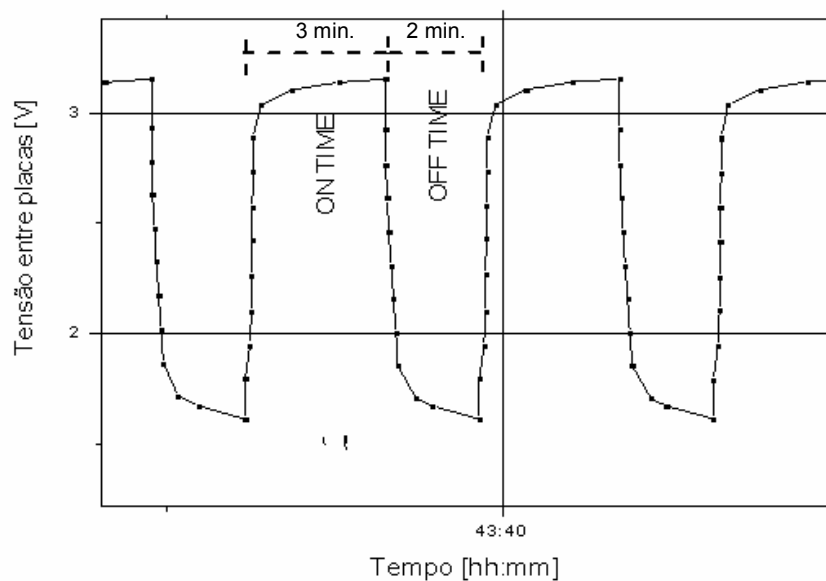


Figura 8: Detalhes dos passos de uma formação do tipo PULSADA. Período On time: 3 min. ($5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); Período Off time: 2 min (circuito aberto).

Na etapa de estabilização as placas foram submetidas a ciclos de carga e descarga em modo galvanostático com os seguintes parâmetros: corrente de descarga (I_{DCH}) de $1,61 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (correspondente a um regime de descarga de 20 horas - C_{20}), mas com duração de apenas 4 h; corrente de carga (I_{CH}) de $0,40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 20 h. Cada ciclo de estabilização resulta num fator de carga igual a 1,24 (relação entre a carga fornecida durante o processo de carga e a carga retirada durante o processo de descarga). A evolução do potencial da placa positiva foi acompanhada através de um eletrodo $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HgSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M.

3.5 MEDIDAS DE CAPACIDADE DAS PLACAS POSITIVAS

Após a etapa de estabilização as placas foram submetidas a descargas para determinar suas capacidades reais, visto que cada uma foi formada em um eletrólito específico (ver Tabela II).

As descargas foram realizadas com uma corrente de 0,3 A ($1,07 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), o que correspondente a um regime de 30 horas (C_{30}) para uma placa de 9 A.h. Essa corrente foi utilizada nas descargas de todas as placas, independente do eletrólito e do tipo de formação. Após cada descarga, as placas foram recarregadas até atingirem um fator de carga de no mínimo 1,4 para garantir a completa recarga. As recargas foram realizadas em dois passos galvanostáticos: 1º) $I = 0,25 \text{ A}$ ($0,89 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) por um período de 24 a 64 horas; 2º) $I = 0,065 \text{ A}$ ($0,23 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) até que o potencial estabilizasse. O tempo de duração do primeiro passo da recarga (entre 24 e 64 horas) foi determinado em função da capacidade obtida por essa placa em uma descarga prévia. O segundo passo da recarga foi interrompido quando não ocorria variação no potencial da placa. A capacidade da placa foi considerada estabilizada quando os valores obtidos em três descargas sucessivas não apresentaram variação maior do que 10 %.

Todas as medidas foram realizadas em eletrólito de H_2SO_4 4,6 M no arranjo experimental da Figura 7. O potencial da placa positiva foi acompanhado através de um eletrodo $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. As cargas e descargas foram realizadas no mesmo equipamento em que foram realizadas as formações (Fonte de corrente programável Digatron modelo MBT5-05-16).

3.6 ÁREA SUPERFICIAL B.E.T.

As medidas para determinar a área superficial específica do material ativo das placas foram realizadas no final dos testes elétricos e também após a medida de macroporosidade (determinada com água).

As medidas de área superficial foram realizadas utilizando um equipamento da marca QUANTA CHROME, modelo NOVA 1200. Após a secagem do material ativo positivo as amostras foram cuidadosamente selecionadas. Foi dada preferência aos maiores pedaços de material ativo positivo que foram extraídos da placa, procurando manter a estrutura porosa original. Nesta etapa, a amostra de material ativo positivo não continha ácido nos poros, pois foi realizada após a medida de macroporosidade (ver item 3.2). Esse processo de seleção das amostras foi realizado com auxílio de uma pinça de aço inoxidável.

O procedimento para determinar a área superficial das amostras iniciava-se com a secagem das mesmas com temperatura controlada e sob vácuo. As medidas de área superficial B.E.T. foram realizadas em dois conjuntos de amostras preparadas de formas diferentes. A diferença na preparação das amostras estava relacionava com os parâmetros da secagem (tempo e temperatura) e com o peso das amostras. No primeiro grupo de amostras a secagem foi realizada sob vácuo à temperatura de 75 °C e as amostras apresentavam aproximadamente 2 g de PbO₂. No segundo, foi utilizada uma quantidade maior de amostra (6 g) para tentar minimizar uma possível falta de homogeneidade na estrutura do material ativo positivo (ver item 4.6). A temperatura de secagem neste segundo grupo foi aumentada para 110 °C, e também foi realizada sob vácuo. Algumas amostras foram submetidas a diversos tempos de secagens antes de cada medida de área superficial.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MACROPOROSIDADE

Nos experimentos descritos nesta seção, foi estudada a macroporosidade das placas positivas empastadas de baterias de chumbo/ácido utilizadas na dissertação.

A macroporosidade é um fator que pode afetar as capacidades medidas. Então, a dependência da capacidade das placas como o respectivo pH do eletrólito de formação poderia ser, na realidade, atribuída a mudanças na macroporosidade das placas. Portanto, é necessário verificar se após as formações não ocorre uma profunda mudança em sua macroestrutura.

O foco deste estudo em específico é nos macroporos, a discussão se o líquido penetra ou não nos microporos e/ou mesoporos da placa não é relevante, porque sua contribuição para o volume de espaços vazios no interior da placa é desprezível, devido às diferenças nas magnitudes dessas escalas.

Na prática, a medida de macroporosidade fundamenta-se na capacidade das placas absorverem líquido, enchendo completamente (ou quase) seus macroporos, independentemente do líquido conseguir penetrar nos mesoporos ou microporos (onde dificilmente penetrarão devido a forças capilares). Quanto maior a macroporosidade da placa, maior será a quantidade de líquido absorvido.

A informação sobre a macroporosidade de uma placa empastada de uma bateria de chumbo/ácido diz também respeito à sua aplicabilidade, quanto maiores os macroporos, mais rapidamente o ácido poderá penetrar nos poros, diminuindo o tempo dos processos difusionais. Isso é muito útil em sistemas que exigem altas correntes de descarga em um curto espaço de tempo (baterias automotivas). Placas com menor macroporosidade geralmente não

exigem altas correntes de descarga, porém necessitam de uma estrutura resistente o bastante para suportar descargas profundas (descargas lentas), e também que sejam capazes de resistir a muitos ciclos de carga e descarga. Por todos esses motivos, o controle da macroporosidade na produção de baterias é de fundamental importância.

O principal objetivo do estudo deste trabalho foi verificar se o pH do eletrólito de formação é capaz de causar mudanças na macroporosidade de uma placa empastada depois de formada.

Nas placas do LOTE 1, o peso do material ativo positivo foi determinado a partir do peso médio de material precursor das placas. Esse cálculo foi realizado considerando a composição de 70 % PbO / 30 % 3 BS (p/p). O peso médio do material precursor das placas empastadas não formadas foi de $85,6 \pm 4,6$ g, resultando em $89,0 \pm 4,8$ g de peso médio de PbO₂ por placa.

As placas referentes ao LOTE 2 foram utilizadas em poucos experimentos. Nessas placas não foram realizadas medidas de macroporosidade antes de serem formadas, apenas após os testes elétricos.

Finalmente, os pesos do material precursor e do material ativo das placas do LOTE 3 foram obtidos a partir de placas distintas. Para realizar a medida de macroporosidade é preciso secar a placa, isto pode ocasionar a geração de microfissuras em sua estrutura. Estas microfissuras poderiam comprometer a integridade da placa e afetar sua estrutura após a formação, portanto, as medidas foram realizadas em placas diferentes. Para obtenção do peso médio do material precursor das placas do LOTE 3 foram utilizadas três placas curadas não formadas. Estas placas apresentaram um peso médio de $65,7 \pm 4,5$ g, em alguns casos a diferença absoluta de peso chegou a 8,5 g. O peso médio de material ativo positivo das placas formadas foi determinado através de quatro placas, resultando no valor de $74,9 \pm 4,4$ g. Estas placas apresentaram variações de até 10,0 g nos valores absolutos de seus pesos. O cálculo teórico que verificaria o peso de material ativo positivo de uma placa após a formação, a partir do peso do material precursor apresentando diferentes composições, está apresentado a seguir:

- $65,7 \pm 4,5$ g de Material precursor (100 % PbO) $\rightarrow 70,4 \pm 4,8$ g de PbO_2
- $65,7 \pm 4,5$ g de Material precursor (100 % 3 BS) $\rightarrow 63,4 \pm 4,4$ g de PbO_2
- $65,7 \pm 4,5$ g de Material precursor (70 % PbO / 30 % 3 BS) $\rightarrow 68,3 \pm 4,7$ g de PbO_2

Pelos cálculos acima, é possível verificar apenas uma pequena variação no peso da placa depois de formada (lembrando que os valores médios foram obtidos de placas distintas). Considerando o cálculo que simula uma composição de 70 % PbO / 30 % 3 BS (p/p), nota-se que o peso máximo de PbO_2 que pode ser formado, considerando os desvios, é de 70,0 g. Enquanto que a peso médio obtido experimentalmente foi de $74,9 \pm 4,4$ g, portanto, apresenta um valor mínimo de 70,5 g (considerando os desvios). Esses dados indicam que existe muita variação no peso da placas, indicando falta de reprodutibilidade em sua fabricação.

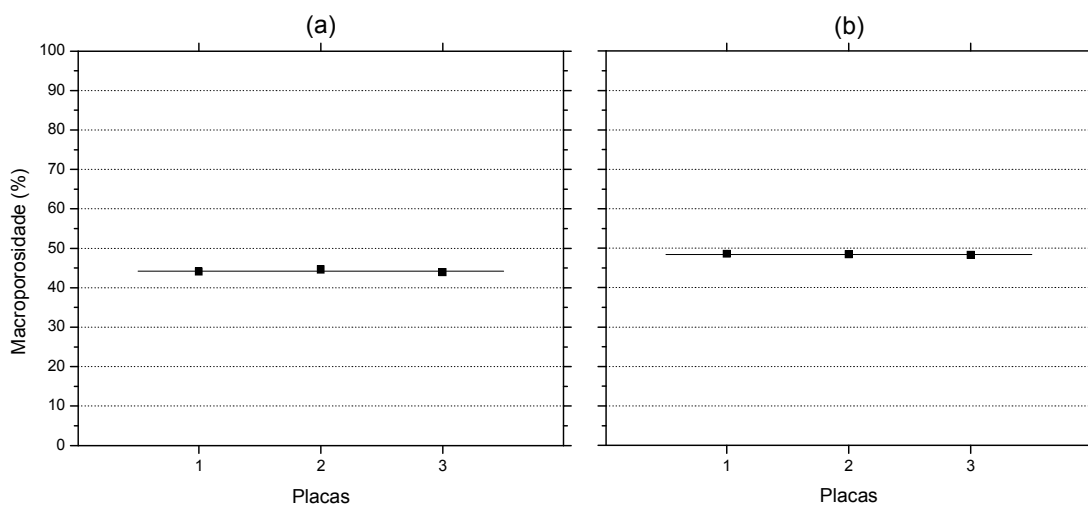


Figura 9: Macroporosidade de placas empastadas curadas não formadas de bateria de chumbo-ácido. a) lote 1; b) lote 3.

Na Figura 9 estão apresentados os resultados das medidas de macroporosidade realizadas em placas não formadas dos lotes 1 e 3. Os

valores de macroporosidade para os dois lotes apresentaram bastante reprodutibilidade, porém é possível perceber que houve uma pequena variação de valores entre os lotes. No lote 1 os valores ficaram em torno de 44 %, enquanto que no lote 3 os valores ficaram em torno de 48 %.

Conforme já comentado, as placas apresentam um aumento na macroporosidade após a formação. Isso pode ser observado na Figura 10, onde estão apresentados os valores de macroporosidade de placas formadas dos lotes 2 e 3.

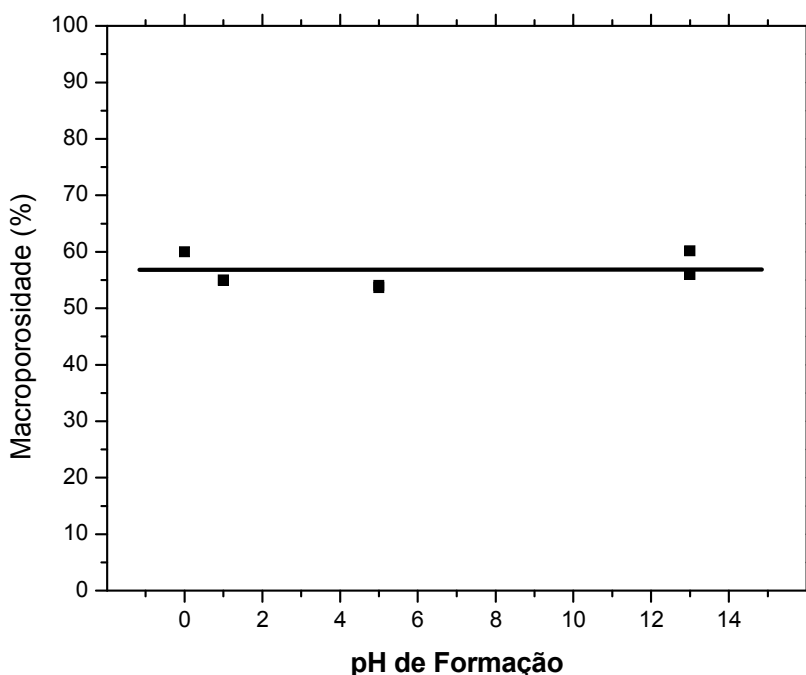


Figura 10: Macroporosidade de placas positivas empastadas formadas correspondentes aos lotes 2 e 3. Experimentos realizados por absorção de água sob vácuo. Valores em porcentagem.

Os resultados apresentados na Figura 10 mostram que, em todos os casos, as macroporosidades das placas formadas em distintos eletrólitos não sofreram variações. Desta forma, a variação na capacidade destas placas (ver item 4.5) não pode ser atribuída a variações em macroporosidade.

4.2 SOLUBILIDADE DO MATERIAL PRECURSOR

A solubilidade é um dado intrínseco de cada material e depende basicamente de parâmetros termodinâmicos e do meio onde este se encontra. A solubilidade de um sólido iônico pode ser modificada para maiores valores a medida que o tamanho de seus cristais sejam diminuídos [21]. Em uma situação prática a solubilidade de um dado composto pode ser determinada fora do equilíbrio, neste caso devem ser considerados os fatores cinéticos envolvidos durante a solubilização e o valor obtido deve ser menor em relação a uma situação no equilíbrio (isto quando não ocorre recristalização).

O objetivo deste experimento não foi realizar um estudo detalhado da solubilidade do material precursor, portanto, foi verificada apenas a quantidade de material precursor que pode ser solubilizada pelos eletrólitos durante a etapa de formação. Essa medida deve ser considerada apenas um indicativo do que realmente pode ocorrer durante a formação, isto é devido à complexidade destes processos que ocorrem em uma placa com uma estrutura altamente porosa. Conforme já mencionado, o material precursor é composto por uma mistura complexa de substâncias e cada um delas apresenta uma contribuição para a solubilidade total.

O PbO é instável em solução de ácido sulfúrico concentrado, e na sua presença é convertido a PbSO₄, que por sua vez tem solubilidade muito baixa em meios ácidos. Então, em uma formação realizada em um meio fortemente ácido a quantidade de material precursor dissolvida é muito pequena. Isto reflete uma situação prática das baterias de chumbo-ácido.

Em contrapartida, o PbO é solúvel em meio alcalino a quente, e pouco solúvel à temperatura ambiente. No material precursor de uma placa de bateria de chumbo-ácido, temos uma mistura complexa e não homogênea de compostos (1 BS, 3 BS, PbO, Pb e PbSO₄). Portanto é muito difícil prever teoricamente a solubilidade deste material precursor em meios alcalinos, isto

porque a sua composição e o tamanho das partículas dependem dos parâmetros utilizados em sua preparação.

Caso uma placa seja formada em um meio alcalino, o seu material precursor pode ser parcialmente dissolvido, refletindo diretamente em uma perda na quantidade de material ativo da placa após a formação. Essa perda deve ser levada em consideração porque, caso seja muito alta, pode significar em perda na capacidade da placa e também alteração de sua estrutura porosa.

A Figura 11 apresenta a solubilidade de placas empastadas em algumas das soluções utilizadas como eletrólitos nas formações das placas. A concentração do sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$) foi mantida constante em todas as soluções teste, apenas a concentração de hidróxido de sódio ($\text{NaOH}_{(\text{aq})}$) foi variada. Os experimentos quantificaram a perda de material precursor das placas durante um intervalo de tempo de 120 horas.

Comparando o tempo utilizado nos experimentos apresentados na Figura 11 (120 horas) com o tempo das formações do tipo normal (96 horas) (ver item 3.4), pode ser esperado que no primeiro caso ocorra maior solubilização do material precursor devido ao maior tempo (24 horas a mais). Isso é possível no caso da solução não ter atingido a concentração de saturação (fora do equilíbrio), portanto, um tempo maior de duração do experimento representaria em uma maior perda de material precursor.

Nesse experimento de solubilidade também foram utilizados 1500 mL de solução teste por placa, enquanto que na formação do tipo normal foi de aproximadamente 1800 mL (20 % maior). Analisando esse último parâmetro, espera-se que durante a formação a placa perca maior quantidade de material precursor, isto porque existe maior quantidade de eletrólito. Esta suposição é possível se desconsiderarmos fatores cinéticos e a concentração da solução alcance o ponto de saturação. Então, uma maior quantidade de solução resultaria em uma maior perda de material precursor.

O objetivo do experimento não foi estudar a cinética desses processos, porém, as questões apresentadas nos parágrafos anteriores permitem

interpretações conflitantes. Isto se deve ao fato de que não é possível afirmar qual das variáveis (tempo ou volume de solução) é mais significativa para a perda de massa do material precursor de uma placa empastada. Esse impasse pode ser resolvido ao analisar as reações que ocorrem durante a etapa de formação. Nesta etapa, ocorre a liberação de ácido no interior da placa como subproduto das reações de formação (ver Equações 13 e 14), entretanto os compostos do material precursor têm baixa solubilidade em meios ácidos, pois reagem para gerar, dentre outros, cristais de PbSO_4 . Então, durante uma formação em eletrólito alcalino, o material precursor é menos dissolvido se comparado ao experimento de solubilidade com um eletrólito equivalente, pois o pH no interior da placa é geralmente mais ácido do que no seio do eletrólito (devido a liberação de ácido).

Outra questão que sustenta a previsão de que a solubilidade do material precursor durante a formação é menor do que a registrada durante o experimento de solubilidade, é que o material precursor é convertido progressivamente em PbO_2 . Então, no início da formação teoricamente todo o material precursor está exposto ao eletrólito. Nesta situação a taxa de solubilização é máxima devido a grande área exposta ao eletrólito, no entanto, a medida que o material precursor é convertido a PbO_2 , essa área vai diminuindo e, conseqüentemente, a taxa de solubilização também diminui.

Novamente esse argumento é reforçado no experimento da Figura 11, pois este foi realizado sob agitação, diferentemente do que ocorreu durante a formação. Quando a solução fica sem agitação pode ocorrer uma saturação de íons dentro dos poros, tanto em regiões internas e externas da placa, o que desfavorece cineticamente a solubilização do material precursor. Com altas concentrações de íons próximas à superfície da placa pode ocorrer recristalização dos cristais do material precursor. A recristalização produz cristais maiores do que os originais, e estes necessitam longos tempos para serem solubilizados [21,22].

Então, nota-se que as reações de formação prejudicam a solubilização do material precursor, portanto pode-se concluir que este experimento apresenta uma previsão superdimensionada da perda de massa do material

precursor em soluções alcalinas durante a etapa de formação. Assim, os valores de solubilidades obtidos neste experimento podem ser considerados, com certa segurança, como as porcentagens máximas de perda de massa de uma placa durante as formações do tipo normal.

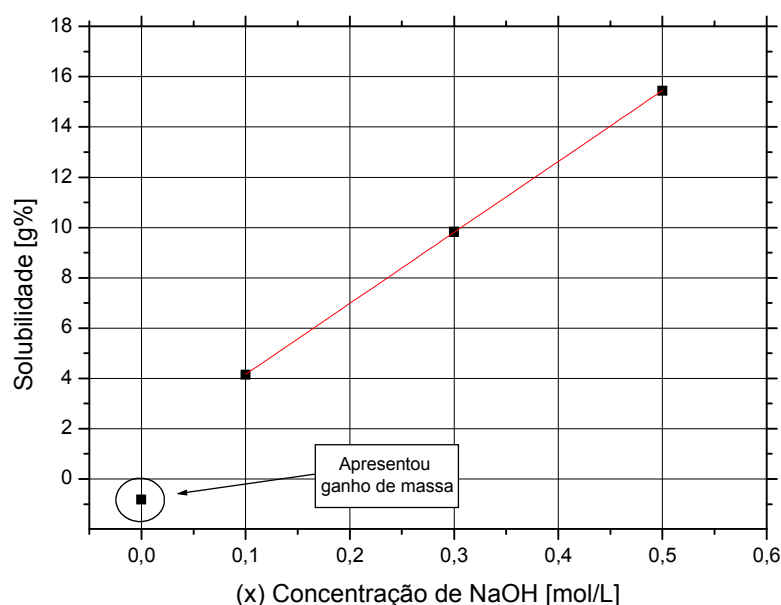


Figura 11: Solubilidade do material precursor de placas empastadas, curadas e não formadas. Soluções teste: a concentração de Na_2SO_4 1M mantida constante e diferentes concentrações de NaOH (x). Volume de solução: 1,5 L. Temperatura: $22 \pm 2,5$ °C. Tempo de cada experimento: 120 horas. Experimento realizado sob agitação.

A análise da Figura 11 mostra que a solubilidade apresentou um comportamento linear em relação à quantidade de OH^- presente na solução teste. Na solução de Na_2SO_4 1 M (sem adição de OH^-) a placa apresentou um pequeno ganho de massa. Esse ganho de massa pode indicar uma pequena sulfatação do material precursor, entretanto muito menor do que na presença de ácido sulfúrico. É importante ressaltar que soluções contendo concentração de OH^- próximas de zero não apresentaram um comportamento linear. A regressão linear dos três pontos na região linear (excluindo o ponto com concentração zero de NaOH) apresenta um coeficiente linear igual a 1,34.

Nos experimentos de formação que utilizaram eletrólitos alcalinos do tipo **(d)** (Na_2SO_4 1 M + NaOH 0,1 M) e **(e)** (Na_2SO_4 1 M + NaOH 0,5 M) a perda de massa do material precursor apresentou 4,2 % e 15,5 %, respectivamente. Ao extrapolar a reta da Figura 11 observa-se uma perda de massa de 42 % para um placa e eletrólito do tipo **(f)**, indicando que nesse eletrólito poderão ocorrer significativas modificações na estrutura porosa da placa. Entretanto, não é correto extrapolar essa reta porque as atividades dos íons não aumentam proporcionalmente com a concentração dos íons em solução, principalmente em situações onde a concentração é muito alta. Isto significa que o efeito que a solução tem sobre o material precursor em uma situação diluída, não pode ser correlacionado proporcionalmente com uma solução concentrada apenas avaliando a concentração dos íons, neste caso é preciso levar em conta suas atividades. Então a perda de massa de 42 % para as placas mergulhadas em eletrólitos do tipo **(f)** não é um valor confiável para prever as transformações em sua estrutura. Provavelmente a perda de massa neste caso é muito menor do que o valor obtido devido à menor atividade dos íons do eletrólito.

4.3 FORMAÇÃO DE PLACAS POSITIVAS

4.3.1 Formação Galvanostática em H_2SO_4 1 M

A Figura 12 apresenta uma curva típica de formação em modo galvanostático de uma placa positiva empastada de bateria de chumbo-ácido, nela estão identificadas suas regiões características. Nos primeiros instantes da formação temos pouca área reacional, pois apenas a superfície da grade está disponível, visto que os componentes do material precursor não são condutores eletrônicos (1 BS, 3 BS, PbO e PbSO_4). Neste caso, as reações de formação só podem ser iniciadas na superfície da grade. Primeiramente ocorrerá a nucleação de PbO_2 (desconsiderando o mecanismo de conversão de $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{PbO}_2$) sobre a superfície da grade, este processo de nucleação

necessita de uma grande quantidade de energia, o que leva ao aparecimento do pico de potencial anódico visto na região 1 da Figura 12. Com o aumento do tamanho dos núcleos e com a diminuição dos novos processos de nucleação sobre a superfície da grade (que se encontra parcialmente coberta de PbO_2) ocorre uma rápida diminuição no potencial, esta pode ser observada também na região 1.

À medida que a reação de formação prossegue, há um aumento progressivo de PbO_2 na placa (ver Equações 13 e 14). Com o aumento da quantidade de PbO_2 , a área reacional total da placa também aumenta, que por sua vez resulta em uma diminuição proporcional na densidade de corrente (pois a formação é realizada com corrente constante). A diminuição da densidade de corrente na superfície reacional resulta na diminuição progressiva do sobrepotencial e, conseqüentemente, o potencial (total) medido na placa positiva (região 2).

Para entender o comportamento do potencial na região 3 é preciso levar em conta dois processos que ocorrem paralelamente: a sulfatação química e o aumento da área reacional.

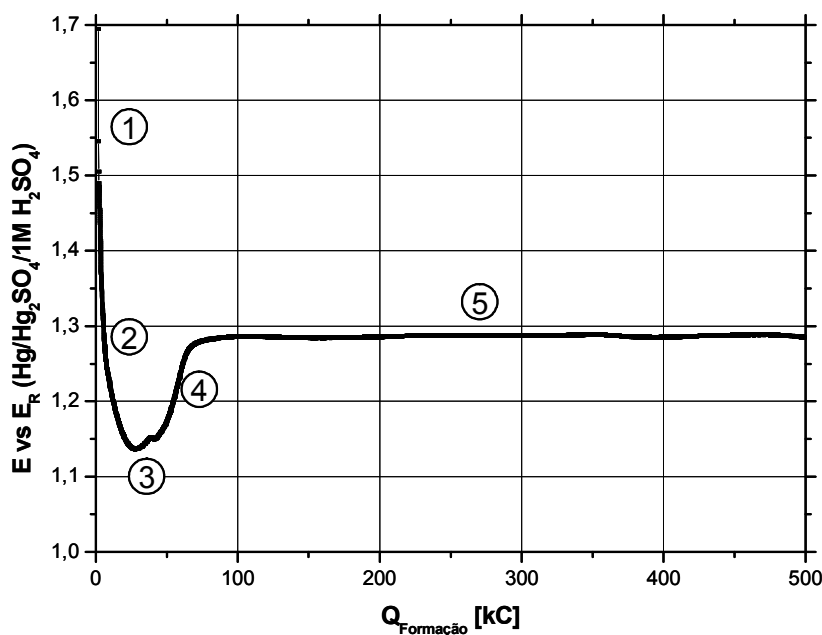


Figura 12: Curva típica da formação de uma placa precursora positiva em H_2SO_4 1 M, com suas respectivas regiões características. Formação tipo **normal**.

Durante a formação, os sulfatos básicos que compõem o material precursor reagem prontamente com o ácido sulfúrico que penetra no interior da placa (sulfatação química). Enquanto restar uma quantidade significativa de cristais de sulfatos básicos, no interior da placa chega apenas água ou ácido muito diluído. Nesse momento o pH no interior da placa deve estar em torno de 9-10 devido às reações dos sulfatos básicos com a água (ver item 2.3.1.5). Inicialmente o ácido sulfúrico liberado pelas reações de formação não são suficientes para mudar este quadro. Depois de certo tempo o pH no interior da placa começa a diminuir e isso pode ser atribuído aos seguintes fatores: à constante penetração do ácido proveniente do seio do eletrólito; à diminuição das quantidades dos sulfatos básicos (formação de uma camada de PbSO_4); liberação de ácido sulfúrico durante a formação.

De acordo com o diagrama de Pourbaix, o potencial de equilíbrio para a interfase PbO/Pb em água aumenta quando o pH da solução diminui, isso está indicado com um círculo na Figura 13 [43]. À medida que a reação de sulfatação química avança da superfície externa da placa em direção ao seu interior, o pH começa a ficar mais ácido, pois muitos dos sulfatos básicos já reagiram e o ácido sulfúrico consegue difundir antes de reagir. A diminuição do pH resulta no aumento do potencial medido na placa. Isto pode ser interpretado pelas equações termodinâmicas de equilíbrio dessas fases onde o potencial depende da atividade dos íons Pb^{2+} e pode ser visto resumidamente no diagrama de Pourbaix (ver Figura 13). Entretanto este último não leva em conta os íons SO_4^{2-} .

O diagrama de Pourbaix que representa melhor a realidade das condições de uma bateria pode ser visto na Figura 14, este sistema representa o equilíbrio de $\text{Pb} / \text{H}_2\text{SO}_4$. Novamente podemos observar que o potencial de equilíbrio aumenta a medida que o pH diminui. Porém, neste caso as equações termodinâmicas levam em consideração as concentrações dos íons SO_4^{2-} , HSO_4^- e Pb^{2+} . Deve-se salientar que estes diagramas representam as reações em equilíbrio, diferentemente do que ocorre na prática. O diagrama de Pourbaix foi usado apenas qualitativamente para interpretar as mudanças no potencial da placa durante a etapa de formação.

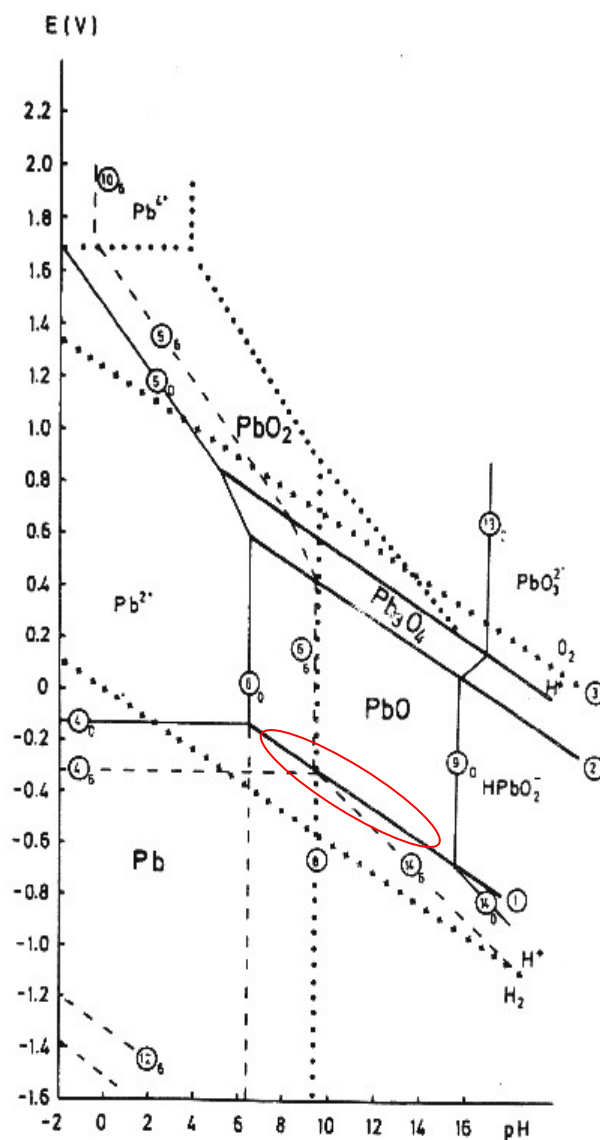


Figura 13: Diagrama de Pourbaix para o sistema Pb/H₂O.

Então, na região 3 da Figura 12 dois processos influenciam no potencial. O primeiro é o aumento de acidez devido a sulfatação química, isto resulta em um aumento no potencial. Enquanto que no segundo, ocorre um aumento da área reacional devido a geração de PbO₂, isto provoca uma diminuição no potencial da placa, este processo é o mesmo da região 2. Na região 3 esses dois processos ocorrem simultaneamente, quando o potencial permanece praticamente constante é porque, provavelmente, estes dois processos se equiparam neste momento.

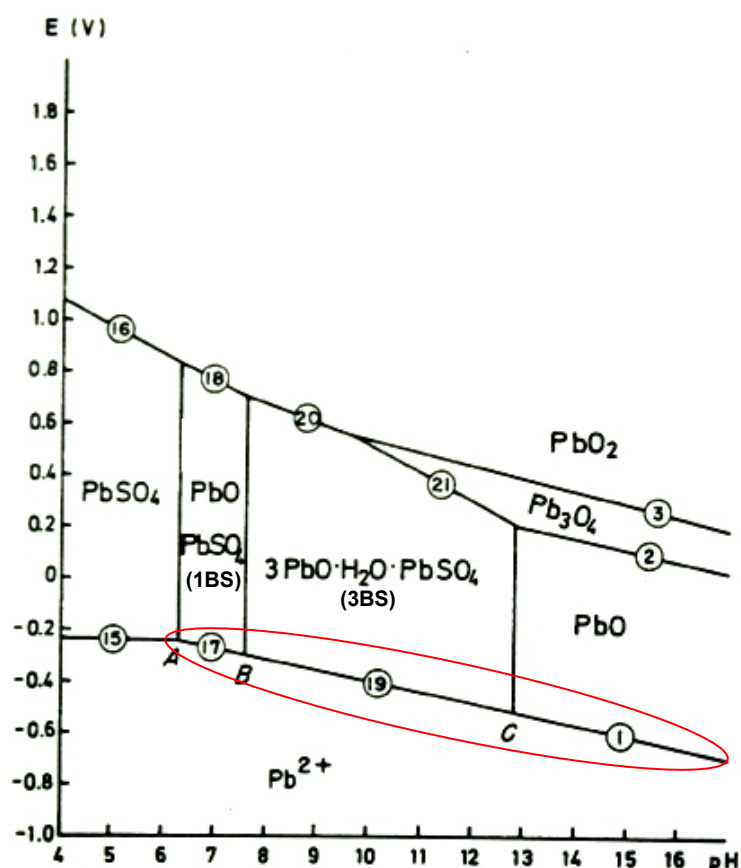


Figura 14: Diagrama de Pourbaix para o sistema Pb / H₂SO₄.

Quando o processo responsável pelo aumento de área reacional não resulta em uma diminuição significativa no potencial e o processo de aumento de acidez na placa é fortemente favorecido, o potencial total da placa começa a aumentar. Nesse momento, o potencial total da placa seria deslocado para valores mais positivos (anódico), indicando que os sulfatos básicos existentes não conseguem manter o pH alcalino no interior da placa (região 4). Esse processo avança até que todos, ou quase todos, os sulfatos básicos tenham sido convertidos a PbO₂ (reação eletroquímica) ou a PbSO₄ (sulfatação química).

Quando não há mais sulfatos básicos ou PbO na placa, apenas o PbSO₄ estará sendo convertido eletroquimicamente a PbO₂. Nesse momento, o pH no interior da placa é ácido. O patamar da região 5 corresponde às reações de

formação de PbO_2 , a partir de PbSO_4 , e de evolução de oxigênio na superfície do PbO_2 formado.

O final da formação não é facilmente identificado através do potencial devido à reação de evolução de oxigênio. O método de determinar o final da formação é fruto da experiência e por segurança utiliza-se geralmente um fator de formação maior que três para garantir plena formação da placa.

4.3.2 Formação Pulsada em Na_2SO_4 1 M

A Figura 15 apresenta a evolução do potencial durante a formação do tipo pulsada em eletrólito Na_2SO_4 1 M de uma placa empastada curada de bateria de chumbo-ácido. Essa formação é diferenciada da normal devido à passagem de corrente elétrica entre as placas. Na formação do tipo normal foi utilizada uma corrente galvanostática de $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante todo o período de formação. Na formação do tipo pulsada, a corrente também era galvanostática e o valor foi mantido em $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, porém, foram intercalados períodos sem a passagem de corrente. Como descrito no método experimental, o período com a passagem de corrente apresentava 3 minutos de duração e foi denominado “*on time*”, e o período sem passagem de corrente apresentava 2 minutos de duração e foi denominado “*off time*”. Esse algoritmo de carga pulsada resultou num fator de formação igual a 6,3 (ver item 3.4), portanto menor do que em formações do tipo normal ($F_{\text{form}} = 6,8$). Isto não precisa ser encarado como uma problema, já que as formações do tipo pulsada apresentam melhor eficiência em relação as anteriores [35, 36] e o valor utilizado nos dois casos, está bem acima da carga teórica necessária para converter todo o material precursor em PbO_2 .

Os períodos sem a passagem de corrente na carga pulsada têm o objetivo de controlar melhor o pH no interior das placas, pois permitem que os íons difundam para o exterior da placa.

Um papel importante que deve ser ressaltado na formação pulsada é o do período de “*off time*”. Como o subproduto da reação de formação do PbO_2 é o ácido sulfúrico (ver Equações 13 e 14), deve ocorrer uma acidificação do interior da placa, e muito provavelmente, em regiões próximas à camada de reação (ver item 2.3.3). Quando não ocorre a passagem de corrente, as reações eletroquímicas de formação são cessadas e não ocorre mais a liberação de ácido. Nesse período, o ácido gerado no período denominado “*on time*” difunde para o exterior da placa, assim como os íons do seio do eletrólito têm tempo para difundir para o interior da placa. Esse equilíbrio de cargas procura manter o pH em todas as regiões da placa constante. O excesso de eletrólito utilizado em todas as formações desta dissertação tem o objetivo de garantir esse equilíbrio.

A formação apresentada na Figura 15 utilizou contra-eletrodos já formados, ou seja, placas negativas contendo basicamente chumbo metálico. O objetivo foi eliminar a liberação de íons dos contra-eletrodos durante a etapa de formação, os quais poderiam afetar o pH do eletrólito. A evolução do potencial foi medida entre placas e não foi utilizado um eletrodo de referência. Isto pode dificultar a análise dos processos que ocorrem na placa positiva, já que este potencial é a soma dos potenciais individuais de cada eletrodo (positivo e negativo). Porém, neste caso os contra-eletrodos já estavam formados e, portanto, a única reação que pode ocorrer é a evolução de hidrogênio. E como a formação foi realizada em modo galvanostático (no período “*on time*”), a taxa de reação sobre esses eletrodos foi sempre a mesma, portanto o potencial medido dos contra-eletrodos deve permanecer constante (potencial de equilíbrio + sobrepotencial para a corrente constante aplicada). Então, caso o pH e a concentração do eletrólito no seio da solução não varie durante a formação (para isto foi utilizado um excesso de eletrólito) os contra-eletrodos podem ser considerados como pseudo-referências.

O motivo para a Figura 15 apresentar uma área sombreada no lugar de uma curva simples se deve ao fato de que a formação pulsada é composta por muitos ciclos com a passagem de corrente e sem a passagem de corrente, os quais levam a uma curva de potencial contra o tempo como a apresentada em

detalhe na região inferior direita desta mesma figura. Quando muitos destes ciclos de “on time” e “off time” se juntam em uma formação que se estendeu até 114 horas, o gráfico fica com a forma apresentada na Figura 15. O comportamento do potencial no período “off time” pode ser observado na parte inferior da região sombreada, e o comportamento do potencial no período “on time” pela região superior da região sombreada.

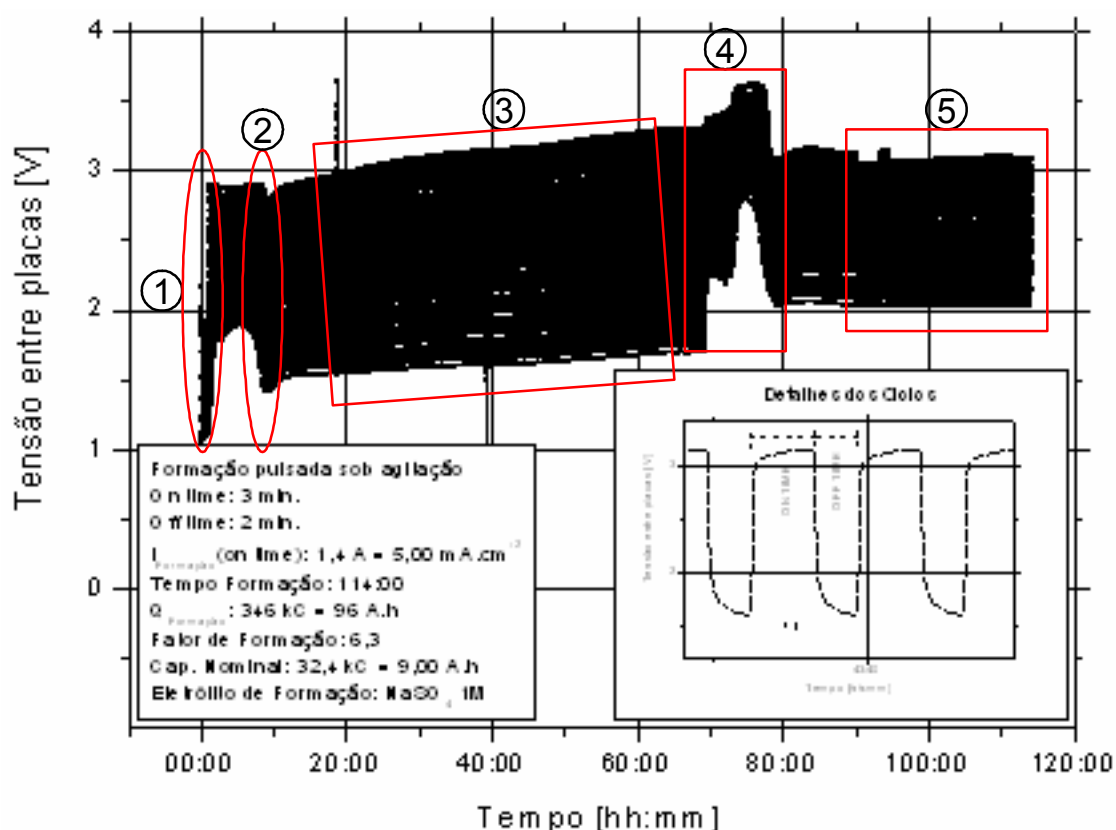


Figura 15: Formação de uma placa precursora positiva em Na_2SO_4 1 M e suas respectivas regiões com processos característicos. Formação tipo pulsada.

Para explicar a evolução dos potenciais das placas durante a formação, (similares as dada para a Figura 12) o voltamograma da Figura 15 foi dividido em regiões para facilitar a compreensão dos processos. Seguem as explicações:

REGIÃO 1

Principais reações responsáveis pelas mudanças no potencial das placas:

- Placa positiva: Nucleação de PbO_2 sobre a superfície da grade e início das reações eletroquímicas (equivalente a região 1 da Figura 12).
- Placas negativas: Início e fim do processo de carga dos eletrodos já formados e evolução de hidrogênio.

Durante a primeira hora de formação o potencial no período de “*on time*” apresenta uma diminuição do potencial, que foi associada à diminuição da nucleação do PbO_2 sobre a superfície da grade, como explicado para a região 1 da Figura 12. A diminuição do potencial da placa positiva é mais intensa do que o aumento do potencial dos eletrodos negativos relativo ao processo de carga.

Nesse mesmo intervalo, é possível perceber que o potencial mínimo, correspondente ao período de “*off time*”, permanece quase constante devido a reação de carga $\text{PbO} \rightarrow \text{Pb}$ dos contra-eletrodos não terem sido finalizadas. O PbO presente na placa é fruto da oxidação do Pb da placa em presença de oxigênio, e provavelmente apenas sua superfície foi oxidada. O potencial da placa positiva também varia muito pouco no período “*off time*”.

Logo após a primeira hora de formação, o processo de carga da superfície dos contra-eletrodos deve ter sido finalizado, restando apenas a reação de evolução de hidrogênio para ocorrer nesses eletrodos. Quando inicia a evolução de gás sobre os contra-eletrodos negativos ocorre um grande aumento nos potenciais desses eletrodos. Isso fica evidente ao observar que a diferença entre os potenciais dos períodos de “*on time*” e “*off time*” ficam maiores depois da primeira hora de formação. A partir desse ponto, os

potenciais dos contra-eletrodos devem permanecer constantes (pseudo-referência), conforme já explicado. No período entre 2 a 4 horas de formação ainda nota-se que há uma pequena diminuição do potencial “*on time*”. Isto pode estar relacionado ao aumento de área do eletrodo positivo, equivalente a região 2 da Figura 12.

REGIÃO 2:

A partir da 5ª hora de formação o processo de carga dos contra-eletrodos foi considerado finalizado. O potencial equivalente aos contra-eletrodos foi considerado constante (pseudo-referência) nos períodos de “*on time*” e “*off time*”. Portanto, qualquer variação no potencial medido foi atribuída aos processos que ocorrem apenas na placa positiva.

Entre 6 - 12 horas de formação, os potenciais máximos e mínimos (referentes aos períodos de “*on time*” e “*off time*”) sofrem uma rápida diminuição, seguida de um rápido aumento. Essa rápida diminuição do potencial não é descrita na literatura, mas poderia estar relacionada a uma súbita mudança do pH na zona de reação. Como as reações eletroquímicas de formação são iniciadas na grade e evoluem em direção ao seio do material precursor, pode ser que neste momento (após 6 horas) a zona de reação tenha chegado à superfície da placa. Como o material ativo apresenta uma macroporosidade maior do que o material precursor pode-se imaginar que quando a zona de reação chega à superfície da placa, ela abre caminho para que os processos difusionais aconteçam mais rapidamente. Assim, quando a zona de reação chega a superfície da placa o “excesso” de ácido (liberado pela camada de reação) pode difundir mais facilmente para a região externa da placa e também permite que o $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ do seio do eletrólito difunda mais facilmente para o interior da placa. Este processo seria acompanhado por um repentino aumento do pH, que segundo o diagrama de Pourbaix (ver Figuras 13 e 14), leva a uma diminuição do potencial de equilíbrio. Isso explicaria a

repentina queda dos potenciais máximos e mínimos medidos entre as placas nesse momento (correspondentes ao “*on time*” e “*off time*”).

REGIÃO 3

Entre 12 e 70 horas, aparentemente continuam ocorrendo as reações do primeiro estágio de formação (ver item 2.3.4), ou seja, sulfatação química e oxidação eletroquímica do material precursor. À medida que os sulfatos básicos vão sendo oxidados eletroquimicamente a PbO_2 , ocorre liberação de ácido no interior dos poros. O ácido liberado da camada de reação de formação acaba sulfatando os sulfatos básicos que estão nas proximidades. O aumento de acidez e a diminuição da quantidade dos sulfatos básicos (principalmente o PbO) resultam no aumento gradativo do potencial da placa positiva, o qual pode ser observado entre 12 e 70 horas de formação.

REGIÃO 4

O aumento do potencial “*on time*” e “*off time*” após 70 horas de formação poderia estar associado ao segundo estágio de formação [37], referente a transformação de $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$ (ver item 2.3.4). O sulfato de chumbo remanescente foi gerado através dos processos de sulfatação química do material precursor pelo próprio eletrólito e pelo ácido gerado na camada de reação.

A reação do segundo estágio de formação consome água e libera ácido sulfúrico como subproduto da reação, isso gera uma rápida acidificação dos poros. A diminuição do pH no interior da placa ocorre porque nesse momento restam apenas pequenas quantidades de material precursor na placa, e portanto não são suficiente para manter o pH básico. No diagrama de Pourbaix

(ver Figura 14) um aumento na acidez representa um aumento no potencial de equilíbrio. O aumento do potencial neste momento é muito parecido com a carga de uma placa positiva descarregada, que supostamente apresentaria a mesma composição (PbO_2 e PbSO_4). Após o aumento dos potenciais máximos e mínimos, há uma diminuição dos mesmos até atingir patamares que se estendem até o final da formação sem grandes variações. A diminuição destes potenciais deve ocorrer quando o ácido, que foi gerado momentaneamente, difunde para o exterior da placa tornando o pH no interior dos poros igual ao pH do seio do eletrólito (pH menos ácido).

REGIÃO 5

Na região 5 pode-se verificar que tanto o potencial “*ontime*” como o “*offtime*” permanecem constantes. Isto indica que não estão ocorrendo transformações no material precursor. Nesta região espera-se que esteja ocorrendo apenas a decomposição da água em ambos os eletrodos: evolução de oxigênio no positivo e hidrogênio no negativo. A partir desse ponto a formação está praticamente completa, não ocorrendo grandes variações no potencial medido.

4.4 CURVAS DE DESCARGAS DE PLACAS POSITIVAS

Na Figura 16 é apresentada uma curva de descarga característica em condições galvanostáticas de uma placa positiva. Esta curva possui a forma típica para o caso onde uma placa positiva é descarregada com corrente constante através da comutação instantânea da corrente anódica para catódica. A queda inicial do potencial (região 1) é associada ao sobrepotencial catódico necessário para que ocorra a reação de descarga. O pico de potencial

observado, denominado “*coup de fouet*” (região 2), ocorre quando a superfície do PbO_2 é nucleada com PbO através de uma reação de estado sólido. Esta reação resulta na formação de um filme de PbO hidratado sob a ação do campo elétrico atuante nesta região. Quando o campo elétrico não é capaz de manter o filme ocorre uma reação química entre o $\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{film.})}$ e o $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ para formar um filme disrrupto de PbSO_4 [44]. A seguir, com o aumento do tamanho dos núcleos, a densidade de corrente diminui e o potencial se torna mais positivo (aumento do potencial após o “*coup de fouet*”).

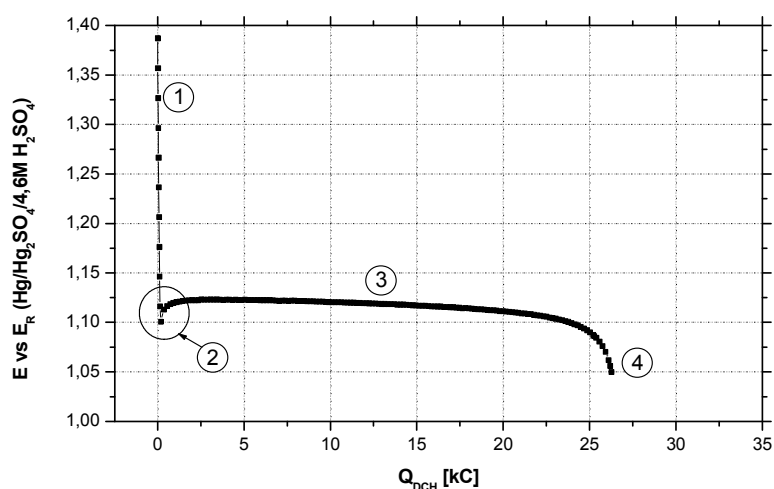


Figura 16: Curva de descarga galvanostática típica de uma placa positiva empastada formada em H_2SO_4 1 M e suas, com suas respectivas regiões características.

Após o “*coup de fouet*” se estende um patamar regular, onde o potencial diminui lentamente de forma monótona com o passar do tempo (região 3). Este patamar está associado ao avanço da zona de reação de descarga [45]. Finalmente, após o patamar de descarga vem uma queda brusca de potencial (região 4), esta determina o final da reação de descarga (1,05 V vs Hg / HgSO₄ / H₂SO₄ 4,6 M) devido à passivação do eletrodo com um filme disrrupto de PbSO_4 (produto da descarga). Essa passivação aumenta a resistência interna do sistema e o resultado é a queda abrupta no potencial observada na região 4 da Figura 16.

4.5 MEDIDA DE CAPACIDADE

A área eletroquimicamente ativa disponível da placa empastada de uma bateria de chumbo-ácido (ou de qualquer outra bateria) reflete diretamente em sua capacidade. Pode-se tentar antever a capacidade do material ativo através de suas características, como, por exemplo, área superficial, macroporosidade, tamanho médio de poros, etc. Entretanto, nenhuma das características anteriormente mencionadas refletem com segurança o valor absoluto da capacidade de uma placa. Por esse motivo as medidas diretas de capacidade são cruciais para comparar placas que foram formadas em distintos eletrólitos.

A etapa pós-formação denominada “estabilização das placas” serve para garantir uma plena formação das mesmas e também manter reprodutibilidade das medidas de capacidade. Esta etapa converte regiões que não foram formadas durante a etapa de formação em material ativo e também permite que a estrutura morfológica do material ativo sofra as modificações necessárias devido à presença do novo eletrólito.

A estabilização foi interrompida quando os potenciais registrados durante três ciclos sucessivos de carga e descarga mantinham-se constantes. A Figura 17 mostra os três últimos ciclos de estabilização, de um total de onze, de uma placa positiva de bateria de chumbo-ácido formada em eletrólito H_2SO_4 1 M.

As medidas de capacidade de todas as placas foram padronizadas para que a comparação entre elas fosse objetiva, conforme descrito no item 3.5. Nas descargas foram utilizadas correntes iguais para todas as placas e logo em seguida elas foram recarregadas com um fator de carga maior que 1,4, sendo que em muitos casos foi utilizado um fator de carga próximo a 2,0 para garantir que elas estivessem completamente carregadas.

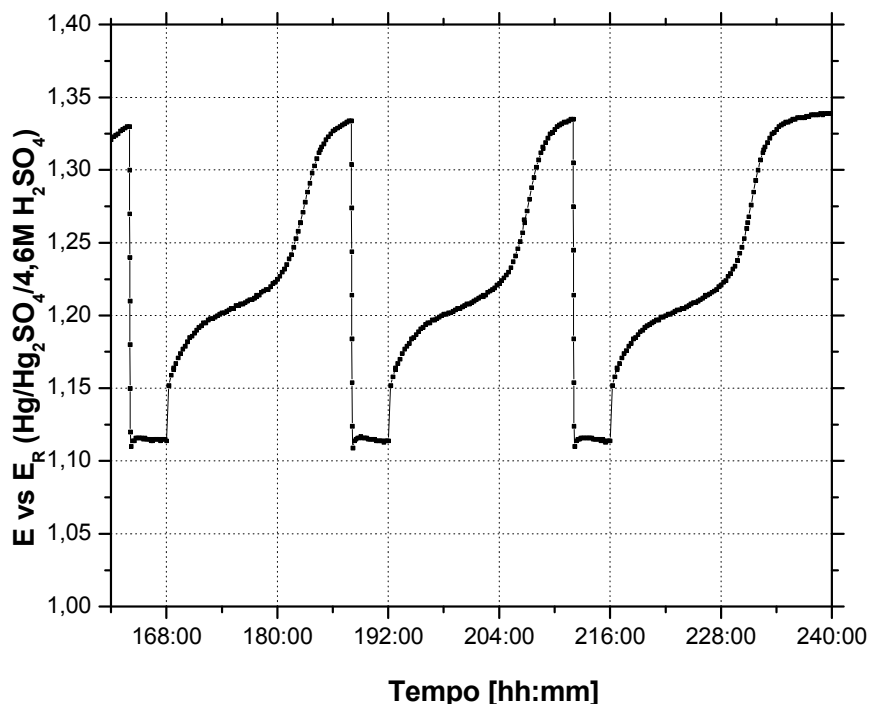


Figura 17: Três últimos ciclos de estabilização de um total de onze. Eletrólito: H_2SO_4 4,6 M. Descarga: $I_{\text{DCH}} = 0,45 \text{ A}$ ($1,61 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); Tempo: 4 horas. Carga: $I_{\text{CH}} = 0,112 \text{ A}$ ($0,40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); Tempo: 20 horas. Fator de CH = 1,24. Eletrólito de formação: (a) H_2SO_4 1 M.

As placas utilizadas nas medidas apresentadas nas Figuras 18 e 19 são do LOTE 1 e foram submetidas à formação do tipo NORMAL (ver item 3.4). Para determinar a quantidade de PbO_2 presente nas placas foi realizado um cálculo teórico a partir do peso médio de material precursor das placas do LOTE 1. Estas placas apresentaram uma massa média de $89,0 \pm 4,8 \text{ g}$ de PbO_2 , sendo que o desvio padrão foi utilizado como medida de dispersão estatística (ver item 3.1).

As capacidades das placas apresentadas nas Figuras 18 e 19 foram expressas em $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, ou seja, pela razão do valor absoluto das capacidades reais (em $\text{mA}\cdot\text{h}$) pelo peso médio de material ativo positivo (g) das placas do LOTE 1.

Antes dos testes de capacidade C_{30} apresentados na Figura 18, as placas foram submetidas a 12 ciclos de estabilização e mais 5 descargas C_{20} .

As capacidades obtidas pelas placas (a), (c) e (d) foram de aproximadamente 80 mA.h.g^{-1} , 61 mA.h.g^{-1} e 52 mA.h.g^{-1} , respectivamente. A placa (a) foi formada em um eletrólito ácido (H_2SO_4 1 M), a placa (c) em eletrólito neutro (Na_2SO_4 1 M) e a placa (d) em eletrólito alcalino (Na_2SO_4 1 M + NaOH 0,1 M). Nota-se que as placas apresentaram uma queda na capacidade quando são formadas em eletrólitos alcalinos.

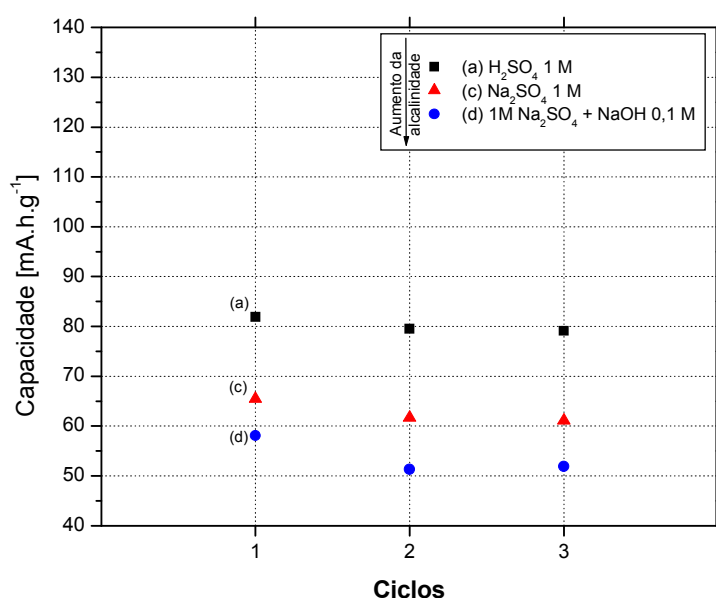


Figura 18: Últimas descargas de placas positivas empastadas formadas em: **a)** H_2SO_4 1 M; **(c)** Na_2SO_4 1 M; **(d)** Na_2SO_4 1 M + NaOH 0,1 M. Formação sem *SOAK/NG*. **Eletrólito de ciclagem:** H_2SO_4 4,6 M. $I_{\text{DCH}} = I_{\text{C30}} = 0,3 \text{ A}$. ($1,07 \text{ mA.cm}^{-2}$). Limite da DCH: 1,05 V vs (Hg / HgSO_4 / H_2SO_4 4,6 M). Peso médio do MAP obtido através do peso médio de MP. Placas do LOTE 1.

A Figura 19 apresenta a capacidade de placas formadas em eletrólitos mais alcalinos que os utilizados na Figura 18, com exceção do experimento da placa (d), pois este foi uma repetição de um eletrólito já utilizado. O objetivo deste experimento foi verificar até que ponto a alcalinidade do eletrólito pode reduzir a capacidade de uma placa. Isto demonstraria que, a partir desse ponto, um acréscimo na alcalinidade do eletrólito não consegue mais influenciar na capacidade do material ativo formado.

Nota-se que as placas (d) das Figuras 18 e 19, as quais foram formadas no mesmo eletrólito, apresentam valores de capacidade muito próximos. Entretanto a placa (e), formada em um eletrólito cinco vezes mais alcalino (concentração de NaOH 0,5 M) do que nas placas (d), apresentou uma capacidade ligeiramente inferior. Este último fato indica que o limite onde à alcalinidade do eletrólito não é mais capaz de diminuir a capacidade do material ativo positivo está muito próximo. Isso fica mais evidente ao observar que a variação de capacidade entre as placas (a) e (c) da Figura 18 é muito maior em relação à variação entre as placas (d) e (e) da Figura 19. O fato anterior indicaria que o aumento na concentração de NaOH no eletrólito de formação, a partir deste ponto, tem pouca influência na capacidade do material ativo positivo das placas.

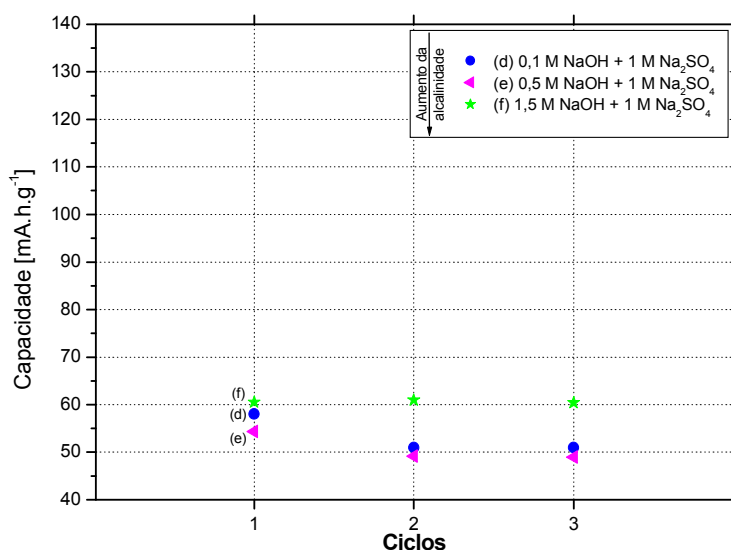


Figura 19: Últimas descargas de placas positivas empastadas formadas em: **(d)** NaOH 0,1 M + Na₂SO₄ 1 M; **(e)** NaOH 0,5 M + Na₂SO₄ 1 M; **(f)** NaOH 1,5 M + Na₂SO₄ 1 M. Formação sem SOAKING. **Eletrólito de ciclagem:** H₂SO₄ 4,6 M. $I_{DCH} = I_{C30} = 0,3$ A. (1,07 mA.cm⁻²). Limite da DCH: 1,05 V vs (Hg / HgSO₄ / H₂SO₄ 4,6 M). Peso médio do MAP obtido através do peso médio de MP. Placas do LOTE 1.

Entretanto, a placa (g) da Figura 19 foi formada em um eletrólito muito alcalino e, ainda assim, apresentou um valor de capacidade acima das placas (d) e (e). Essa placa apresentou um comportamento não esperado, a capacidade dessa placa deveria estar próxima das obtidas pelas placas (d) e (e). Uma explicação para este fato é que o eletrólito utilizado na formação da placa (f) da Figura 19 (NaOH 1,5 M + Na₂SO₄ 1 M), apresenta uma concentração muito alta de NaOH ao ponto de poder promover uma precipitação de cristais de Na₂SO₄ nos poros da placa. A solubilidade do Na₂SO_{4(s)} é drasticamente diminuída por efeito de íon comum (Na⁺) nesse eletrólito. Nos poros da placa também ocorre liberação de íons SO₄²⁻ (ver equação 13), diminuindo ainda mais a solubilidade do Na₂SO_{4(s)}. Portanto, nesta concentração podem ocorrer muitos fenômenos no interior dos poros da placa que não são bem controlados.

Apesar dos detalhes discutidos sugerirem um comportamento anômalo desta placa (f), ela apresentou uma capacidade menor do que uma placa formada em eletrólito ácido. Isto reforça que a alcalinidade do eletrólito de formação causa uma diminuição na área eletroquimicamente ativa do material ativo positivo.

A Figura 20 reúne a média das capacidades das placas apresentadas nas figuras 18 e 19. Estes dados de capacidade das placas estão apresentados contra o pH formal dos eletrólitos de formação. O pH formal é calculado a partir da concentração (e não atividade) dos íons OH⁻ no eletrólito devido à adição de NaOH, foi desconsiderada a influência do CO₂ da atmosfera (CO₂ + H₂O ⇌ H₂CO₃) e a presença do Na₂SO_{4(aq)}. A placa relativa ao pH 13 corresponde à média da capacidade obtida pelas placas (d). A placa (f) da Figura 19 não foi considerada por apresentar um valor acima do esperado, conforme discutido anteriormente.

A curva apresentada no gráfico da Figura 20 indica que a área eletroquimicamente ativa do material ativo positivo das placas varia com o pH do eletrólito de formação. Nessas placas a capacidade do material ativo positivo tem comportamento inverso ao valor de pH do eletrólito de formação, ou seja, quanto maior for o pH menor é a capacidade medida. Nesta figura

ficou evidenciada a influência do eletrólito de formação na capacidade das placas positivas após a etapa de formação.

A capacidade obtida pela placa (a), formada em H_2SO_4 , apresentou um valor inferior aos publicados na literatura. Esta placa apresentou aproximadamente 80 mA.h.g^{-1} , enquanto que placas formadas tradicionalmente em $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ geralmente apresentam capacidades acima de 100 mA.h.g^{-1} . Para verificar estas inconsistências nos dados, foi decidido refazer algumas destas medidas com um lote diferente, fornecido pela indústria de baterias de chumbo-ácido.

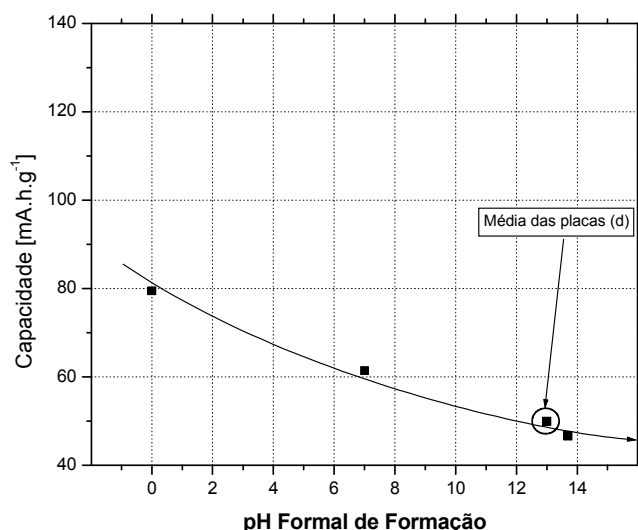


Figura 20: Gráfico de pH do eletrólito de formação versus capacidade das placas. Dados referentes às Figuras 18 e 19. A capacidade correspondente ao pH 13 é a média obtida pelas placas (d). Placas do LOTE 1.

As placas correspondentes a Figura 21 são de um segundo lote (ver item 3.1). As medidas das placas (a) e (c) foram repetidas para verificar se o lote estava influenciando no valor de capacidade das placas. A placa (a) apresentou um valor de capacidade em torno de 124 mA.h.g^{-1} , ou seja, 55 % maior do que o obtido pela placa (a) da Figura 18, confirmando o baixo valor obtido por esta última. A placa (a) do LOTE 2 apresentou um valor bem

próximo aos obtidos na literatura, indicando que a placa (a) do LOTE 1 apresentava algum problema. Nas indústrias de bateria de chumbo-ácido geralmente é muito difícil obter reprodutibilidade em alguns processos de fabricação, o que poderia explicar os problemas destas placas.

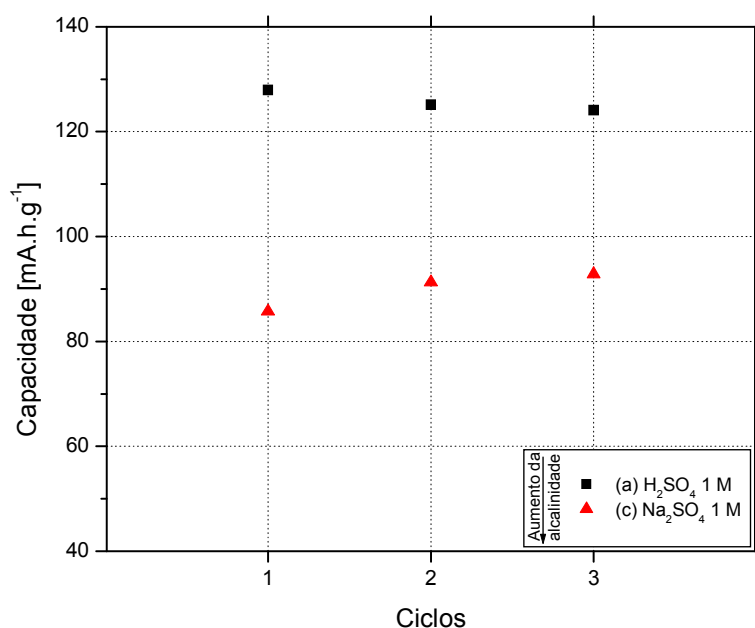


Figura 21: Últimas descargas de placas positivas empastadas formadas em: **a)** H₂SO₄ 1 M; **(c)** Na₂SO₄ 1 M. Formação sem *SOAKING*. **Eletrólito de ciclagem:** H₂SO₄ 4,6 M. $I_{DCH} = I_{C30} = 0,3$ A. (1,07 mA.cm⁻²). Limite da DCH: 1,05 V vs (Hg / HgSO₄ / H₂SO₄ 4,6 M). Placas do LOTE 2.

Similarmente ao caso anterior, a placa (c) da Figura 21 também apresentou um valor acima do obtido pela placa (c) do LOTE 1, indicando novamente uma possível diferença entre os lotes de fabricação da empresa fornecedora das placas. Então fica claro que os valores absolutos das capacidades obtidas pelas placas do LOTE 1 não podem ser comparados com os das placas do LOTE 2. Entretanto, uma comparação relativa entre placas do mesmo lote indica que, nos dois casos, ocorre uma queda nas capacidades das placas à medida que o pH do eletrólito de formação é mais alcalino. Por exemplo: a capacidade da placa (a) (ver Figura 21), formada em H₂SO₄ 1 M, é

aproximadamente 35 % maior do que o valor obtido pela placa (c), formada em Na_2SO_4 1 M. A influência do pH do eletrólito de formação na capacidade do material ativo positivo foi novamente evidenciada para as placas do LOTE 2.

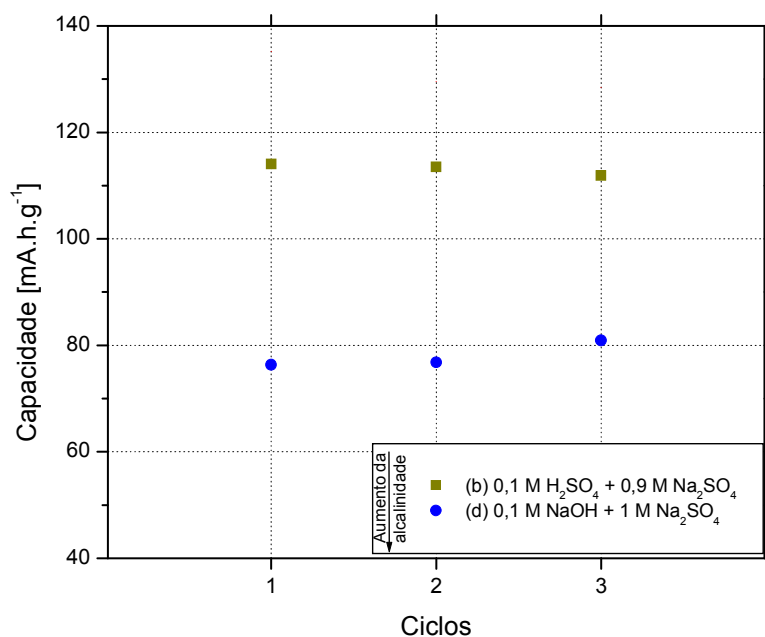


Figura 22: Últimas descargas de placas positivas empastadas formadas em: **b)** H_2SO_4 0,1 M + Na_2SO_4 0,9 M; **d)** NaOH 0,1 M + Na_2SO_4 1 M. Formação sem *SOAKING*. **Eletrólito de ciclagem:** H_2SO_4 4,6 M. $I_{\text{DCH}} = I_{\text{C30}} = 0,3$ A. ($1,07 \text{ mA.cm}^{-2}$) Limite da DCH: 1,05 V vs (Hg / HgSO_4 / H_2SO_4 4,6 M). Placas do LOTE 3.

Finalmente, as placas correspondentes à Figura 22 são de um terceiro lote fornecido pela fabrica de bateria de chumbo-ácido (ver item 3.1). Essas placas foram recebidas pouco tempo após o segundo lote. A placa (b) foi formada em um eletrólito inédito até o momento: H_2SO_4 0,1 M + Na_2SO_4 0,9 M. Esse eletrólito tem um pH formal igual a 1, intermediário entre as placas (a) e (c), com pHs 0 e 7, respectivamente. Essa placa apresentou uma capacidade de 113 mA.h.g^{-1} , valor 45 % maior do que o obtido pela placa (d) do mesmo lote. Essa queda novamente evidencia a influência que o pH do eletrólito de formação sobre a capacidade das placas.

As placas do lote 2 e 3 apresentaram os valores das capacidades bem concordantes entre si e sempre mantiveram uma relação com o pH do eletrólito de formação. Essas placas apresentaram uma ordem decrescente na capacidade, à medida que o pH do eletrólito de formação foi aumentando: $C_{(a)} < C_{(b)} < C_{(c)} < C_{(d)}$.

Os dados dos valores destas capacidades em função do pH formal de formação para as placas do lote 2 e 3 estão apresentados na Figura 23, evidenciando como as capacidades das placas variam com o pH do eletrólito de formação.

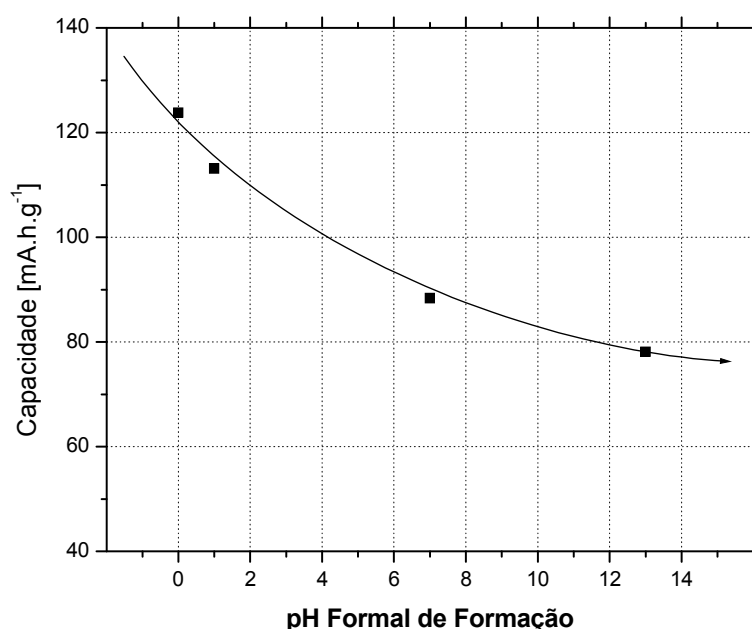


Figura 23: Gráfico das capacidades das placas em função do pH do eletrólito de formação. Dados referentes às Figuras 21 e 22. Placas dos lotes 2 e 3.

Nota-se que a curva da Figura 23 apresenta uma tendência, e a partir do pH 14 a capacidade permanece constante em aproximadamente 75 mA.h.g^{-1} , indicando que a partir desse ponto o aumento de alcalinidade do eletrólito de formação não é capaz de diminuir a capacidade do material ativo positivo.

O comportamento da curva de capacidade versus pH da figura 23 (LOTES 2 e 3) se assemelha com a curva correspondente da Figura 20 (LOTE

1), no entanto esta última está deslocada para baixo, isto significa que os valores absolutos das capacidades são menores comparativamente. Uma das possíveis causas para esta diferença é que a capacidade específica (mA.h.g^{-1}) da figura 20 foi determinada em função do peso médio de material ativo positivo que, por sua vez, foi obtido a partir de cálculos teóricos, conforme discutido no início desta seção. Isto pode ter influenciado os valores de capacidade dessas placas. Já no caso das placas dos lotes 2 e 3, o peso do material ativo positivo destas placas foi determinado diretamente pesando-as no final dos testes elétricos, o que garante uma maior confiabilidade dos dados que foram apresentados na Figura 23.

A maioria dos resultados experimentais desta seção sugerem que o pH do eletrólito de formação causa uma significativa mudança na estrutura porosa do material ativo das placas positivas de bateria de chumbo-ácido. A seguir é discutida uma teoria que justifica os fatos experimentais de que placas formadas em eletrólitos mais ácidos produzem um material ativo com maior capacidade.

O mecanismo de formação de uma placa positiva empastada de bateria de chumbo-ácido pode ser dividido em dois estágios, e estes diferem profundamente um do outro devido as características de seus processos químicos e eletroquímicos [41].

A Figura 24 é uma representação esquemática das reações zonais de formação do material precursor de uma placa positiva. Segundo a teoria das reações zonais (ver item 2.3.3), logo que a placa é mergulhada o $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ começa a reagir com o material precursor da placa, gerando cristais de PbSO_4 num processo denominado sulfatação química. Nesta etapa inicial o pH no interior da placa fica em torno de 9-10 devido às reações dos sulfatos básicos com a água. A reação zonal de sulfatação avança da superfície da placa em direção do seu interior sulfatando o material precursor (ver Figura 25).

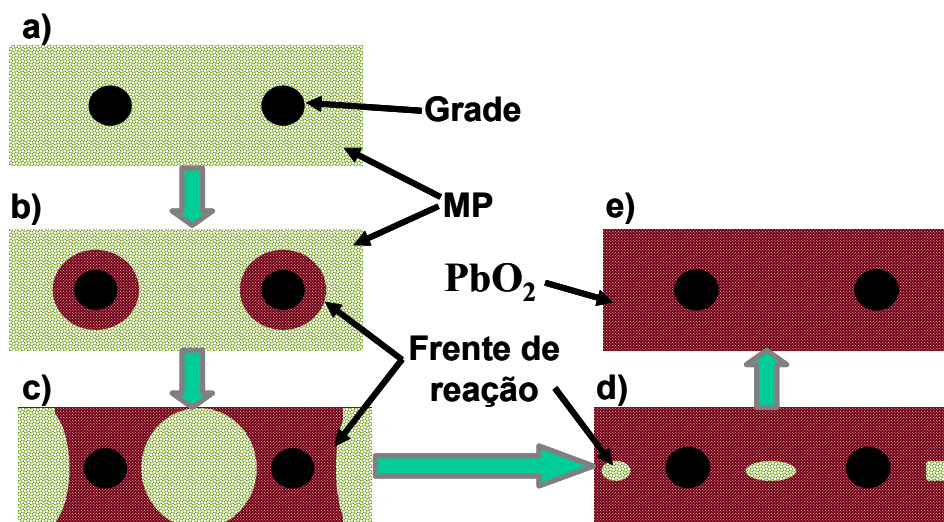


Figura 24: Reação zonal do 1º estágio de formação de uma placa empastada de bateria de chumbo-ácido. Vista: corte transversal da placa. No início da formação (a), a reação é iniciada pela grade (b) e depois a frente de reação avança em direção a: superfície da placa (c); região inter-grade (d). A reação ocorre até que todo o material precursor seja convertido em $\alpha-PbO_2$ (e), no final restam apenas $\alpha-PbO_2$ e $PbSO_4$.

Quando as placas são polarizadas anódicamente as reações de oxidação eletroquímica do material precursor são iniciadas na grade e avançam radialmente em direção a superfície da placa. Neste momento existem dois processos ocorrendo paralelamente na placa (ver Figura 25). Um deles é a sulfatação química, esta avança da região externa da placa em direção ao seu interior, o outro é a oxidação eletroquímica do material precursor próximo a grade.

A forma alotrópica α do PbO_2 é formada em meios básicos enquanto que o $\beta-PbO_2$ em meios ácidos. No início da formação o pH no interior da placa é alcalino, portanto o material precursor é convertido a $\alpha-PbO_2$. À medida que a formação prossegue, o interior da placa começa a ficar ácido devido à penetração de ácido sulfúrico do seio do eletrólito e também pela constante liberação de ácido da camada de reação como subproduto da oxidação eletroquímica do material precursor. Esta é a primeira etapa da formação e ocorre em meio alcalino.

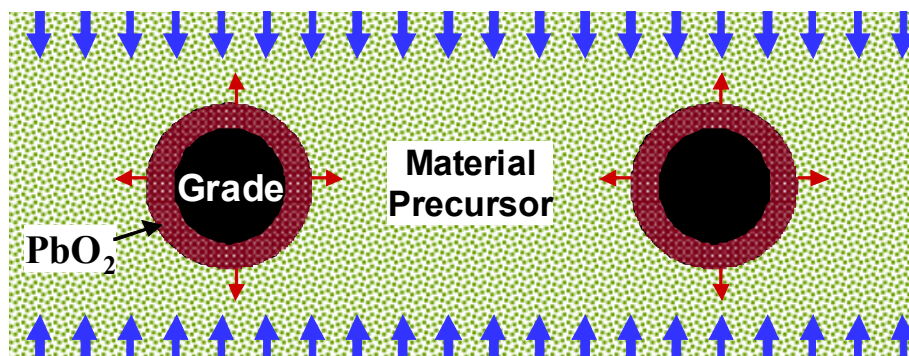


Figura 25: Vista de um corte transversal de uma placa positiva empastada de bateria de chumbo-ácido entre dois filetes de grade durante os primeiros instantes da etapa de formação. Dois processos ocorrem simultaneamente: reação de sulfatação química e oxidação eletroquímica do material precursor.

O segundo estágio de formação é iniciado quando o interior da placa já está ácido. Neste momento as quantidades dos sulfatos básicos que constituem a placa são muito pequenas, pois os mesmos foram oxidados eletroquimicamente a α - PbO_2 ou então sulfatados quimicamente a PbSO_4 (ver Figura 26). Possivelmente a superfície dos macroporos e/ou a parte interna da fenda da camada de reação podem conter pequenas quantidades de cristais de β - PbO_2 em adição a grande maioria de cristais de α - PbO_2 (ver Figura 27).

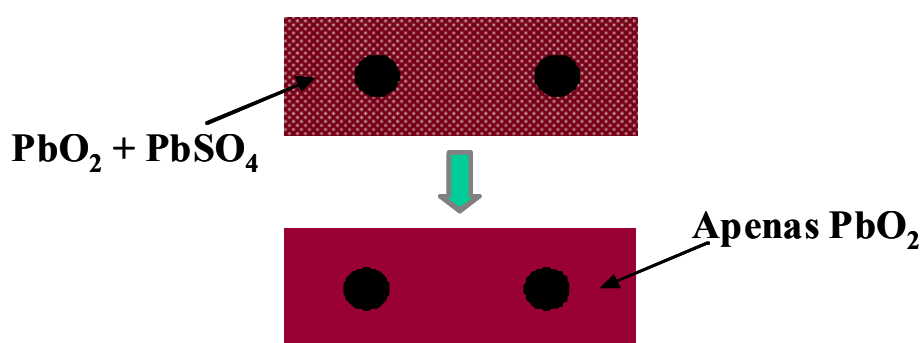


Figura 26: Esquema correspondente ao 2º estágio de formação de uma placa positiva empastada de bateria de chumbo-ácido. Conversão de $\text{PbSO}_4 \rightarrow \beta$ - PbO_2 .

Enquanto os processos zonais de formação avançam em direção ao corpo do material precursor, na camada de reação ocorre à liberação de ácido.

Este ácido precisa difundir para o exterior de fenda e, nesse caminho ou na parte externa da fenda (superfície dos macroporos), inevitavelmente, ele será neutralizado por íons OH^- , ou então, reagir com os sulfatos básicos (juntamente com íons SO_4^{2-}) que não estão sob a ação do campo elétrico. Contudo, antes de ser consumido, o ácido liberado poderá criar regiões com um pH ácido próximo a superfície reacional, isto favoreceria a formação de cristais de $\beta\text{-PbO}_2$.

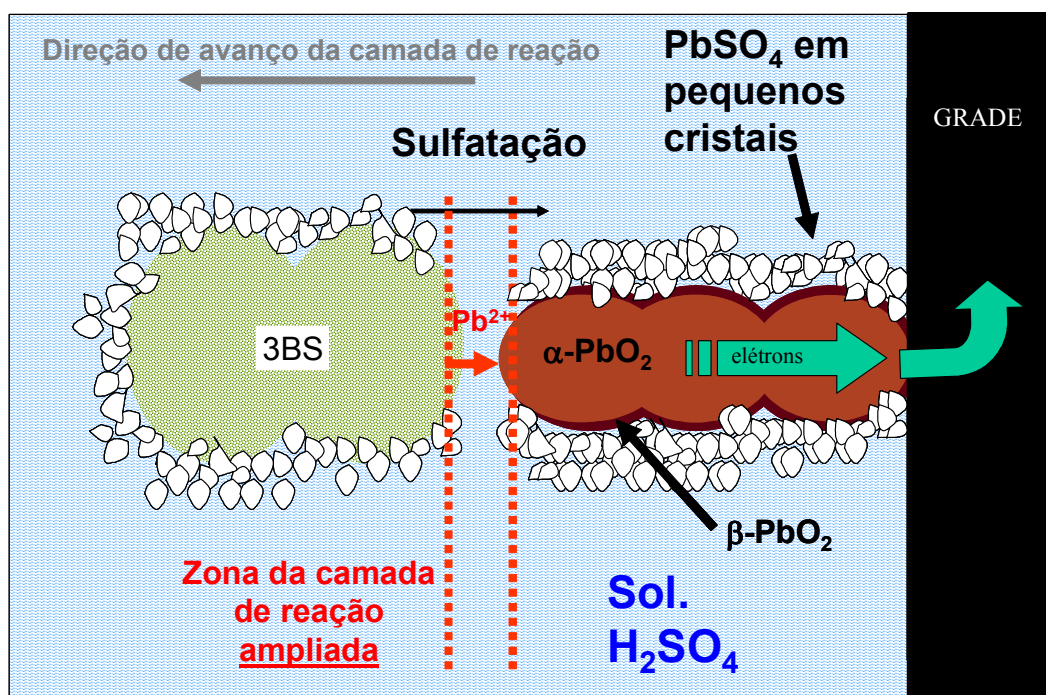


Figura 27: Mecanismo de formação de placas positivas empastadas de bateria de chumbo-ácido. Avanço da região de $\text{PbO}_2 + \text{PbSO}_4$ em direção ao interior do material precursor, correspondendo ao primeiro estágio de formação.

Assumindo que neste segundo estágio de formação o pH no interior da placa está ácido, os cristais de PbSO_4 são convertidos eletroquimicamente na forma alotrópica β do PbO_2 . Esta eletrodeposição ocorre sobre a superfície do $\alpha\text{-PbO}_2$, formado no 1º estágio de formação. Este mecanismo é complexo e está esquematizado na Figura 27. Esta figura sugere que o processo formação ocorre por um mecanismo de dissolução e precipitação por redução eletroquímica. Ainda prediz que a conversão dos cristais dos sulfatos básicos

em material ativo no primeiro estágio de formação é um processo metassomático, pois mantém a estrutura macroscópica original do material precursor poroso.

No segundo estágio de formação, quando ocorre a conversão de PbSO_4 em PbO_2 , há uma grande variação do volume molar entre estas fases. Os cristais de PbSO_4 , $\alpha\text{-PbO}_2$ e $\beta\text{-PbO}_2$ apresentam volumes molares de $48,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $24,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e $25,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$, respectivamente. Portanto, esta transformação é acompanhada de uma notável redução de volume e, por este motivo, constrói uma superfície microposidade altamente desenvolvida que cobre a superfície dos macroporos do material ativo positivo. Esta superfície microporosa é a responsável por aumentar a capacidade das placas, pois aumenta a área eletroquimicamente ativa da placa. Na Figura 28 está ilustrada a microporosidade na superfície dos macroporos de uma placa positiva de bateria de chumbo-ácido.

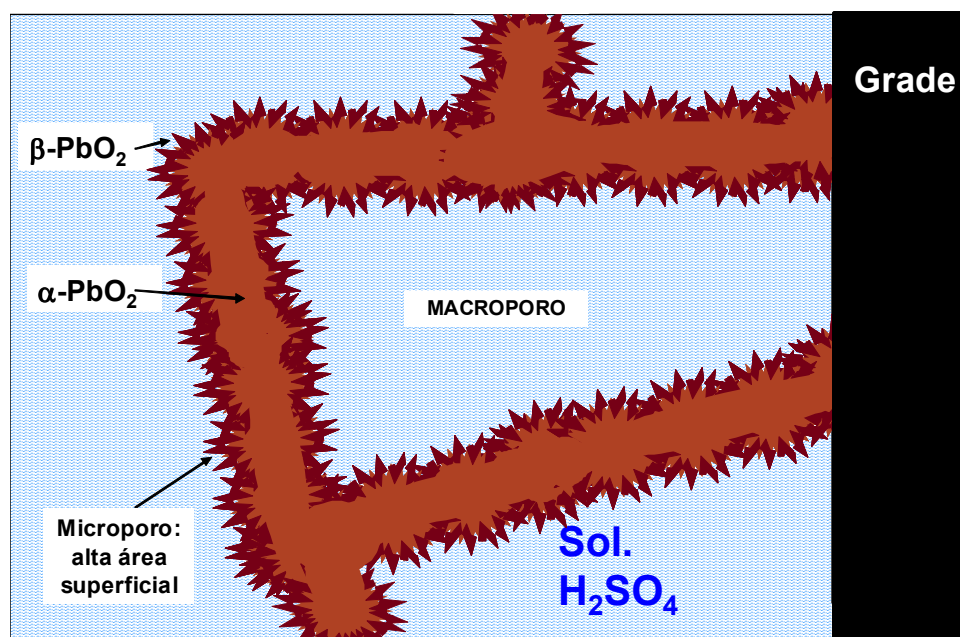


Figura 28: Ilustração da microestrutura e da macroestrutura do material ativo positivo de uma placa de bateria de chumbo-ácido formada em $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$. Surgimento da microposidade.

As etapas de formações que são realizadas em eletrólitos alcalinos apresentam um comportamento adverso aos dos eletrólitos ácidos. Com a ausência da acidez do eletrólito de formação, espera-se que ocorra pouca sulfatação do material precursor durante o primeiro estágio de formação. Assim, no segundo estágio de formação existirá pouco PbSO_4 para ser convertido a PbO_2 , logo a superfície microporosa formada na superfície dos macroporos será ínfima, como ilustrado na Figura 29. Desta forma, a capacidade do material ativo positivo formado em meios alcalinos deverá ser drasticamente diminuída, pois restará praticamente a área eletroquimicamente ativa correspondente aos macroporos, caso seja admitido que não houve a formação da microposidade na sua superfície dos mesmos.

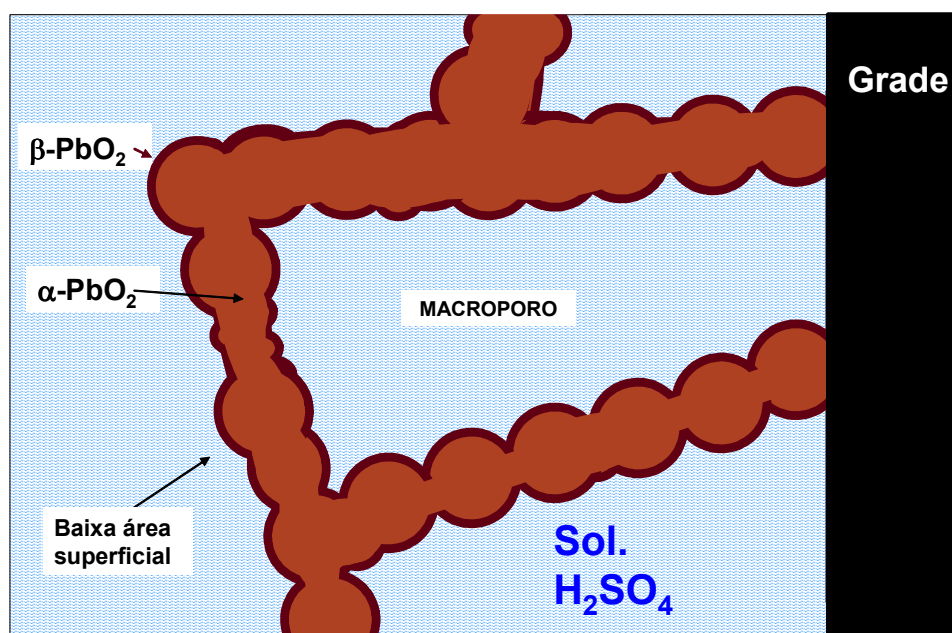


Figura 29: Ilustração do material ativo positivo de uma placa formada em eletrólito alcalino e ciclada em H_2SO_4 4,6 M. Ausência da microposidade.

Assim, pela teoria proposta, a capacidade de um placa pode ser decomposta em uma contribuição relativa aos macroporos (formados durante o processo de produção das placas e cujo volume é controlado pela adição de água na pasta) e outra relativa à microposidade (produzida durante a formação de $\beta\text{-PbO}_2$ a partir de PbSO_4).

A contribuição de cada uma destas duas estruturas pode ser determinada a partir das Figuras 20 e 23. Nota-se em ambas as figuras que as formações realizadas em eletrólitos com pH acima de 14 praticamente não ocorre diminuição no valor da capacidade obtida experimentalmente. Este fato pode ser conferido ao fato de que o interior dos poros da placas, a partir deste ponto, são mantidos com uma alcalinidade suficiente para evitar a formação de PbSO_4 , o qual, em um segundo momento, geraria a microposidade ao ser convertido em $\beta\text{-PbO}_2$. Os valores de capacidade constante, obtidas em pHs de formação maiores do que 14 (nas Figuras 20 e 23), pode ser atribuído a área eletroquimicamente ativa formada pela superfície dos macroporos (ver Figura 29).

Então, nas placas utilizadas nos experimentos da Figura 20 pode-se determinar que a capacidade correspondente aos macroporos foi de aproximadamente 45 mA.h.g^{-1} . A placa formada em H_2SO_4 1 M, nessa mesma figura, apresenta uma capacidade de 80 mA.h.g^{-1} , correspondente a área eletroquimicamente ativa dos macroporos e microporos. Então, a contribuição dos macroporos para a capacidade das placas do LOTE 1 é de aproximadamente 56 % e, os 44 % restantes, estaria associado a microporosidade do material ativo positivo. No caso da Figura 23 (placas dos lotes 2 e 3), as capacidades das placas formadas em eletrólitos com pH acima do que 14 tendem para um valor de aproximadamente 75 mA.h.g^{-1} . A placa (a) do LOTE 2, que foi formada em H_2SO_4 1 M (Figura 21), apresentou 125 mA.h.g^{-1} de capacidade. Então, a capacidade das placas dos lotes 2 e 3 apresentam uma contribuição 60 % dos macroporos contra 40 % dos microporos, portanto, estes valores se encontraram muito próximos aos equivalentes das placas do LOTE 1.

Para tentar controlar melhor o pH no interior dos poros da placa durante a formação foram realizadas interrupções na passagem de corrente, esse tipo de formação foi denominada pulsada, conforme descrito no item 3.4. Esta formação foi realizada com o mesmo arranjo experimental das formações do tipo normal (ver Figura 7), porém a corrente foi aplicada de forma intermitente.

A Figura 30 apresenta a comparação de duas curvas de descarga C_{30} de duas placas formadas em eletrólito Na_2SO_4 1M, uma com formação normal e outra com formação pulsada. As curvas de descargas destas placas foram obtidas após as capacidades terem estabilizado.

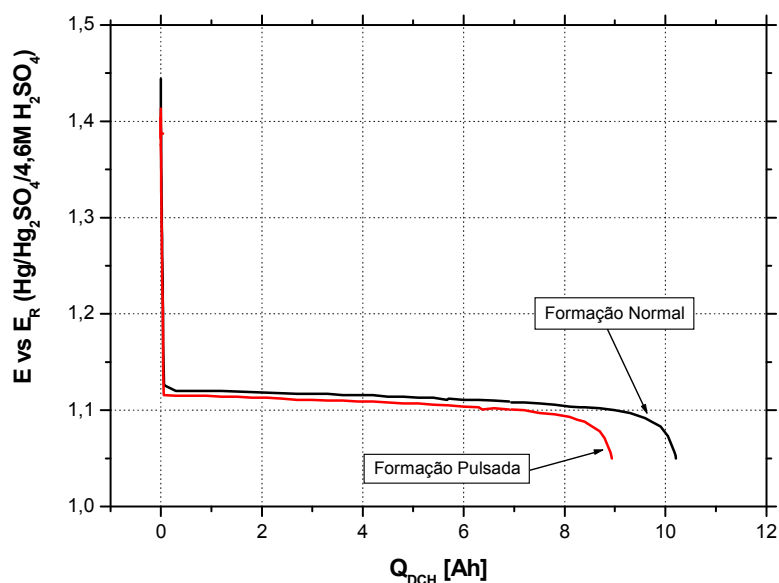


Figura 30: Curvas de descargas de placas formadas em Na_2SO_4 1M após estabilizar a capacidade das placas. **Eletrólito de ciclagem:** H_2SO_4 4,6 M. $I_{\text{DCH}} = I_{\text{C30}} = 0,3$ A. Limite da DCH: 1,05 V vs (Hg / HgSO_4 / H_2SO_4 4,6 M). Formação NORMAL ($I_{\text{form}}=1,4$ A; Tempo = 96 h; $F_{\text{form}}= 6,8$). Formação PULSADA (on time: 3 min; off time: 2 min.; $I_{\text{on time}}=1,4$ A; Tempo = 114 h; $F_{\text{form}}= 6,3$) Placas do lote 3.

Nota-se que a placa submetida a uma formação pulsada apresentou menor capacidade em relação a uma placa equivalente, porém formada com uma corrente galvanostática constante. A placa com formação pulsada também apresentou, comparativamente, um valor de sobrepotencial catódico maior, indicando que este material ativo apresenta uma menor área superficial ou eletroquimicamente ativa. Estes resultados indicam que a formação pulsada controla melhor o pH no interior dos poros da placa, e então ocorre menos sulfatação do material precursor.

Como esperado, na formação pulsada o período de “*off time*” (circuito aberto) permite que os íons difundam do local mais concentrado (interior da placa) para o menos concentrado (seio do eletrólito). Esse processo é de fundamental importância para controlar o pH no interior da placa, visto que o ácido gerado como subproduto das reações de formação acidifica o interior dos macroporos da placa. Então, durante o período de “*on time*” é gerado ácido, e no período de “*off time*” espera-se que ele seja neutralizado, mantendo o pH no interior da placa mais alcalino do que em uma formação normal.

Conclui-se que a formação pulsada aparentemente controla melhor o pH no interior da placa em relação a uma formação tradicional. Isto diminui a sulfatação do material precursor no primeiro estágio de formação e acarreta na geração de uma menor área eletroquimicamente ativa no segundo estágio de formação. Isto se reflete em uma placa com menor capacidade.

Entretanto, foi realizado apenas um experimento e, portanto, os resultados são apenas um indicativo. Para confirmar estes resultados seria preciso fazer um estudo mais detalhado.

4.6 ÁREA SUPERFICIAL B.E.T.

O objetivo desse experimento foi verificar a influência do pH do eletrólito de formação na área superficial do material ativo de placas positivas empastadas de bateria de chumbo-ácido.

Na Figura 31 estão apresentadas as medidas de área superficial B.E.T. realizadas no material ativo das placas formadas em distintos eletrólitos. As amostras foram preparadas com diferentes tempos de secagens à temperatura de 75 °C sob vácuo. No caso desta figura, as amostras analisadas apresentavam aproximadamente 2 g de material ativo positivo a ser analisado. Os valores obtidos mostraram-se bastante incoerentes em relação ao pH do eletrólito de formação utilizado e não foi obtida nenhuma correlação entre a

área superficial e a capacidade das placas. Para verificar a sensibilidade das medidas de área superficial B.E.T. às variações dos parâmetros de preparação das amostras, estas foram repetidas com diferentes tempos de secagem e diferentes pesos de amostras. A amostra escolhida para estes testes foi retirada da placa (d) da Figura 31. Na primeira medida desta amostra, foi obtida uma área superficial B.E.T. de, aproximadamente, $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ com tempo de secagem igual a 2 horas. Na segunda medida a mesma amostra foi secada durante 20 horas, foi então que o valor de área superficial B.E.T. diminuiu para $1,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ou seja, uma diminuição de, aproximadamente, 10 %.

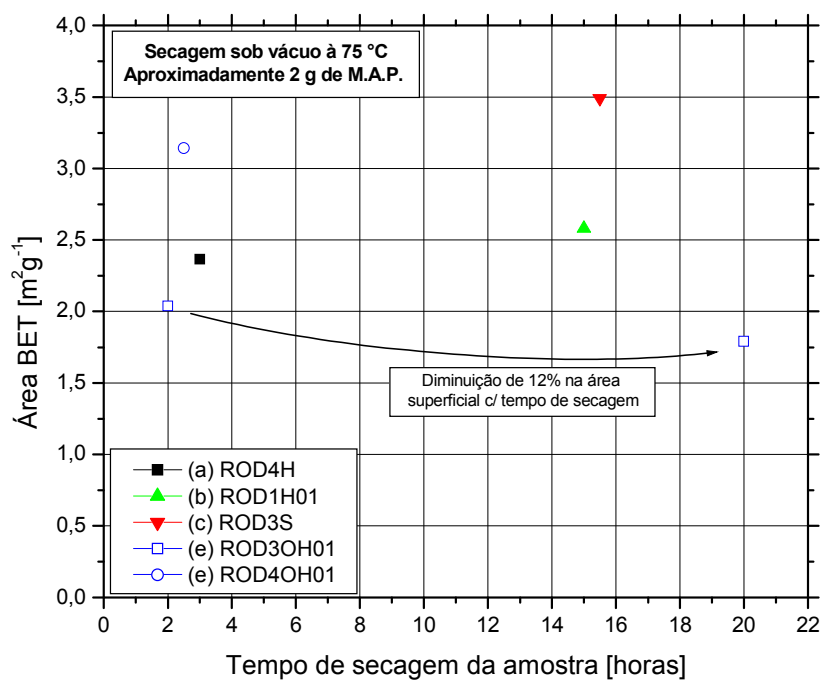


Figura 31: Medidas de área superficial BET com diferentes tempos de secagens. As secagens das amostras foram realizadas sob vácuo e à temperatura de 75 °C. Amostras contendo aproximadamente 2 g de material. Placas formadas em: **(a)** H_2SO_4 1 M; **(b)** H_2SO_4 0,1 M + Na_2SO_4 0,9 M; **(c)** Na_2SO_4 1 M; **(d)** NaOH 0,1 M + Na_2SO_4 1 M (duplicata).

Então foi decidido refazer as medidas com um novo critério de secagem e também a quantidade de amostra a ser analisada foi aumentada. A quantidade foi de aproximadamente 6 g e a temperatura de secagem de 110

°C. Os resultados obtidos nas novas medidas de área superficial B.E.T. estão apresentados na Figura 32. As amostras dos experimentos da Figura 31 pesavam aproximadamente 2 g, enquanto que as correspondentes da Figura 32 pesavam aproximadamente 6 g. Ao relacionar o peso das amostras com o valor de área superficial B.E.T., observa-se que a amostra ROD1H01 apresentou um erro relativo de 20 %, e amostra ROD3OH01, 40 %, quando foram comparados amostras com pesos diferentes.

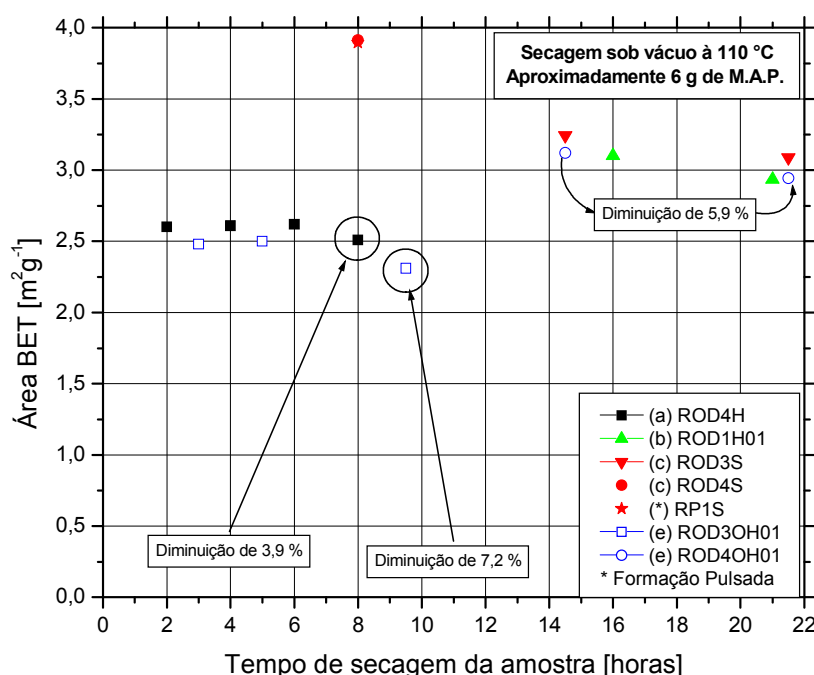


Figura 32: Medidas de área superficial BET com diferentes tempos de secagens. As secagens das amostras foram realizadas sob vácuo e à temperatura de 110 °C. Amostras contendo aproximadamente 6 g de material. Placas formadas em: **(a)** H₂SO₄ 1 M; **(b)** H₂SO₄ 0,1 M + Na₂SO₄ 0,9 M; **(c)** Na₂SO₄ 1 M (duplicata); (*) Na₂SO₄ 1 M (formação pulsada); **(d)** Na₂SO₄ 1 M + NaOH 0,1 M (duplicata).

Analisando a Figura 32, amostras distintas parecem apresentar diferentes diminuições da área superficial B.E.T. com o tempo de secagem. As amostras apresentam um erro relativo em torno de 5 %, dependendo do tempo de secagem. Apesar dos erros não serem muito expressivos, aparentemente sempre há uma diminuição da área superficial B.E.T. com o aumento do tempo de secagem.

Portanto, resultados obtidos não são confiáveis devido as grandes diferenças nos valores medidos de área superficial B.E.T. Para determinar as causas deste problema, seria necessário fazer um estudo detalhado das variáveis que alteram o valor de área superficial das medidas.

5 CONCLUSÕES

Os resultados do presente trabalho permitem verificar a influência da sulfatação do material precursor durante a etapa de formação de placas empastadas de bateria de chumbo-ácido.

As placas formadas em eletrólitos alcalinos apresentaram capacidades inferiores às placas formadas em eletrólitos ácidos. Nas Figuras 20 e 23 ficou evidente a influência do pH de formação na capacidade das placas. A diminuição da capacidade foi relacionada à menor sulfatação do material precursor durante o primeiro estágio de formação que, conseqüentemente, não gera uma superfície microporosa se comparada a uma formação em eletrólito ácido, pois nesta última ocorre a conversão de cristais de PbSO_4 em $\beta\text{-PbO}_2$.

A partir das Figuras 20 e 23 também foi possível determinar a contribuição dos macroporos e dos microporos para a capacidade total das placas. Os macroporos das placas apresentaram uma contribuição à capacidade que variou entre 56 e 60 %, enquanto que os microporos apresentaram uma contribuição que variou entre 44 e 40 %, dependendo do lote de placas utilizado. Isso significa que as placas positivas deste fabricante apresentam uma maior contribuição dos macroporos em relação aos microporos. Nas condições de descarga utilizadas (C_{30}), os dados indicam que se pode modificar substancialmente a capacidade de uma placa positiva apenas controlando sua macroporosidade, esta informação tem impacto direto na produção de baterias.

Placas formadas em eletrólitos com diferentes pHs apresentaram macroporosidades similares, porém capacidades bem distintas. Isto indica que as variações na capacidade das placas devem estar associadas a microporosidade do material ativo positivo.

As medidas de área superficial B.E.T. realizadas no material ativo positivo de placas formadas demonstraram a necessidade de um estudo mais

profundo para determinar a influência dos parâmetros envolvidos na preparação das amostras (tempo de secagem, temperatura e peso das amostras).

6 TRABALHOS FUTUROS

O principal objetivo do presente trabalho foi estudar a sulfatação do material precursor positivo durante a etapa de formação de placas empastadas de bateria de chumbo-ácido e sua influência na capacidade das placas formadas. No decorrer dos trabalhos, foram observados vários assuntos que poderiam ser mais aprofundados para um completo entendimento das reações que ocorrem durante a formação de uma bateria de chumbo-ácido.

Primeiramente deveriam ser realizados estudos sobre a influência da corrente de formação no controle do pH no interior das placas (e na sua posterior capacidade). Caso a corrente de formação seja reduzida, o pH no interior da placa poderia ser controlado mais facilmente, resultando em uma melhor determinação da capacidade dos macroporos e dos microporos.

A formação pulsada é outro processo que pode ser estudado. No presente trabalho foi realizada uma única medida desse tipo. Este tipo de formação pode ser utilizada em outros tipos de eletrólitos, assim como os tempos dos passos “*on time*” e “*off time*” podem ser modificados para acelerar os processos difusionais entre o interior e exterior da placa.

Outro estudo que poderia ser realizado é a utilização de placas com diferentes macroporosidades e com composições de pastas diferentes. Estes fatores também podem melhorar o controle do pH no interior dos poros da placa.

Um estudo detalhado da vida útil das placas, em diferentes eletrólitos, poderia ser muito útil para identificar a influência do pH de formação nesse parâmetro.

Finalmente, foi constatado que faz-se necessário um estudo detalhado das variáveis envolvidas na preparação das amostras e que alteram os resultados das medidas de área superficial B.E.T. do material ativo positivo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MacLEAN, Heather L., Lave, Lester B., Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**. 29 (2003), p. 1-69.
- [2] Saakes M., Woortmeijer R., Schmal D., **Journal of Power Sources**, 144 (2005), p. 536-545.
- [3] Tam L.T., Louey R., **Journal of Power Sources**, 158 (2006), p. 1140-1148.
- [4] Fetcenko M.A., Ovshinsky S.R., Reichman B., et al, **Journal of Power Sources** 165 (2007), p. 544-551.
- [5] Gladstone J. H. and Tribe A., **Nature**. 25 (1882), p. 221-223.
- [6] Gallone P.. **Electrochim. Acta** 31 (1986), p. 1485.
- [7] Milazzo G., **Chim. Ind. (Milan)** 69 (1987), p. 75.
- [8] Volta A., "**On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds**", *Phil. Mag.*, vol. VIII, (1800), p. 289-311.
- [9] Dibner B., **Galvani - Volta. A Controversy that led to the Discovery of Useful Electricity**. Norwalk, Connecticut: Burndy Library, 1952.
- [10] Piccolino, M., **Brain Res. Bull.** 46 (1998), p. 381.
- [11] Heise G. W., Cahoon N. C., **The Primary Battery**, Volume 1, Wiley, New York, 1971.
- [12] Ritter J.W., **Phil. Mag.**, 23 (1805), p. 5.
- [13] Planté G., *Researches sur l'Electricité*, **Bureau de la Revue La Lumière Electrique**, Paris, 1879.
- [14] Yoda S., Ishihara K., **Journal of Power Sources**, 81-82 (1999), p. 162-169.
- [15] Parsons R., **J. Electroanal. Chem.** (1991), p. 313.
- [16] Rupert A., **La Rivoluzione Scientifica**. 1500:1800, Feltrinelli, Milano, 1976, p. 331.

-
- [17] Enriques F., Santillana G., **Compendio di Storia del Pensiero Scientifico, Zanichelli**, Bologna, 1973, p. 669.
- [18] Rand D., Mosely P., Garche J., Parker C., **Valve-regulated Lead-acid Batteries**, (1st ed.), Elsevier, 2004, p. 37-107.
- [19] Chen J. S., Wang L. F., **Journal of Power Sources**, 70 (1998), p. 269-275.
- [20] Burbank J., **J. Electrochem. Soc.**, 113 (1966), p. 10-14.
- [21] D. Pavlov, I. Pashmakova, **J. Appl. Electrochem.**, 17 (1987), p. 1075
- [22] Little D., Nancollas G., **Trans. Faraday Soc.**, 66 (1970), p. 3103 – 3112.
- [23] Prout L., **Journal Power Sources**, 41 (1993), p. 195.
- [24] Chen H., Wei Y., Luo Y., Duan S., **Journal Power Sources**, 59 (1996), p. 59.
- [25] Pavlov D., Bashtavelova E., **J. Electrochem. Soc.**, 131 (1984) 1468; 133 (1986), p. 241.
- [26] Grugeon-Dewaele S., Leriche J. B., Tarascon J. M., Delahaye-Vidal A., Torcheux L., Vaurijoux J. P., Henn F., De Guibert A., **Journal Power Sources**, 64 (1997), p. 71–80.
- [27] Lam L. T., Ozgun H., Cranswick L. M. D., Rand D. A. J., **Journal Power Sources**, 42 (1993), p. 55–70.
- [28] R. Kiessling, **Lead acid battery formation techniques**, Digatron Firing Circuits, Digatron, 1992, p. 2.
- [29] Lawrence E. L., Ball R. J., Evans R., Stevens R., **Journal of Power Sources**, 110 (2002), p. 125-132.
- [30] Dimitrov M., Pavlov D., Rogachev T., Matrakova M., Bogdanova L., **Journal of Power Sources**, 140 (2005), p. 168-180.
- [31] Pavlov D., Ruevski S., Rogachev T., **Journal of Power Sources**, 46 (1993), p. 337-348.
- [32] Dreier I., Saez F., Scharf P., Wagner R., **Journal of Power Sources**, 85 (2000), p. 117-130.
- [33] Pavlov D., Iliev V., Papazov G., Bashtavelova E., **J. Electrochem. Soc.**, 121 (1974), p. 854.
- [34] Bode H., **Lead Acid Batteries**, Wiley-Interscience, New York, 1977.

-
- [35] Diniz F., Borges L., Neto B., **Journal of Power Sources**, 109 (2002), p. 184-188.
- [36] Lam L., Ozgun H., Cranswick L., Rand D., **Journal of Power Sources**, 42 (1993), p. 55-70.
- [37] Pavlov D., G. Papazov, V. Iliev, **J. Electrochem. Soc.**, 119, (1972), p. 8.
- [38] Ruetschi P., Angstadt R. T., **J. Electrochem. Soc.**, 111 (1964) p. 1323.
- [39] Pavlov D., in: B.D. MacNicol, D.A.J. Rand (Eds), **Power Sources for Electric Vehicles**, Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 328.
- [40] Papazov. G., **Journal of Power Sources**, 18 (1986), p. 337.
- [41] Pavlov D., G. Papazov, **J. Electrochem. Soc.**, 127, (1980), p. 2104
- [42] Mosely P.T., **Journal of Power Sources**, 64 (1997), p. 47.
- [43] Pourbaix M., **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**, Houston, National Association of Corrosion Engineers, USA, 1974, p. 644.
- [44] D'Alkaine C., Carubelli A., Lopes M. C., **Journal of Power Sources**, 64 (1997) 111-115.
- [45] D'Alkaine C., Impinnisi R., Rocha J., **Journal of Power Sources**, 116 (2003), p. 203-210.