

JOSÉ RIVELINO ROCHA

**MECANISMOS DAS REAÇÕES DE
DESCARGA DAS PLACAS POSITIVAS NAS
BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO**

**Dissertação apresentada como
requisito para a obtenção do grau de
Mestre no Curso de Pós-graduação
em Engenharia, área de
concentração: Engenharia e Ciência
dos Materiais e Engenharia de
Processos Térmicos e Químicos do
Setor de Tecnologia da Universidade
Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Patrício R.
Impinnisi**

CURITIBA

2004

JOSÉ RIVELINO ROCHA

**MECANISMOS DAS REAÇÕES DE
DESCARGA DAS PLACAS POSITIVAS NAS
BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO**

**Dissertação apresentada como
requisito para a obtenção do grau de
Mestre no Curso de Pós-graduação
em Engenharia, área de
concentração: Engenharia e Ciência
dos Materiais e Engenharia de
Processos Térmicos e Químicos do
Setor de Tecnologia da Universidade
Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Patrício R.
Impinnisi**

CURITIBA

2004

A todos que acreditaram na minha capacidade e contribuíram, de forma direta ou indireta, para que esse trabalho fosse realizado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o porto seguro para o qual nos dirigimos nos momentos de angustia. Através da Sua força superamos quaisquer obstáculos.

Aos meus pais, por incentivarem a realização deste trabalho, pelo amor, carinho e pelos ensinamentos de honestidade e dignidade.

À minha esposa, Elaine, pelo amor, incentivo, companheirismo e compreensão dedicados a mim.

Ao LACTEC, pelo apoio financeiro, de equipamentos, laboratórios, instalações e recursos sem os quais a realização deste trabalho seria inviável.

Ao Prof. Dr. Patrício Rodolfo Impinnisi, pelos conhecimentos transmitidos; pela sua capacidade intelectual, cultural e humana; pela sua competência como orientador; pela sua paciência e pela sua vontade de realizar um trabalho digno; por ser um exemplo de profissionalismo e humanidade.

Ao Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine, pela inenarrável atenção despendida a este trabalho e por não ser um bom professor, mas sim um professor fascinante.

Aos professores Garcia, Kléber, Berton, Maurício, Rene Robert, Ademir Carubelli e Gabriel pelas preciosas contribuições.

Aos colegas Paulo Brixel, Juliano, Petterson, Karla, Heloísa, Orlando, Alex, Giseli, Vitoldo, Kowalski e Guilherme, pela companhia nos momentos acadêmicos e pela agradável presença nos momentos de descontração.

À coordenação do PIPE, pela competência administrativa e educacional; especialmente à Elizete e à Cidinha pela sua dedicação e empenho.

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

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xiv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. DESCOBRIMENTO DAS FONTES ELETROQUÍMICAS DE CORRENTE.....	3
2.2. DESENVOLVIMENTO DAS BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO SECUNDÁRIAS.....	4
2.3. MODELOS FÍSICO-QUÍMICOS DOS PROCESSOS DE DESCARGA.....	7
3. MODELOS DE DISSOLUÇÃO-PRECIPITAÇÃO E DE ESTADO SÓLIDO	15
3.1. ELETROQUÍMICA DA PLACA POSITIVA DAS BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO..	15
3.1.1. Potenciais de Equilíbrio.....	15
3.1.2. Processo de Descarga.....	20
3.2. MODELO DE DISSOLUÇÃO/PRECIPITAÇÃO.....	25
3.3. PROPOSTA DE MECANISMO E DE NOVO MODELO PARA A REAÇÃO DE DESCARGA.....	26
3.3.1. Modelo de Estado Sólido.....	26
3.3.2. Mecanismo de reação por zonas.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40

SUMÁRIO

5.1. CURVAS DE POTENCIAL CONTRA TEMPO E DE POTENCIAL CONTRA CARGA.....	40
5.2. ANÁLISE DOS RESULTADOS NO FINAL DO PROCESSO DE DESCARGA.....	53
5.3. RESULTADOS DURANTE O TRANSIENTE DE DESCARGA NA REGIÃO DO PATAMAR.....	56
6 . CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DISTRIBUIÇÃO DO SULFATO DE CHUMBO NA PLACA POSITIVA DURANTE UMA DESCARGA A 6 mA/cm^2 , COMO FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DAS DESCARGA.....	9
FIGURA 2 – DISTRIBUIÇÃO DO SULFATO DE CHUMBO EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DA PLACA POSITIVA DURANTE UMA DESCARGA A 180 mA/cm^2 , COMO FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DAS DESCARGA.....	9
FIGURA 3 – DISTRIBUIÇÃO DO SULFATO DE CHUMBO NA PLACA NEGATIVA DURANTE UMA DESCARGA A 180 mA/cm^2 , COMO FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DAS DESCARGA.....	10
FIGURA 4 – DISTRIBUIÇÃO DO SULFATO DE CHUMBO ATRAVÉS DA ESPESSURA DA PLACA POSITIVA DESCARREGADA COMO FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE DESCARGA.....	10
FIGURA 5 – DISTRIBUIÇÃO DO SULFATO DE CHUMBO ATRAVÉS DA ESPESSURA DA PLACA NEGATIVA DESCARREGADA COMO FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE DESCARGA.....	10
FIGURA 6 – DISTRIBUIÇÃO DO SULFATO DE CHUMBO ATRAVÉS DA ESPESSURA DA PLACA POSITIVA DESCARREGADA, COM FLUXO DE ÁCIDO SULFÚRICO, DE UM LADO AO OUTRO, COMO FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE DESCARGA.....	11
FIGURA 7 – POTENCIAL DE EQUILÍBRIO NA INTERFACE $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$	16
FIGURA 8 – EQUILÍBRIO NA INTERFACE Pb^{2+} (ELETRODO) / Pb^{2+} (SOLUÇÃO).....	18
FIGURA 9 – EQUILÍBRIO NA INTERFACE PbO_2 / SOLUÇÃO.....	19
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA MOVIMENTAÇÃO DO O^{2-} NA ESTRUTURA DE PbO_2	20
FIGURA 11 – GRÁFICO DO COMPORTAMENTO DA ATIVIDADE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO.....	21

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 12 – POTENCIAIS NA INTERFACE Pb/PbO ₂ /SOLUÇÃO.....	21
FIGURA 13 – EVOLUÇÃO DOS POTENCIAIS DOS ELETRODOS POSITIVO E NEGATIVO DURANTE A DESCARGA.....	22
FIGURA 14 – POTENCIAIS DE EQUILÍBRIO NA INTERFACE PbO/PbO ₂ /SOLUÇÃO.....	25
FIGURA 15 – DISTRIBUIÇÃO DO POTENCIAL NA INTERFACE PbO/PbO ₂ /SOLUÇÃO DURANTE A DESCARGA.....	25
FIGURA 16 – ESQUEMA DO MECANISMO DE DISSOLUÇÃO – PRECIPITAÇÃO.	26
FIGURA 17 – FORMAÇÃO DE PbO DURANTE A DESCARGA, NA INTERFACE PbO ₂ /SOLUÇÃO.....	28
FIGURA 18 – ESQUEMA DO CAMPO ATRAVÉS DO FILME E AS MOVIMENTAÇÕES DE ÍONS DURANTE A DESCARGA.....	28
FIGURA 19 – ESQUEMA DO AVANÇO DA ZONA DE REAÇÃO DURANTE A DESCARGA.....	29
FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS MECANISMOS QUE COMPELEM A ZONA DE REAÇÃO A SE DESLOCAR....	30
FIGURA 21 – DISTRIBUIÇÃO DO POTENCIAL NO MOMENTO DA DESPOLARIZAÇÃO DA REGIÃO DESCARREGADA (QUANDO CAI O CAMPO).....	31
FIGURA 22 – ESTRUTURA DO PbSO ₄ SUPERFICIAL NO ELETRODO POSITIVO DURANTE A DESCARGA.....	31
FIGURA 23 – ESTRUTURA DA PLACA POSITIVA NO FIM DA DESCARGA E INICIO DA CARGA.....	33
FIGURA 24 – MICROFOTOGRAFIA DA ESTRUTURA SUPERFICIAL REAL DE UMA PLACA POSITIVA APÓS DESCARGA.....	33
FIGURA 25 – VISTA LATERAL DO ESQUEMA DE MONTAGEM DOS SISTEMAS DE DESCARGA.....	35
FIGURA 26 – VISTA SUPERIOR DO ESQUEMA DE MONTAGEM DOS SISTEMAS DE DESCARGA.....	35
FIGURA 27 – CURVA TÍPICA DE UMA DESCARGA GALVANOSTÁTICA, COM SUAS RESPECTIVAS REGIÕES CARACTERÍSTICAS....	42
FIGURA 28 – CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R EM 2,3 MOL/L DE H ₂ SO ₄	45

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 29 – CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA M EM 2,3 MOL/L DE H ₂ SO ₄	45
FIGURA 30 – CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R EM 3,5 MOL/L DE H ₂ SO ₄	45
FIGURA 31 – CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA M EM 3,5 MOL/L DE H ₂ SO ₄	45
FIGURA 32 – CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R EM 4,6 MOL/L DE H ₂ SO ₄	45
FIGURA 33 – CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA M EM 4,6 MOL/L DE H ₂ SO ₄	45
FIGURA 34 – CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R EM 5,5 MOL/L DE H ₂ SO ₄	46
FIGURA 35 – CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA M EM 5,5 MOL/L DE H ₂ SO ₄	46
FIGURA 36 – CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R EM 7,0 MOL/L DE H ₂ SO ₄	46
FIGURA 37 – CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA M EM 7,0 MOL/L DE H ₂ SO ₄	46
FIGURA 38 – DETALHE DO “ <i>COUP DE FOUET</i> ” NO CASO DE UMA DESCARGA EM 2,3 MOL/L DE ÁCIDO SULFÚRICO COM TRÊS CORRENTES DE DESCARGA: 14, 4,70 e 1,75 mA/g.....	47
FIGURA 39 – CURVAS DE DESCARGA CONTRA A CARGA DE DESCARGA, DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R , EM 2,3 MOL/L DE H ₂ SO ₄	50
FIGURA 40 – CURVAS DE DESCARGA CONTRA A CARGA DE DESCARGA, DA PLACA POSITIVA EMPASTADA M , EM 2,3 MOL/L DE H ₂ SO ₄	50
FIGURA 41 – CURVAS DE DESCARGA CONTRA A CARGA DE DESCARGA, DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R , EM 3,5 M DE H ₂ SO ₄	50
FIGURA 42 – CURVAS DE DESCARGA CONTRA A CARGA DE DESCARGA, DA PLACA POSITIVA EMPASTADA M , EM 3,5 M DE H ₂ SO ₄	50
FIGURA 43 – CURVAS DE DESCARGA CONTRA A CARGA DE DESCARGA,	51

LISTA DE FIGURAS

	DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R , EM 4,6 M DE H ₂ SO ₄	
FIGURA 44 –	CURVAS DE DESCARGA CONTRA A CARGA DE DESCARGA, DA PLACA POSITIVA EMPASTADA M , EM 4,6 M DE H ₂ SO ₄	51
FIGURA 45 –	CURVAS DE DESCARGA CONTRA A CARGA DE DESCARGA, DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R , EM 5,5 M DE H ₂ SO ₄	51
FIGURA 46 –	CURVAS DE DESCARGA CONTRA A CARGA DE DESCARGA, DA PLACA POSITIVA EMPASTADA M , EM 5,5 M DE H ₂ SO ₄	51
FIGURA 47 –	CURVAS DE DESCARGA CONTRA A CARGA DE DESCARGA, DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R , EM 7,0 M DE H ₂ SO ₄	51
FIGURA 48 –	CURVAS DE DESCARGA CONTRA A CARGA DE DESCARGA, DA PLACA POSITIVA EMPASTADA M , EM 7,0 M DE H ₂ SO ₄	51
FIGURA 49 –	CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R , COM CORRENTE DE DESCARGA DE 14,00 mA/g.....	52
FIGURA 50 –	CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA M , COM CORRENTE DE DESCARGA DE 14,00 mA/g.....	52
FIGURA 51 –	CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R , COM CORRENTE DE DESCARGA DE 7,00 mA/g.....	53
FIGURA 52 –	CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA M , COM CORRENTE DE DESCARGA DE 7,00 mA/g.....	53
FIGURA 53 –	CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R , COM CORRENTE DE DESCARGA DE 4,70 mA/g.....	53
FIGURA 54 –	CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA R , COM CORRENTE DE DESCARGA DE 3,50 mA/g.....	53
FIGURA 55 –	CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA M , COM CORRENTE DE DESCARGA DE 3,50 mA/g.....	53
FIGURA 56 –	CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA	53

LISTA DE FIGURAS

	R , COM CORRENTE DE DESCARGA DE 1,75 mA/g.....	
FIGURA 57 –	CURVAS DE DESCARGA DA PLACA POSITIVA EMPASTADA	
	M , COM CORRENTE DE DESCARGA DE 1,75 mA/g.....	54
FIGURA 58 –	CAPACIDADE EM FUNÇÃO DA CORRENTE DE DESCARGA.	
	PLACA POSITIVA R	56
FIGURA 59 –	CAPACIDADE EM FUNÇÃO DA CORRENTE DE DESCARGA.	
	PLACA POSITIVA M	56
FIGURA 60 –	CAPACIDADE EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE ÁCIDO	
	SULFÚRICO. PLACA POSITIVA R	58
FIGURA 61 –	CAPACIDADE EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE ÁCIDO	
	SULFÚRICO. PLACA POSITIVA M	58
FIGURA 62 –	POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE DE DESCARGA	
	APÓS UMA CARGA DE DESCARGA DE 15,0 kC. PLACA	
	POSITIVA R	61
FIGURA 63 –	POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE DE DESCARGA	
	APÓS UMA CARGA DE DESCARGA DE 15,0 kC. PLACA	
	POSITIVA M	61
FIGURA 64 –	POTENCIAL EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE ÁCIDO	
	SULFÚRICO, APÓS UMA CARGA DE DESCARGA DE 15,0 kC.	
	PLACA POSITIVA R	63
FIGURA 65 –	POTENCIAL EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE ÁCIDO	
	SULFÚRICO, APÓS UMA CARGA DE DESCARGA DE 15,0 kC.	
	PLACA POSITIVA M	63
FIGURA 66 –	POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE DE DESCARGA	
	APÓS UMA CARGA DE DESCARGA DE 5,0 kC. PLACA	
	POSITIVA R	64
FIGURA 67 –	POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE DE DESCARGA	
	APÓS UMA CARGA DE DESCARGA DE 5,0 kC. PLACA	
	POSITIVA M	64
FIGURA 68 –	POTENCIAL EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE ÁCIDO, APÓS	
	UMA CARGA DE DESCARGA DE 5,0 kC. PLACA POSITIVA R	65
FIGURA 69 –	POTENCIAL EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE ÁCIDO	65

LISTA DE FIGURAS

	SULFÚRICO, APÓS UMA CARGA DE DESCARGA DE 5,0 KC. PLACA POSITIVA M	
FIGURA 70 –	POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE DE DESCARGA APÓS UMA CARGA DE DESCARGA DE 25,0 KC. PLACA POSITIVA R	65
FIGURA 71 –	POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE DE DESCARGA APÓS UMA CARGA DE DESCARGA DE 25,0 KC. PLACA POSITIVA M	65
FIGURA 72 –	POTENCIAL EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE ÁCIDO SULFÚRICO, APÓS UMA CARGA DE DESCARGA DE 25,0 KC. PLACA POSITIVA R	66
FIGURA 73 –	POTENCIAL EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE ÁCIDO SULFÚRICO, APÓS UMA CARGA DE DESCARGA DE 25,0 KC. PLACA POSITIVA M	66
FIGURA 74 –	RESISTÊNCIA DAS PLACAS EM FUNÇÃO DA CARGA DE DESCARGA.....	67
FIGURA 75 –	RESISTÊNCIA DAS PLACAS EM FUNÇÃO DA CARGA DE DESCARGA. PLACA M	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	COMPOSIÇÃO DAS LIGAS DAS GRADES DAS PLACAS R E M	34
TABELA 2	VALORES DA RESISTÊNCIA R_p PARA UMA CARGA DE DESCARGA DE 25 kC.....	36

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Φ	– Potencial elétrico
μ_i	– Potencial químico da espécie i
$\bar{\mu}_i$	Potencial eletroquímico da espécie i
η	– Sobrepotencial
$\Delta\Phi^0$	– Diferença de potencial com corrente zero
$\Delta\Phi_f$	– Diferença de potencial no filme
$\Delta\Phi_{f/s}$	– Diferença de potencial na interface filme/solução
$\Delta\Phi_{m/f}$	– Diferença de potencial na interface metal/filme
$\Delta\Phi_{ref}$	– Diferença de potencial do eletrodo de referência
$\Delta\Phi_{sol}$	– Diferença de potencial na solução
η_f	– Sobrepotencial no filme
$\eta_{f/s}$	– Sobrepotencial na interface filme/solução
$\eta_{m/f}$	– Sobrepotencial na interface metal/filme
A	– Ampères
Ah/kg	– Ampères hora por unidade de massa de material ativo
a_i	– Atividade da espécie i
C	– Concentração (mol/L) ou Capacidade (mAh/g)
C_i	– Capacidade em regime de descarga de i horas ou Concentração da espécie i.

LISTA DE ÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$E_{i=0}$	– Potencial medido contra eletrodo de referência, com corrente zero
F	– Constante de Faraday
I_d	– Corrente de descarga
mA/cm^2	– Densidade de corrente por unidade de área
mm	– Milímetro
Q_d	– Carga de descarga
R	– Constante universal dos gases
R_p	– Resistência das placas
T	– Temperatura
V	– Volts
Z	– Carga
$\Delta\Phi_{f/s}^0$	– Diferença de potencial na interface filme/solução, com corrente zero
$\Delta\Phi_{f/s}^{i\neq 0}$	– Diferença de potencial na interface filme/solução com corrente diferente de zero.
Sol	– Fase solução
S	– Fase sólida
M e R	– Tipos de placas
γ_i	– Coeficiente de atividade da espécie i

RESUMO

Foi realizada uma análise geral do processo de descarga das placas positivas empastadas das baterias de chumbo-ácido para testar o poder explanatório de dois modelos: o modelo de estado sólido, proposto neste trabalho, e o conhecido modelo de dissolução-precipitação, para explicar qualitativamente os resultados experimentais. Os dois modelos foram descritos e relacionados a dois fenômenos importantes: a existência, durante a descarga, de uma “zona de reação” contínua, que se desloca da superfície das placas na direção do seu interior e a possibilidade de “esgotamento” do ácido sulfúrico, especialmente nos casos de baixas concentrações de ácido e elevadas correntes de descarga, produzindo uma diminuição na quantidade de material ativo descarregado. Como resultado, foi analisada a influência, durante a descarga, da corrente de descarga e da solução de ácido sulfúrico nas curvas de potencial contra tempo, na capacidade e na resistência das placas, durante o transiente de descarga, especialmente no caso de baixas densidades de corrente de descarga. Este estudo foi realizado em dois tipos equivalentes de placas, produzidas por duas tecnologias de fabricação diferentes. Os resultados mostraram que ambos modelos, com a introdução de algumas modificações das suas formulações tradicionais, explicam os resultados experimentais encontrados.

Palavras-chave: Bateria Chumbo-ácido; Descarga; Modelo Estado Sólido; Modelo de Dissolução-precipitação.

ABSTRACT

Was made a general analysis of the discharge process of pasted positive plates of lead-acid batteries testing two models to understand qualitatively both phenomena: a solid-state reaction model, proposed in this work, and a known dissolution-precipitation reaction model. The two models are presented and related with two important phenomena: the existence of a reaction zone during the discharge which goes from the surface to the bulk of the plate active material and the possibility, for low H_2SO_4 concentrations and high rates of discharge, of sulfuric acid depletion, producing the reduction of the used active material. As a result, the influence of the rate of the discharge and the sulfuric acid concentration on: the potential *versus* time/charge curves during the discharge; the capacity; the plate resistance during the discharge transient, especially for very low discharge rate conditions, are analyzed. This is made for two equivalent plates from two different manufacturing technologies. Both models, with the introduction of some modifications from traditional formulations, explain the different found results.

Key-words: Lead-Acid Battery; Discharge; Solid State Model; Dissolution-precipitation Model.

1. INTRODUÇÃO

Devido a sua importância tecnológica, 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.

Atualmente, o interesse neste tipo de sistema tem aumentado exponencialmente com o desenvolvimento do carro elétrico e de sistemas tipo “*no-break*” cada vez mais sofisticados, que acarretaram à necessidade de melhorar a performance e as características das baterias de chumbo-ácido. Desta forma, a tecnologia de fabricação deste tipo de baterias tem dado, nos últimos anos, um salto qualitativo sem precedentes que permitiu, entre outras coisas, desenvolver as baterias de baixa manutenção (*low maintenance*), as livres de manutenção (*free maintenance*), com eletrólito imobilizado (gel) ou absorvido (*glass mat*), com desenhos construtivos inovadores, novas ligas metálicas, etc.

Neste contexto, um dos pontos críticos para o aperfeiçoamento destas novas tecnologias e seu futuro desenvolvimento, é a compreensão dos mecanismos cinéticos das reações de carga e descarga.

A visão tradicional da descarga aceita a mais de 120 anos, começa a ser questionada, à luz dos novos resultados experimentais. Em função desta situação, o presente trabalho tem dois objetivos principais:

- a) o primeiro objetivo desta dissertação é estudar o processo de descarga nas placas positivas das baterias de chumbo-ácido e propor um mecanismo que explique a evolução espacial e temporal deste processo nas placas;
- b) o segundo objetivo desta dissertação é propor um novo modelo para as reações de descarga da placa positiva, diferente das reações propostas pela teoria tradicional. Fundamentar o modelo teoricamente

e confrontá-lo com o modelo tradicional, aceito atualmente como modelo de descarga da placa positiva, analisando os pontos a favor e contra de cada modelo, no momento de interpretar os resultados experimentais.

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 o processo de descarga. O Capítulo 3 descreve o modelo de dissolução-precipitação e o modelo de estado sólido proposto. O Capítulo 4 apresenta os materiais e métodos. O Capítulo 5 apresenta os resultados e discussão. Finalmente o Capítulo 6 contém as conclusões.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. DESCOBRIMENTO DAS FONTES ELETROQUÍMICAS DE CORRENTE

O incentivo para o desenvolvimento de fontes eletroquímicas de corrente nasceu com as experiências de Galvani em 1789. Baseado nas experiências de Galvani, Volta desenhou as primeiras fontes de corrente práticas (a pilha de Volta) e formulou a primeira teoria sobre a produção de corrente eletroquímica, descartando as explicações de Galvani sobre a “corrente animal” [1]. Volta introduziu a “teoria do contato”, de acordo com a qual, a origem da corrente deve ser procurada na região de contato entre pares de metais, como no caso do zinco e do cobre. Seu trabalho, apresentado o dia 3 de março de 1800 à Real Sociedade de Londres foi o ponto de partida para a criação de numerosas fontes de corrente, denominadas células primárias galvânicas [1, 2]. Até 1890, novas fontes eletroquímicas de corrente foram encontradas mais ou menos empiricamente. Paralelamente crescia o questionamento sobre a origem desta corrente. Na época, se sabia que a eletrólise estava relacionada com a ação da corrente no eletrólito, assim, era esperado que a geração de corrente fosse um fenômeno químico, o que levou 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.

Em 1803-1805, Ritter observou que o fluxo de corrente entre dois eletrodos iguais, mergulhados num eletrólito, (cobre/cloreto de sódio/cobre) da origem a uma polarização. Após desligada a fonte externa de corrente, o sistema polarizado gerava uma corrente no sentido oposto [3]. Era o ponto de partida para o desenvolvimento das células secundárias de energia ou dos sistemas de armazenamento de energia.

Um caso particular é a ação da corrente que passa entre dois eletrodos de platina mergulhados em ácido sulfúrico. Este sistema gera oxigênio no eletrodo positivo e hidrogênio no negativo [4], permitindo a acumulação destes gases sobre os eletrodos, gerando corrente elétrica no sentido inverso, depois de desligada a fonte externa, consumindo os gases em contato com os eletrodos (célula a gás). Se estes

gases, produzidos por uma fonte externa independente, são fornecidos continuamente aos eletrodos, se tem uma célula a combustível.

2.2. DESENVOLVIMENTO DAS BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO SECUNDÁRIAS

Passaram-se mais de 50 anos desde as experiências de Ritter, antes que fosse descoberto que os eletrodos de chumbo podem ser permanentemente polarizados por uma fonte externa de corrente e que estes dispositivos são um sistema eficiente de armazenar energia [5, 6]. Em 1859, Gaston Planté, fez a primeira demonstração prática deste tipo de sistemas através de duas tiras de chumbo, separadas por fitas de borracha e mergulhadas numa solução de 10% de ácido sulfúrico. O sistema foi ligado a uma fonte de corrente externa e após um determinado período de tempo, tinha-se uma célula de 2 volts. A propriedade característica mais importante desta bateria era sua reversibilidade. A quantidade de energia armazenada (relacionada a sua capacidade) dependia da quantidade de dióxido de chumbo formado. A bateria de Planté requer um número considerável de ciclos de carga e descarga antes de atingir uma capacidade compatível com as necessidades para sua utilização prática. Planté chamava “formação” a este processo de aumento da capacidade. Durante a formação, o material ativo das superfícies dos eletrodos (PbO_2 e Pb) é transformado num material poroso. Até o desenvolvimento do dínamo em 1886, a falta de sistemas eficientes de carga para as baterias, não permitiu que estes sistemas encontrassem aplicações práticas, e permaneceram como curiosidades de laboratório. A partir do ano 1886, as baterias de chumbo ácido encontraram uma ampla gama de aplicações e as pesquisas se concentraram na aceleração do processo de formação, no desenvolvimento de novos processos de fabricação, teorias de funcionamento, etc. Com a chegada da indústria automotiva, no começo do século 20, se inicia uma nova era para as baterias de chumbo-ácido, com um crescimento exponencial, tanto na área de pesquisas como de aplicação. A segunda revolução para este tipo de baterias está acontecendo nestes últimos anos, devido à crescente demanda por energia, que tem expandido a utilização de dispositivos de acumulação de energia exponencialmente no caso das baterias em geral [7] e das baterias de chumbo-ácido em particular [8, 9]. Como consequência destas novas aplicações, especialmente das que se encontram em desenvolvimento

para o carro elétrico [10], para os sistemas fotovoltaicos [11], para os grandes sistemas estacionários de armazenamento de energia [12-18], para as novas baterias automotivas de 36-42 V [19-21] e na área das baterias seladas [22-25], as exigências sobre as tradicionais baterias de chumbo ácido, tipo industriais, têm crescido dramaticamente [26, 27]. A situação atual do desenvolvimento tecnológico das baterias de chumbo-ácido, não deixa mais espaço para a velha metodologia da tentativa e erro. Os desenvolvimentos mais recentes, como por exemplo, no caso das baterias seladas, livres de manutenção, que incluem a tecnologia da recombinação do oxigênio, foram possíveis devido à utilização de conhecimentos e modelos apropriados, fruto de anos de estudo na área [28-30].

Durante os últimos 50 anos, esforços consideráveis tem sido feitos para aperfeiçoar os modelos de funcionamento das baterias de chumbo-ácido. Devido à extrema complexidade deste tipo de sistema, tem sido impossível encontrar um modelo único que descreva adequadamente, em todos seus aspectos, o comportamento deste tipo de baterias. De fato, a impressão que se tem, a partir do levantamento bibliográfico, é que esta procura, por um modelo adequado, pode continuar ainda por muitos anos.

Os modelos existentes hoje, para explicar o funcionamento das baterias de chumbo ácido, podem ser divididos em 3 grandes grupos:

Modelos físico-químicos: estes modelos foram desenvolvidos para ganhar uma melhor compreensão dos fenômenos físicos, químicos e elétricos envolvidos nos processos de carga e descarga das células eletroquímicas em geral. Estes modelos podem levar em consideração a estrutura porosa dos eletrodos (denominados “placas” nas baterias), as velocidades de reação das diferentes componentes, a dilatação dos eletrodos, a formação de novas fases, etc. [31-37];

Modelos sistêmicos estacionários: desenvolvidos para explicar, durante um regime estacionário de carga ou descarga, as curvas de tensão contra tempo, a variação da resistência interna durante a descarga, a redução da capacidade real com o aumento da corrente de descarga, conhecida como lei de Peukert [37, 38], etc. Nestes modelos, alguns autores misturam expressões semi-empíricas (como a própria lei de Peukert) com equações de difusão e circuitos

elétricos equivalentes [36, 39-42], no entanto outros autores utilizam sistemas de aproximações sucessivas, nos quais a bateria é considerada como sendo um sistema elétrico de duas conexões, com curvas características de tensão/corrente não lineares [43]. Um bom número destes modelos são sumariados e discutidos por W. A. Facinelli na sua tese de doutorado [44];

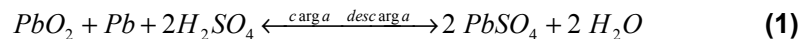
modelos sistêmicos dinâmicos. Finalmente temos os modelos que tentam descrever o comportamento dinâmico da célula durante sua operação. Neste sentido, para descrever o comportamento da dupla camada e os fenômenos de difusão, foram utilizados circuitos elétricos equivalentes com associações de capacitores e resistências em série/paralelo [45, 46]. A necessidade de modelos dinâmicos apropriados é consequência das características da utilização de baterias, por exemplo, para aplicações fotovoltaicas, onde o regime de carga depende da insolação e o regime de descarga depende do consumidor, ambos muito irregulares na prática. O mesmo se aplica a baterias utilizadas no desenvolvimento de veículos elétricos, onde a operação de descarga é irregular [21]. Estes modelos dinâmicos foram desenvolvidos principalmente como uma ferramenta para poder prever o estado de carga das baterias durante este tipo de regimes de operação. Avanços neste tipo de modelo influenciam o desenvolvimento de melhores modelos dos tipos físico-químicos e sistêmicos estacionários.

Analisando historicamente todos estes tipos de modelos vemos que os modelos mais antigos se concentram na procura de soluções analíticas de equações diferenciais, combinadas com circuitos elétricos equivalentes. Os modelos mais recentes se concentram na solução das mesmas equações, mas utilizando quase exclusivamente métodos numéricos, permitindo o estudo de um enorme número de parâmetros envolvidos nos processos. Neste último caso, a desvantagem das soluções numéricas é que os resultados têm que ser aceitos quase sem compreensão dos fenômenos que estão por traz deles, e o mais grave é que, como o número de parâmetros a serem estimados é grande, às vezes, estes parâmetros são forçados a tomar valores subjetivos para aproximar melhor os dados experimentais, sem a certeza de que isto corresponde a alguma realidade física. Por exemplo, na expressão utilizada no modelo de Shepherd, para descrever a variação do potencial durante a carga ou descarga [47], existe um parâmetro “resistência interna” que pode ser negativo se

derivado a partir das curvas reais de potencial (isso não quer dizer que resistências negativas não existem, há sistemas reais com resistências negativas no sentido que quando se aumenta o potencial diminui a corrente, por exemplo, certas formas de transição ativo/passiva em estado estacionário constante).

2.3. MODELOS FÍSICO-QUÍMICOS DOS PROCESSOS DE DESCARGA

Historicamente, Gladstone e Tribe, em 1881-1883, foram os primeiros a propor um modelo consistente para explicar os processos de carga e descarga nas baterias de chumbo-ácido [48]. As reações propostas por eles, para descrever a carga e descarga, foram chamadas de teoria do duplo sulfato:

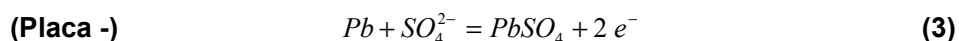
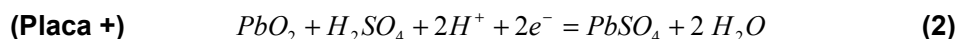


Esta equação revela a relação estequiométrica total da participação do ácido sulfúrico na reação. Esta interpretação do papel do ácido sulfúrico é diferente da idéia formulada por Planté que considerava que o único fator importante eram as fases sólidas, ou seja, as diferenças entre os eletrodos positivo e negativo. As equações propostas por Gladstone e Tribe foram seguidamente colocadas em dúvida, principalmente devido a que as reações que acontecem nas placas das baterias não são completas. Por exemplo, em 1933. Riesenfeld e Sass, propuseram outros produtos como resultado das reações [49]. Mas as controvérsias foram sendo eliminadas, na medida em que as medidas experimentais determinaram firmemente que após a descarga se observava a presença de sulfato de chumbo em ambas as placas, o que foi atribuído ao produto das reações que acontecem nos eletrodos [50]. Atualmente, a teoria do duplo sulfato, com mais de 120 anos de vida, é aceita pela maior parte da comunidade científica, como sendo a teoria certa para descrever as reações de carga e descarga em baterias de chumbo-ácido. Durante estes 120 anos, a teoria do duplo sulfato, não tem sofrido alterações importantes, sendo que a maioria das correções se limitaram a assuntos que a teoria inicial não abordou, como alguns problemas termodinâmicos que se relacionam à entalpia. Mais concretamente, a entalpia, a energia livre de Gibbs e seus coeficientes de temperatura para estas reações do duplo sulfato, tem sido alvo de muitas discussões. Devido a concentração de ácido sulfúrico variar consideravelmente durante os processos de carga e descarga,

numerosas pesquisas, da sua termodinâmica, tem sido realizadas por muitos cientistas da época [51-54] sendo refinadas e confirmadas mais tarde [55-57]. A partir de 1954, estes estudos termodinâmicos foram ampliados pelo descobrimento de dois fatos importantes:

- a) A descoberta de duas formas cristalográficas de PbO_2 no material ativo, o α - PbO_2 e o β - PbO_2 , que implicaram em alterações de algumas grandezas termodinâmicas utilizadas. As energias livres das duas modificações do PbO_2 variam levemente, entretanto que os valores das entropias são muito diferentes [58-60];
- b) a eletroquímica de materiais que existem entre limites de fases bem definidos (por exemplo no caso do PbO_2 e o ácido sulfúrico) passou a ser interpretada e explicada).

Estes estudos forneceram valores mais exatos para as constantes termodinâmicas, sem questionar a validade da teoria do duplo sulfato. Considerando a faixa de $pH < 3$, as reações da teoria do duplo sulfato, representadas pela equação (1), podem ser divididas em duas reações, uma acontecendo no eletrodo positivo e outra no eletrodo negativo:



Já a cinética da reação total, descrita estequiometricamente por (1), e cuja termodinâmica foi amplamente discutida, ainda tem que ser explicada. Para tentar decifrar a cinética e associar um modelo aos processos que acontecem nas baterias de chumbo-ácido, Bode estudou em 1976 a formação do sulfato de chumbo durante a descarga. Os trabalhos realizados por Bode, Panesar e Voss [61-63], determinam os perfis de sulfatos de chumbo encontrados nas seções transversais de placas (positivas e negativas) de baterias de chumbo-ácido, após descargas a distintas densidades de corrente (Figuras 01 – 06). É importante destacar que essas curvas foram obtidas para distintos momentos do processo de descarga (depois de extraídas das placas cargas

equivalentes a 0%, 25%, 50% e 100 % do que é possível retirar das mesmas na prática).

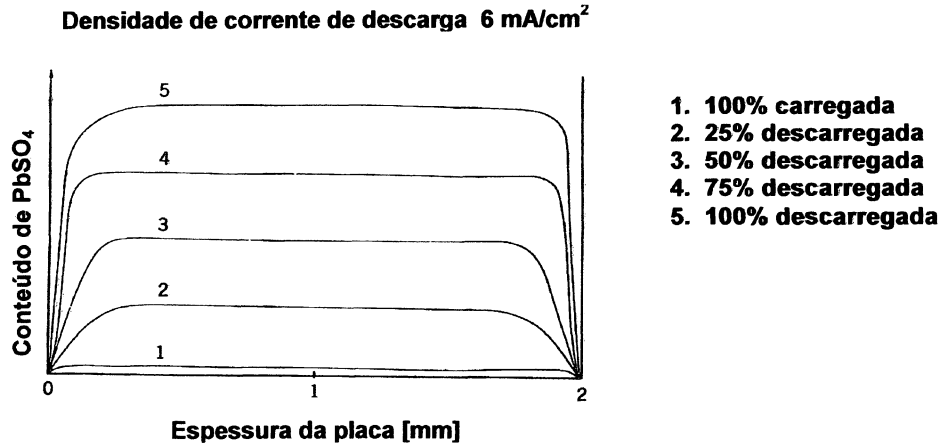


Figura 1. Distribuição do sulfato de chumbo na placa positiva durante uma descarga a 6 mA/cm², como função da profundidade das descarga [61, 62].

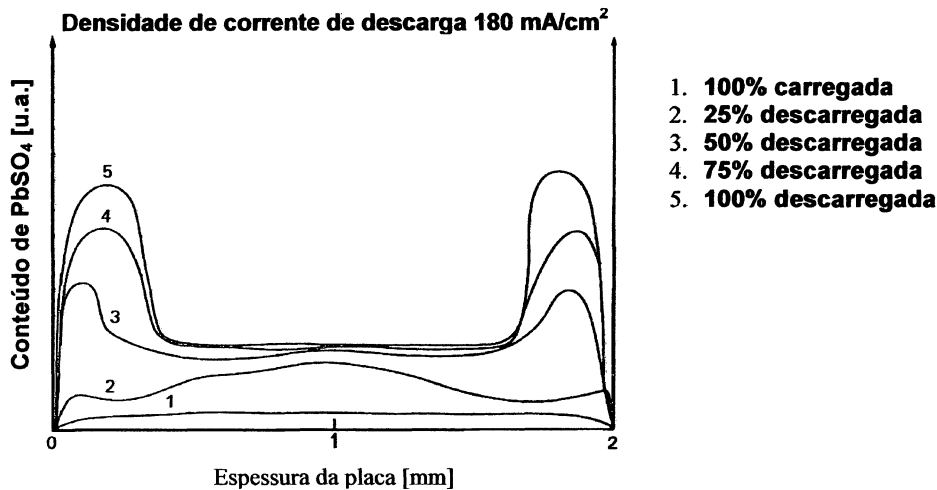


Figura 2. Distribuição do sulfato de chumbo em função da espessura da placa positiva durante uma descarga a 180 mA/cm², como função da profundidade das descarga [63].

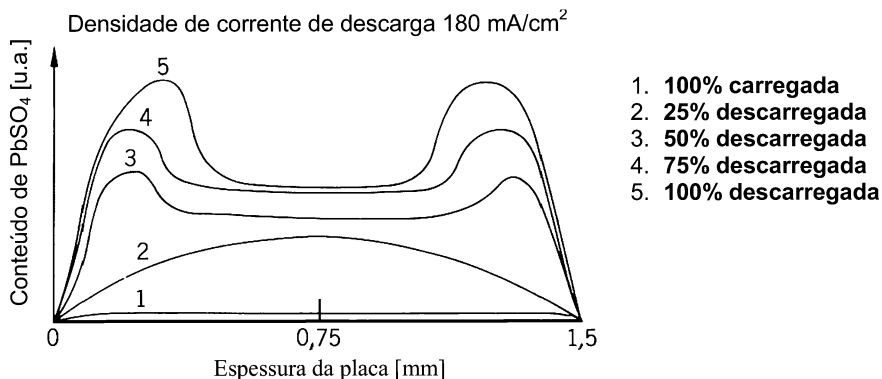


Figura 3. Distribuição do sulfato de chumbo na placa negativa durante uma descarga a 180 mA/cm², como função da profundidade das descarga [61, 62].

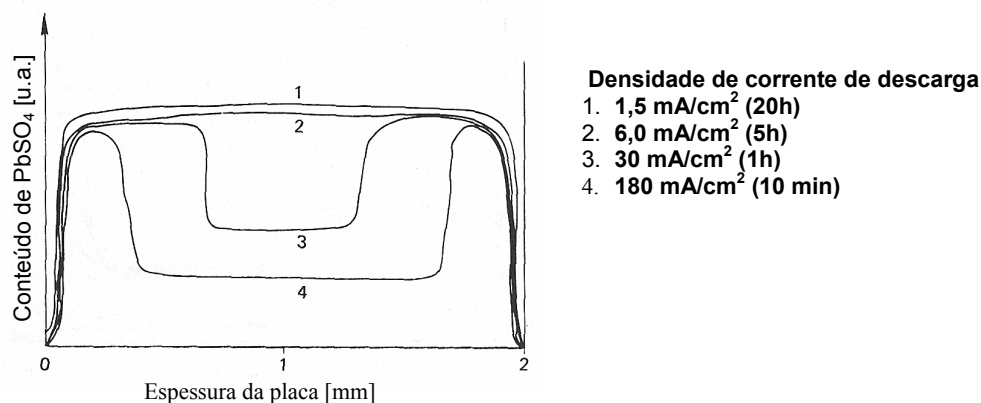


Figura 4. Distribuição do sulfato de chumbo através da espessura da placa positiva descarregada como função da densidade de corrente de descarga [61, 62].

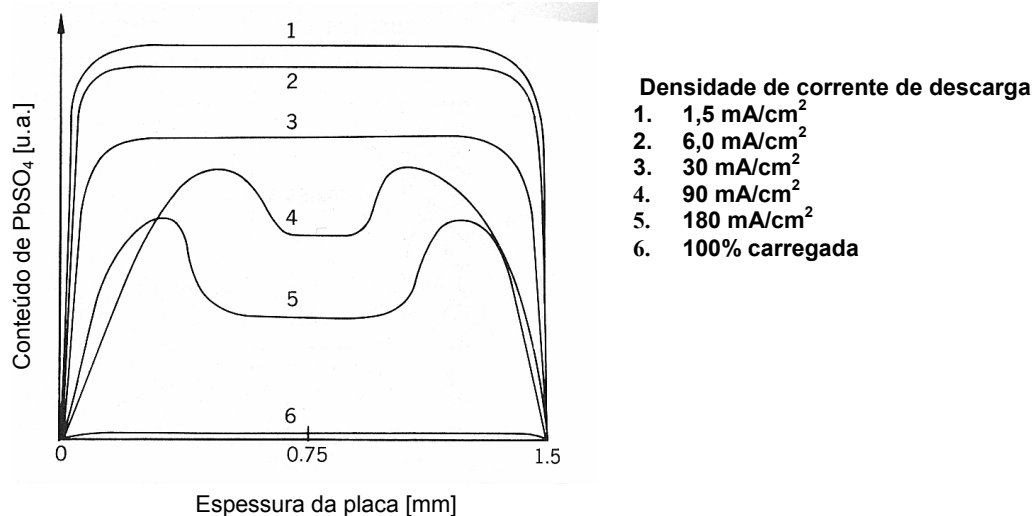


Figura 5. Distribuição do sulfato de chumbo através da espessura da placa negativa descarregada como função da densidade de corrente de descarga [61, 62].

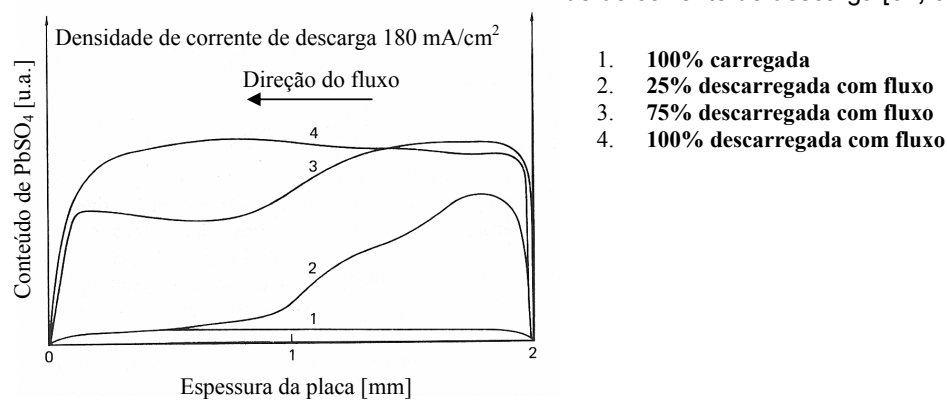


Figura 6. Distribuição do sulfato de chumbo através da espessura da placa positiva descarregada, com fluxo de ácido sulfúrico, de um lado ao outro, como função da profundidade de descarga [63].

Na literatura a explicação destes perfis é totalmente descritiva. Por exemplo, é aceito que a descarga começa na altura dos orifícios dos poros, na superfície das placas, e que logo acontece nas regiões mais internas dos poros. O avanço da reação, na direção do interior dos poros, é limitado por difusão ou por corrente, dependendo da densidade de corrente utilizada na descarga [37]. Esta explicação propõe que uma vez que o orifício de entrada dos poros está completamente fechado pelo sulfato de chumbo (produto do processo de descarga), para manter a reação no interior dos poros, os íons sulfato da solução precisam difundir através desta camada de sulfato que fecha a entrada dos poros. Assim, para grandes densidades de corrente, a difusão do ácido limita o processo de descarga e a concentração de ácido no interior dos poros diminui até se esgotar [41]. A aplicação de modelos, desenvolvidos a partir desta explicação, reproduzem certas distribuições de sulfato de chumbo [35, 41], mas diferem consideravelmente dos perfis experimentais obtidos por Bode, Haebler, Panesar e Voss (apresentados nas Figuras 01-06).

As principais diferenças entre os modelos e as medidas experimentais são enunciadas a seguir:

- a) experimentalmente, para correntes relativamente altas de descarga, o sulfato de chumbo se distribui em duas camadas muito planas (como dois “degraus”) de diferentes espessuras, com a camada de maior espessura na parte externa dos poros. A diferença de espessura entre as duas camadas é maior quanto maior a densidade de corrente de descarga;
- b) a zona de transição, entre as duas regiões com diferentes espessuras de sulfato de chumbo, é extremamente delgada (H. Bode a denomina “parede”, em analogia a uma parede vertical que une os dois “degraus”);
- c) a posição da “parede”, para uma mesma placa, é função da densidade de corrente;
- d) a espessura dos dois “degraus” de sulfato de chumbo é constante para uma mesma densidade de corrente. Em principio, era de se esperar que uma vez esgotado o ácido dentro dos poros, como propõe a explicação destes perfis,

a espessura da “parede” de sulfato na placa deveria permanecer constante e não depender da densidade de corrente. Como não é o caso, deve existir uma difusão de ácido, não contemplada no modelo inicial.

Em geral, os modelos computacionais que tentam descrever os perfis de sulfatos de chumbo levam em consideração as variações no fluxo de ácido devido ao fechamento dos poros pelo próprio sulfato de chumbo e, a variação de porosidade e da concentração de ácido, além de considerar a variação da resistência de polarização com a profundidade de descarga [35]. Não é possível ter uma visão da evolução temporal do sistema, devido a parâmetros importantes, como a resistividade do ácido sulfúrico e sua concentração, estão continuamente variando durante a descarga. Por outro lado, os modelos utilizando circuitos elétricos com resistência e capacitores equivalentes, com suas malhas e equações para os nós, só podem ser um tênue reflexo da realidade, com fortes desvios, especialmente para placas empastadas, devido aos seguintes problemas:

- a) as partículas na região próxima à superfície dos poros, individualmente, são de materiais bons condutores (chumbo ou dióxido de chumbo) ou isolantes (sulfatos). Mas, numa placa parcialmente carregada, temos uma mistura de ambos tipos de partículas;
- b) a condução elétrica neste sistema é extremamente complicada. É aceito que as placas podem ser descritas como formadas por uma estrutura básica (o “esqueleto”) que fornece o suporte mecânico e é formado por material condutor e uma estrutura denominada “energética”, que é a parte que toma parte nos processos de carga e descarga. O “esqueleto” é coberto pela parte “energética”, formada principalmente pela superfície dos poros [64-65.]. As partículas condutoras, na estrutura energética, podem estar em contato com outras partículas condutoras ou com partículas isolantes. No primeiro caso, a corrente flui facilmente, no segundo caso, a corrente, para passar a outra partícula condutora, tem que ir pelo ácido [66.];
- c) partículas podem estar completamente rodeadas por sulfato e nunca serem carregadas ou descarregadas;
- d) a sulfatação e a existência de distintos tipos de sulfatos, dificultam o mecanismo de condução [38];

- e) a placa modifica continuamente sua estrutura durante a ciclagem, pelo que seu comportamento atual é parte de um valor médio, calculado sobre toda sua vida útil;
- f) os verdadeiros potenciais nas vizinhanças de partículas com formas tão irregulares, nunca poderão ser calculados.

Da mesma forma, um modelo de poros, com uma solução analítica, só pode ser um modelo ruim, que representa valores médios, quando aplicado a este tipo de sistemas (mesmo assim, possui a vantagem de fornecer um melhor entendimento dos problemas fundamentais, a diferença dos modelos puros de simulação computacional com muitos parâmetros ajustáveis).

Uma das tentativas para resolver este problema, foi através de um novo modelo de poros que lembra os modelos clássicos de poros cilíndricos com algumas modificações [66]. Neste modelo, os autores propõem que a queda de potencial na direção longitudinal dos poros é desprezível e que durante uma descarga a corrente constante o sulfato de chumbo se formará sobre toda a superfície dos poros, ou seja, toda a área real da placa, parte interna e externa, se descarrega simultaneamente. A diferença com os modelos de poros cilíndricos clássicos, que consideram que a reação de sulfatação começa na entrada do poro e se avança na direção longitudinal [67-69] é que neste modelo, os autores, consideram o fenômeno temporário (restringido ao começo da descarga) e assim ele é desprezado. Os autores consideram que o “*coup de fouet*” é uma manifestação deste fenômeno temporário, descrito como sendo devido à baixa resistência inicial dos poros que passa a ser considerável, quando toda a superfície dos poros é recoberta de uma fina camada de sulfato de chumbo [66]. O modelo proposto por estes autores é válido só na fase seguinte, após o “*coup de fouet*”, na região do patamar de descarga (as distintas regiões da descarga das placas positivas serão analisadas no item 5.1). Este modelo, como os modelos clássicos de poros cilíndricos, adota uma série de simplificações, entre elas a seção constante dos poros, não são consideradas as mudanças estruturais (mudanças de volume devido às transformações), não é considerada a mudança na concentração do ácido dentro dos poros, não é considerado o efeito dos expansores, os potenciais nos poros são substituídos pelos valores médios e o sistema é considerado homogêneo espacialmente. Estas simplificações permitem reduzir o sistema real a um sistema de uma ou duas dimensões.

Para interpretar estes modelos que incluem os poros, é bom lembrar qual é o modelo utilizado para descrever a estrutura de poros nas placas. Em geral os poros são classificados em duas classes: macroporos ou poros de transporte (com tamanhos acima de $0,05 \mu\text{m}$) e microporos ou poros de reação (com tamanhos menores a $0,05 \mu\text{m}$) [65]. Os macroporos fornecem a principal via de entrada e saída de água e íons, comunicando o volume da solução com as partes internas dos poros. Estes macroporos formam a parte principal da porosidade. Os microporos são responsáveis pela área superficial real das placas, onde acontecem as reações eletroquímicas [64].

A maior parte dos estudos experimentais, feitos sobre o material ativo das placas positivas das baterias de chumbo ácido, tem sido feitos em placas positivas do tipo empastadas [70-73]. Mesmo assim, poucos artigos propõem e discutem modelos que expliquem detalhadamente o processo de descarga, em todos seus aspectos [74]. Novos estudos realizados recentemente sobre este mecanismo, em eletrodos planos, permitiram desenvolver novos modelos ou aperfeiçoar os já existentes [75], mas estes modelos não foram testados nos processos de descarga em placas reais, principalmente devido às dificuldades em extrapolar os resultados obtidos em eletrodos planos aos reais eletrodos porosos, como são o Pb na placa negativa e o PbO_2 na positiva.

Pelos trabalhos publicados e pela diversidade de modelos apresentados na revisão bibliográfica, se pode concluir que existe a necessidade de aprofundar os estudos dos mecanismos e modelos de descarga das placas em geral, e da placa positiva em particular, pois o conhecimento dos mecanismos e dos passos das reações é fundamental para continuar a melhorar a performance das baterias e para sua evolução tecnológica.

3. MODELOS DE DISSOLUÇÃO-PRECIPITAÇÃO E DE ESTADO SÓLIDO

O objetivo desta dissertação é estudar o processo de descarga das placas positivas empastadas das baterias de chumbo-ácido, propondo mecanismos que expliquem a evolução espacial e temporal deste processo nas placas, assim como, propor novos modelos para a reação de descarga. Para isso, inicialmente é apresentada uma introdução geral à eletroquímica destes sistemas.

3.1. ELETROQUÍMICA DA PLACA POSITIVA DAS BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO.

Antes de descrever o modelo de descarga por zonas, proposto neste trabalho, é necessária uma introdução sobre a formação dos potenciais e sua distribuição nas interfaces eletrodo/solução.

3.1.1. Potenciais de Equilíbrio

A primeira questão é explicar como se forma uma diferença de potencial de equilíbrio na superfície de contato entre duas fases, por exemplo, entre o dióxido de chumbo - PbO_2 e o chumbo - Pb , como apresentado na Figura 7.

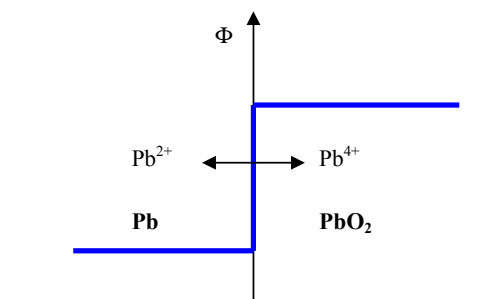
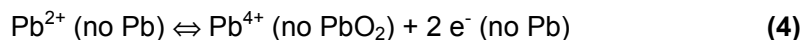


Figura 7. Potencial de equilíbrio na interfase $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$.

No equilíbrio, na interface entre o PbO_2 e o Pb se tem:



onde os potenciais eletroquímicos satisfazem a condição de equilíbrio eletroquímico,

$$\bar{\mu}_{\text{Pb}^{2+}} (\text{Pb}) = \bar{\mu}_{\text{Pb}^{4+}} (\text{PbO}_2) + 2\bar{\mu}_{\text{e}^-} (\text{Pb}) \quad (5)$$

onde o potencial eletroquímico é:

$$\bar{\mu}_{x^{z+}}^{\alpha} (\text{eletroquímico}) = \mu_{x^{z+}}^{\alpha} (\text{químico}) + zF\Phi^{\alpha} \quad (6)$$

onde:

X^{z+} - íon considerado

α - fase em consideração

Formalmente, o potencial eletroquímico de uma espécie deriva do trabalho necessário para incorporar essa espécie numa matriz (entorno), considerando que essa espécie a ser incorporada, se desloca do infinito até a posição que irá ocupar na matriz. Neste contexto se considera que no infinito a espécie não interage com ninguém (seu potencial é zero devido à ausência de qualquer campo). Assim o trabalho de incorporar esta espécie na matriz inclui formalmente duas partes. Uma parte elétrica ($zF\Phi$) que corresponde às interações de longo alcance e uma química (μ_x) correspondente às interações de curto alcance.

A parte elétrica é o trabalho necessário para deslocar a carga desde o infinito até o local desejado, vencendo os campos elétricos existentes. Esta parte elétrica tem por sua vez duas partes, uma para vencer o campo e chegar próximo da superfície (vencendo o potencial denominado Potencial de Volta ou Potencial Coulombiano Ψ) e outra para entrar na fase (vencendo o denominado Potencial de Superfície ζ), e este trabalho é z vezes a carga de um mol elétron (zF) vezes o potencial elétrico Φ (que é o de Volta mais o de Superfície). No caso de um íon com carga $+2$ o trabalho será igual a $+2F\Phi$.

A outra parte é a parte química, ou seja, a forma como as nuvens eletrônicas dos íons adjacentes dentro da matriz, e o próprio íon, interagem formando uma ligação química com o novo íon incorporado, abrindo uma vacância ou deformando a rede, de forma que o íon incorporado adquira uma certa energia de ligação, a qual é diferente para entornos diferentes (o potencial químico, como o elétrico, são valores médios).

Desta forma a equação de equilíbrio para os potenciais eletroquímicos pode ser decomposta formalmente em uma parte química e uma elétrica:

$$\mu_{Pb^{2+}}(Pb) + 2F\Phi(Pb) = \mu_{Pb^{4+}}(PbO_2) + 4F\Phi(PbO_2) + 2\mu_e(Pb) - 2F\Phi(Pb) \quad (7)$$

de onde se obtém,

$$2F[\Phi(Pb) - \Phi(PbO_2)] = \frac{\mu_{Pb^{4+}}(PbO_2) + 2\mu_e(Pb)}{2F} - \mu_{Pb^{2+}}(Pb) \quad (8)$$

Na expressão (8), o termo da esquerda representa uma diferença de potencial (de longo alcance, elétrica) devido à diferença de energia de curto alcance (química), derivada do fato do entorno numa matriz de Pb^{4+} ser diferente do entorno numa matriz de Pb^{2+} . Desta forma, sempre temos uma diferença de potencial nas interfaces.

Outro exemplo útil em baterias, representado na Figura 8, é o caso da interface entre um sólido e uma solução, como poderia ser o caso do Pb^{2+} em fase sólida (no eletrodo) e em fase solução.

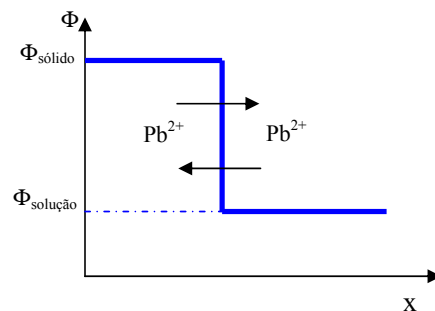
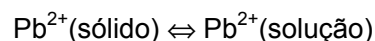


Figura 8. Equilíbrio na interface Pb^{2+} (eletrodo Pb)/ Pb^{2+} (solução $PbNO_3$) neste caso se tem:

Neste caso se tem: (9)



Onde no equilíbrio se cumpre:

$$\bar{\mu}_{Pb^{2+}}(sólido) = \bar{\mu}_{Pb^{2+}}(solução) \tag{10}$$

Decompondo nas partes elétrica e química se obtém,

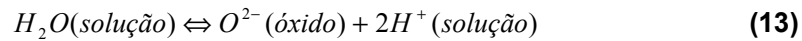
$$\mu_{Pb^{2+}}(Pb) + 2F\Phi(Pb) = \mu_{Pb^{2+}}(solução) + 2F\Phi(solução) \tag{11}$$

Onde, após agrupar os termos, se chega à seguinte relação:

$$\Phi(Pb) - \Phi(solução) = \frac{\mu_{Pb^{2+}}(Pb) - \mu_{Pb^{2+}}(solução)}{2F} \tag{12}$$

Novamente aparece uma diferença de potencial elétrica na interface devido à diferença de potencial químico das espécies nas diferentes fases.

Outra interface interessante é a interface PbO_2 / HCl ou $NaClO_4$ (eletrólito). Não foi colocado o H_2SO_4 porque formaria $PbSO_4$. Neste caso, representado na Figura 9, se tem um equilíbrio com a participação de H_2O que se decompõe segundo:



É necessário lembrar que a estrutura do PbO_2 é uma estrutura aberta, onde o íon O^{2-} a ser incorporado na matriz, se movimentam com relativa facilidade entre as camadas de O^{2-} vizinhas do PbO_2 , como indicado na Figura 10.

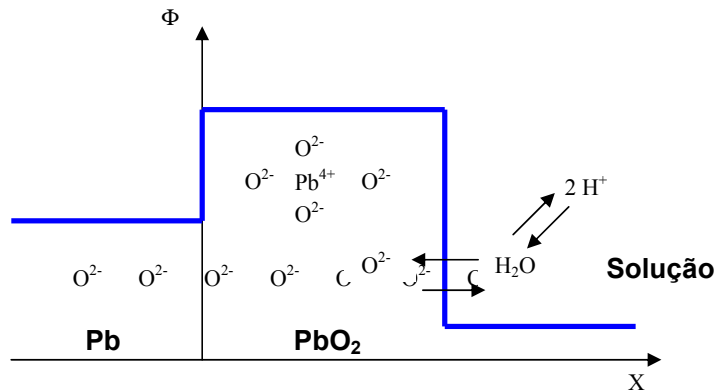


Figura 9. Equilíbrio na interface PbO_2 / Solução.

Evidentemente, diferentes estequiometrias, por exemplo, do PbO_2 , mudam os potenciais na interface $\text{PbO}_2/\text{solução}$, porque mudam as interações químicas do H^+ com seu entorno (ou o que é o mesmo muda a interação do Pb^{4+} com seu entorno). Em outras palavras muda o potencial químico μ_{H^+} .

Outra forma de mudar o potencial da interface é mudar a concentração de O^{2-} na solução, assim muda o $\mu_{\text{O}^{2-}}$ (pois muda sua atividade) e teremos outro equilíbrio com outro valor de potencial.

Desta forma, tomando um sistema $\text{Pb}/\text{PbO}_2/\text{Solução}$ de HCl (ou HClO_4 ou NaClO_4 , etc., sem Pb^{2+} em solução), se tem 2 interfaces que geram suas respectivas diferenças de potencial, como indicado na Figura 12.

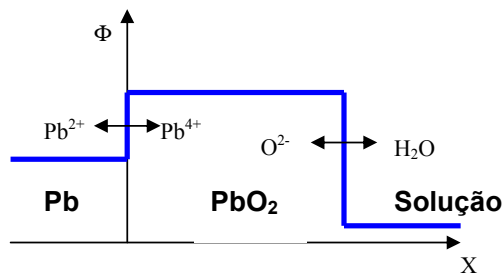


Figura 12. Potencias na interface $\text{Pb}/\text{PbO}_2/\text{Solução}$.

3.1.2. Processo de Descarga

O que significa descarregar um eletrodo?

Supondo dois eletrodos (PbO_2 e Pb , como no caso das baterias de chumbo-ácido) mergulhados numa solução de ácido sulfúrico, durante a descarga dos

eletrodos o potencial evolui qualitativamente em forma semelhante à apresentada na Figura 13.

A queda de potencial durante a descarga (medida contra um eletrodo de referência), implica que o potencial Φ está diminuindo. Segundo a teoria do duplo sulfato, esta diminuição do potencial Φ pode estar acontecendo: na solução, na interface $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4/\text{solução}$ (no eletrodo positivo de PbO_2) ou na interface $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{solução}$ (no eletrodo negativo).

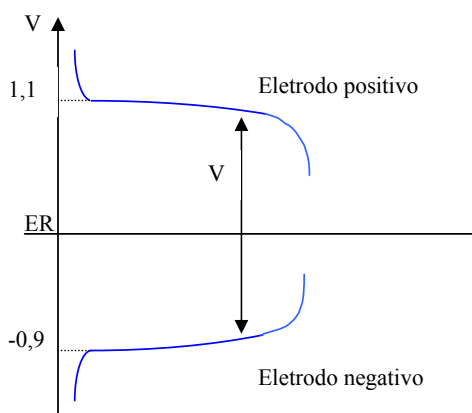


Figura 13. Evolução dos potenciais dos eletrodos positivo e negativo durante a descarga.

A pergunta agora é onde acontece realmente a mudança do potencial Φ ?

Pode-se partir da premissa de que na solução nada muda, considerando que a solução é suficientemente concentrada e que qualquer diferença de potencial que puder aparecer seria rapidamente neutralizada. Desta forma, eliminando o eletrólito, ficam as interfaces. A seguir é analisado o caso para as situações com e sem passagem de corrente, no caso de um sistema metal (m), filme (f), solução (s), quando o potencial (E) é determinado contra um eletrodo de referência que possui sua própria diferença de potencial interno metal/solução ($\Delta\Phi_{\text{ref}}$).

Na situação com corrente zero ($i=0$) se tem:

$$E_{i=0} = \Delta\Phi_{m/f}^0 + \Delta\Phi_{f/s}^0 + \Delta\Phi_{\text{ref}} \quad (19)$$

Onde:

$\Delta\Phi_{m/f}$ - diferença de potencial metal/filme

$\Delta\Phi_{f/s}$ - diferença de potencial filme/solução

$\Delta\Phi_{ref}$ - diferença de potencial do eletrodo de referência.

$\Delta\Phi^0$ – indica a diferença de potencial de corrente zero

No caso onde há passagem de corrente, a situação é:

$$E_{i \neq 0} = \Delta\Phi_{m/f} + \Delta\Phi_f + \Delta\Phi_{f/s} + \Delta\Phi_{ref} + \Delta\Phi_{solução} \quad (20)$$

Onde:

$\Delta\Phi_{solução}$ - diferença de potencial na solução

$\Delta\Phi_f$ - diferença de potencial no filme

Onde o $E_{i \neq 0}$ e $E_{i=0}$ são medidos contra um eletrodo de referência.

O $\Delta\Phi_f$ de corrente zero é igual a 0, mas quando passa corrente é diferente de 0, pois consideramos o fluxo de corrente através do filme iônico.

O $\Delta\Phi_{ref}$ é constante, pelas características intrínsecas de qualquer eletrodo de referência (passa corrente, mas não muda o potencial).

O $\Delta\Phi_{solução}$ foi assumido como sendo = 0 (supondo-se uma solução com condutividade iônica suficiente).

Desta forma, se obtém que a polarização é:

$$\text{Polarização} \equiv E_{i \neq 0} - E_{i=0} = [\Delta\Phi_{m/f} - \Delta\Phi_{m/f}^0] + [\Delta\Phi_f - 0] + [\Delta\Phi_{f/s} - \Delta\Phi_{f/s}^0] \quad (21)$$

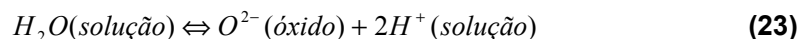
Definindo $[\Delta\Phi_f - \Delta\Phi_f^0] = \eta_i$ – sobrepotencial, se obtém:

$$E_{i \neq 0} = \eta_{m/f} + \eta_i + \eta_{f/s} + E_{i=0} \quad (22)$$

Onde, $\eta_{f/s}$ é geralmente constante, ou seja, $\Delta\Phi_{f/s}^{i \neq 0} = \Delta\Phi_{f/s}^0$ (isto é correto só na zona de passivação do filme).

Por que?

Porque para essa interface, a situação é descrita pela reação:



onde a $i = \bar{i} - \bar{i} \ll i^0$, com i^0 sendo a corrente de troca da reação (23).

Na descarga dos eletrodos, a corrente elétrica positiva flui para fora do eletrodo positivo pelo circuito externo, o que é o mesmo que introduzir cargas negativas (do circuito externo) ao eletrodo positivo (e ao carregar a situação é a inversa). Quem se movimenta no filme, que se forma durante a descarga, é o O^{2-} , e sua concentração é elevada na interface filme/solução, desta forma se considera que há suficientes O^{2-} para manter o potencial constantemente muito próximo do seu valor para corrente zero, dando sustento a qualquer corrente que seja necessário passar pela interface. Desta forma, passa corrente e praticamente não muda a diferença de potencial na interface f/s (a corrente que passa deve ser pequena em relação à corrente de troca).

Assim, o ponto **A** na figura 14 (onde estão representados os potenciais de equilíbrio, para corrente zero), é fixo [76-78]. Como o ponto **A** é fixo, ao diminuir o potencial do eletrodo durante a descarga, o potencial na interface adota uma distribuição e forma semelhante à representada na Figura 15. Assim, se há uma diferença de potencial aplicada ao eletrodo positivo de aproximadamente 1 V, o campo elétrico no filme, que se forma na interface eletrodo/solução, será $E = \Delta\Phi_f / L = 1/10^{-4} = 10^4$ V/m (considerando filmes formados no momento inicial da descarga, ou seja de dimensões da ordem de 10^{-4} m).

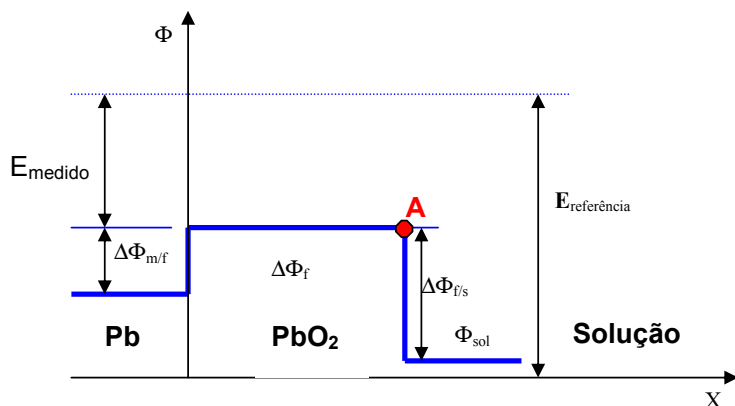


Figura 14. Potenciais de equilíbrio na interface Pb/PbO₂/Solução.

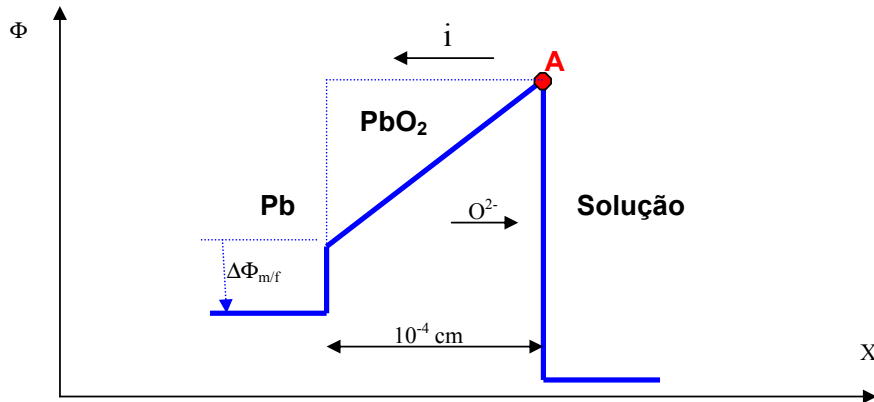


Figura 15. Distribuição do potencial na interface Pb/PbO/PbO₂/Solução durante a descarga.

Onde:

Quando $i=0$, $\Delta\Phi_{m/f}^0$ deve ser igual ao $\Delta\Phi_{m/f}$ pois a superfície metal/filme praticamente não se polariza durante a passagem da corrente eletrônica (por tunelamento) para reduzir o Pb^{4+} a Pb^{2+} . O sobrepotencial na interface metal/filme - $\eta_{m/f}$ não é função da corrente (pois é só passagem de elétrons que, comparativamente a mover íons, não precisam praticamente de sobrepotencial). O sobrepotencial no filme - η_f é função da corrente, por exemplo, uma função $g(i)$. Assim o potencial será $E = g(i) + E_{i=0}$.

Deve-se lembrar, observando a Figura 15, que o íon Pb^{4+} , que forma a matriz do PbO_2 , não pode se mover, pois se acumularia na interface metal/filme (ou em qualquer outro lugar). A interpretação do que acontece, sobre que íon se movimenta e como, é diferente segundo qual das duas teorias, a serem descritas neste capítulo, está sendo utilizada, a teoria da dissolução precipitação ou a teoria da reação de estado sólido. Estas interpretações serão discutidas nos respectivos modelos e,

quando forem apresentados os resultados experimentais pelo ponto de vista dos mesmos.

3.2. MODELO DE DISSOLUÇÃO/PRECIPITAÇÃO

O modelo de dissolução/precipitação é o modelo aceito atualmente pela maioria dos pesquisadores da área, para descrever as reações que acontecem nos eletrodos positivos e negativos nas baterias de chumbo-ácido [37, 75, 79-80]. Basicamente, este modelo supõe que as reações do duplo sulfato, propostas por Gladstone e Tribe [48] e descritas nas equações (1), (2) e (3), acontecem pelo mecanismo de dissolução/precipitação. Segundo este mecanismo, os íons Pb^{4+} , da matriz de PbO_2 , que se encontram na interface PbO_2 /solução, recebem 2 elétrons, e passam a Pb^{2+} (ver Figura 16).

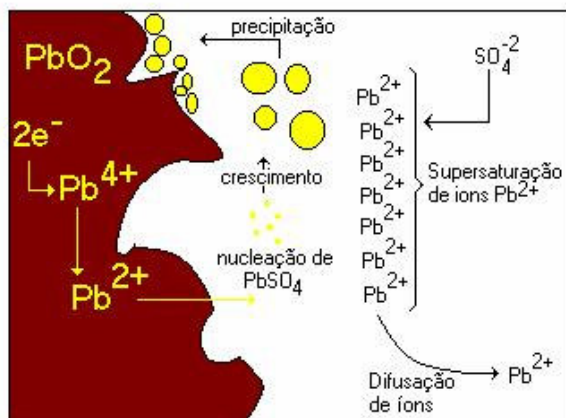


Figura 16. Esquema do mecanismo de dissolução – precipitação.

Após esta etapa de transferência de elétrons, os Pb^{2+} se dissolvem na solução criando um estado supersaturado de íons Pb^{2+} . O estado de supersaturação, que segundo esta teoria é a causa do aparecimento do “*coup de fouet*”, ou seja, de um pico catódico de potencial nos momentos iniciais da descarga [71, 81-82], permite a nucleação da nova fase, o $PbSO_4$, em solução. Após o aparecimento dos primeiros núcleos de $PbSO_4$ em solução, a precipitação de $PbSO_4$, sobre estes núcleos, aconteceria de forma regular e constante, no seio da solução de ácido sulfúrico saturada com íons Pb^{2+} . Quando o sulfato de chumbo

atinge seu limite de solubilidade, aconteceria a precipitação destes cristais sobre o PbO_2 . Uma revisão completa destes processos está disponível [84] e periodicamente são publicadas bibliografias da literatura mais recente sobre este assunto [84-85]. Na **Figura 16** pode-se ver a representação esquemática deste mecanismo.

3.3. PROPOSTA DE MECANISMO E DE NOVO MODELO PARA A REAÇÃO DE DESCARGA [86]

3.3.1. Modelo de Estado Sólido:

A pesar do imenso volume de publicações a favor do modelo de dissolução/precipitação, nos últimos anos têm surgido propostas de novos modelos de reação, do tipo de estado sólido, para descrever o funcionamento das placas positivas das baterias de chumbo-ácido, onde medidas experimentais apresentam indícios de que o processo de descarga poderia não passar pela fase solução [74, 88-89].

No caso da presente dissertação, a proposta do novo modelo, para descrever o processo de descarga nas placas positivas das baterias de chumbo-ácido, é baseada na hipótese de que durante a descarga, a saída de O^{2-} , ver Figura 17 (A), pode formar PbO na superfície, através de uma reação de estado sólido, que modifica a estrutura inicial do PbO_2 , como representado na Figura 17 (B). Assim, os núcleos de PbO podem crescer pelo mecanismo de nucleação e crescimento como indicado na Figura 17 (C). As reações implícitas neste modelo estão descritas formalmente na equação (24).

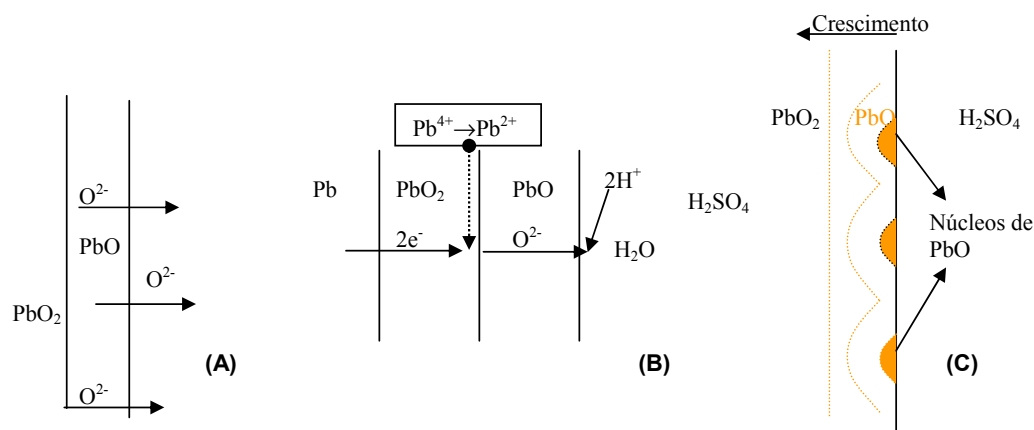
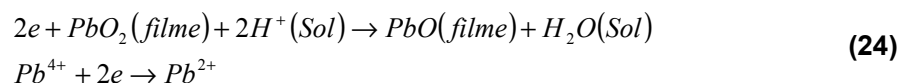


Figura 17. Formação de PbO durante a descarga, na interface PbO_2 /solução

Esta teoria exclui a possibilidade de formar sulfato de chumbo via um mecanismo de estado sólido, durante a descarga da placa positiva, pois seria necessário que o íon SO_4^{2-} penetrasse no filme, contra um campo inicialmente da ordem de 10^4 V/cm, o que é improvável (ver Figura 18).

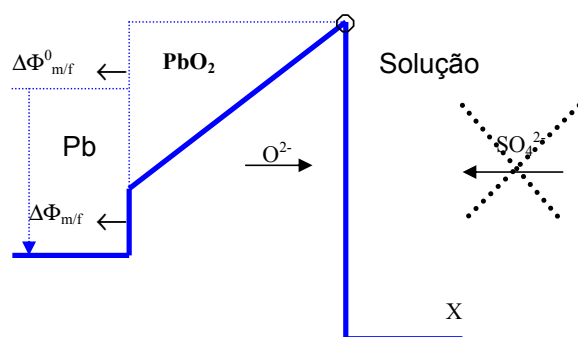


Figura 18. Esquema de distribuição do campo elétrico através do filme. Representação dos movimentos de íons durante a descarga.

3.3.2. Mecanismo de reação por zonas:

As placas das baterias de chumbo ácido são eletrodos múltiplos, onde se têm vários sistemas ao mesmo tempo. No caso da placa positiva, isto se deve ao fato de que o processo de descarga é interpretado como acontecendo inicialmente na superfície externa das placas, dando PbO . Logo a reação se deslocaria na direção interna da placa. A medida em que a parte externa da placa é recoberta de PbO (não condutor) as linhas de corrente penetram pelos poros em direção as regiões mais internas (ainda condutoras), continuando a reação de formação de PbO . Mas, nas partes mais externas, já recobertas com PbO e por onde não flui mais corrente (ou melhor, onde diminui consideravelmente a densidade de corrente), há uma despolarização, o que permite ao PbO reagir com o sulfato da solução (que agora, sem o campo, pode penetrar) formando PbSO_4 . Desta forma, temos uma zona de reação que avança em direção ao interior da placa, formando PbO , ao tempo que

nas partes externas (despolarizadas) acontece a transformação do óxido de chumbo (PbO) em sulfato de chumbo PbSO_4 , como indicado na Figura 19. Este é o princípio do mecanismo da reação por zonas, proposta para o modelo de estado sólido e que pode ser aplicada para o modelo de dissolução/precipitação, com algumas alterações (no caso do modelo de dissolução/precipitação, a força motriz que obrigaria o deslocamento da zona de reação seria a formação do próprio sulfato de chumbo, que é isolante).

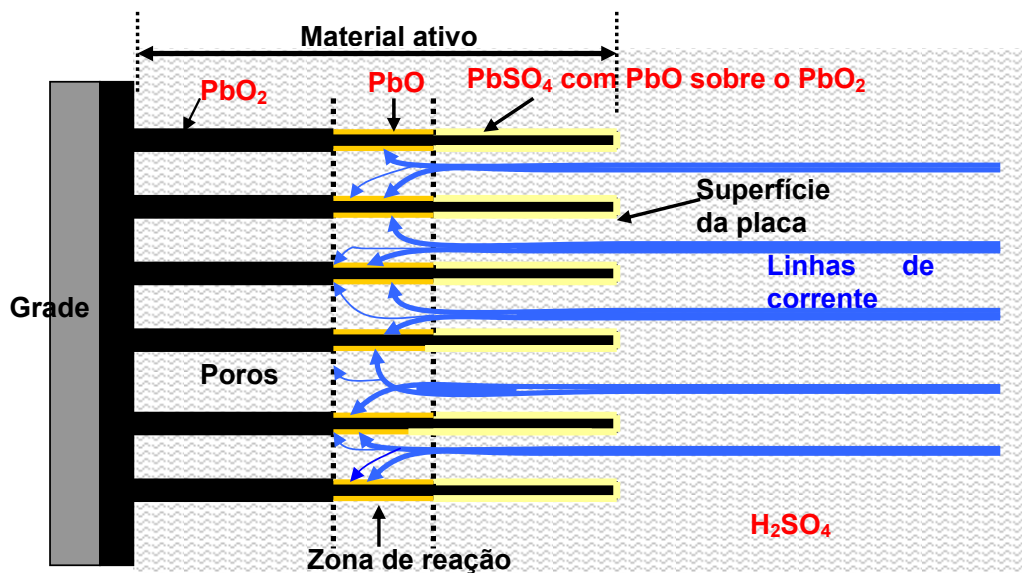


Figura 19. Representação esquemática do avanço da zona de reação durante a descarga.

O mecanismo de descarga por zonas proposto neste trabalho, não é parte do modelo de estado-sólido, mas é parte de qualquer modelo que pretenda explicar fatos como, por exemplo, as limitações nas capacidades das placas para altas correntes de descarga (como veremos mais adiante). Por isso, ao modelo de dissolução/precipitação, deve adicionar-se dois mecanismos: (a) um mecanismo de finalização da reação numa determinada região (devido à presença do sulfato de chumbo, precipitado) e (b) um mecanismo de ativação de regiões não atingidas pela reação (devido ao deslocamento das linhas de corrente para o interior da placa). Estes mecanismos permitem explicar a existência de uma zona de reação compelida a se deslocar, como descrita esquematicamente na Figura 20, onde a resistividade

do caminho que as linhas de corrente percorrem, é maior com o aumento da distância à superfície das placas.

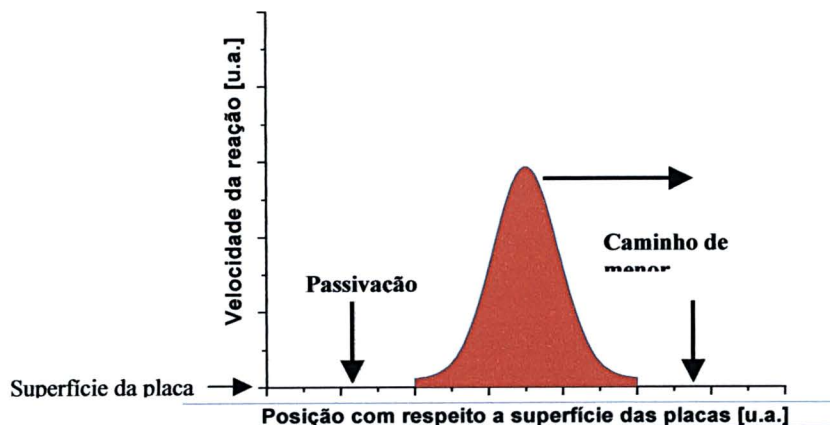


Figura 20. Representação esquemática dos mecanismos que compelem a zona de reação a se deslocar.

No caso do mecanismo de reação por zonas aplicado ao modelo de estado sólido, quando numa determinada região com PbO (ainda sem PbSO_4), o campo elétrico perde força, devido ao crescimento do próprio PbO (ou seja, quando acontece a despolarização), a distribuição de potencial deve apresentar a forma indicada na Figura 21.

Neste caso, após cair o campo, o filme de PbO se desestabilizará, dando lugar à penetração do SO_4^{2-} e a conseqüente transformação do PbO em PbSO_4 (possivelmente via uma reação de dissolução/precipitação). Esta transformação levará a mudanças de volume, do PbO ($25 \text{ cm}^3/\text{mol Pb}$) para o PbSO_4 ($50 \text{ cm}^3/\text{mol Pb}$). Devido a estas mudanças de volume acontecerá a ruptura da estrutura de sulfato/óxido, de forma que o PbSO_4 aparecerá na forma de cristais desagregados, aglomerados na superfície do eletrodo, como indicado na Figura 22.

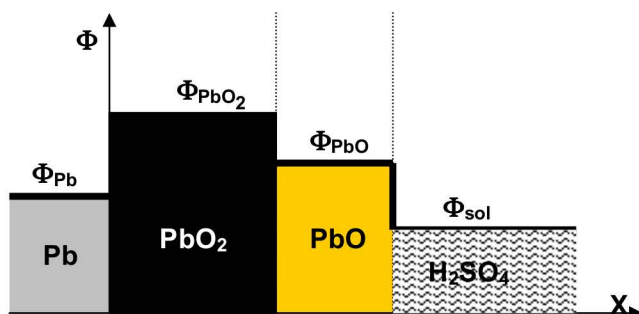


Figura 21. Distribuição do potencial elétrico no momento da despolarização da região descarregada (quando cai o campo elétrico).

Após a quebra do filme sulfatado (deixando uma camada de PbO passivante recobrendo o PbO₂, pois em toda interface existem, nas curtas distâncias, campos estabilizantes suficientemente intensos), as linhas de corrente podem penetrar novamente, através dos cristais desagregados do sulfato de chumbo, e formar mais PbO na superfície do PbO₂, que após um tempo de crescimento, novamente perderá o campo e será sulfatado com a conseqüente quebra da estrutura. Este processo deverá se repetir sucessivamente até atingir um ponto, possivelmente um estado de passivação que não permita mais a passagem de corrente nessa região.

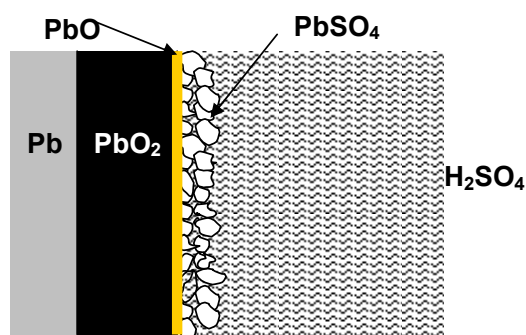


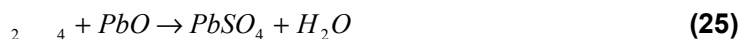
Figura 22. Estrutura do PbSO₄ superficial no eletrodo positivo durante a descarga.

Outro ponto a ser considerado é o fato de que esta estrutura de PbSO₄ é composta por um número imenso de cristais de PbSO₄ de distintos tamanhos. A velocidade de dissolução destes cristais é função do seu tamanho (os cristais menores dissolvem mais rapidamente) pelo que haverá uma variedade enorme de velocidades de dissolução. No estado que corresponde à zona passiva (sem passagem de corrente), existirá um processo (recristalização) que conduzirá ao crescimento de cristais maiores através da dissolução dos menores.

Um fato importante que suporta esta visão é que o PbO não se sulfata em solução de Na₂SO₄, mas se sulfata em solução de H₂SO₄, apesar de que, nos dois casos, se tem SO₄²⁻ em solução [90]. A explicação para isso deve ser que a reação de sulfatação do PbO descrita estequiometricamente como:

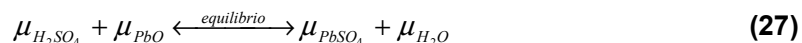


no equilíbrio implica:





ou



Desta forma, mesmo tendo sulfatos em ambos os casos (H_2SO_4 ou $NaSO_4$), quem decide se há uma sulfatação apreciável ou não é o potencial eletroquímico do ion H^+ (à esquerda da reação na equação (26), com os potenciais eletroquímicos). Ao aumentar o potencial eletroquímico do ion H^+ (aumentando sua atividade) a reação se desloca à direita para estabelecer um novo equilíbrio. Isto implica na sulfatação do PbO , formando $PbSO_4$. O aumento do potencial eletroquímico do H^+ , no caso do H_2SO_4 , é devido ao fato que, para cada sulfato formado neste caso se têm 2 H^+ em solução e para cada HSO_4^- se têm um H^+ em solução, enquanto que no caso do Na_2SO_4 só se têm os H^+ fornecidos pela H_2O e pelo HSO_4^- , que são comparativamente poucos.

Desta forma, a estrutura da placa positiva após a descarga, deve ser semelhante à estrutura da Figura 23, que é uma representação do corte transversal da estrutura real, que pode ser vista na Figura 24, ampliada 10.000 vezes.

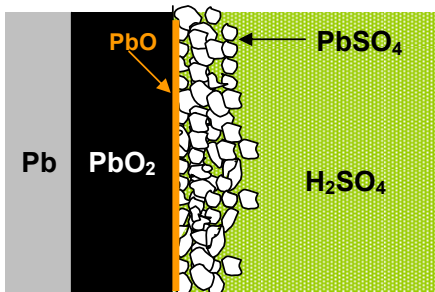


Figura 23. Estrutura da placa positiva no fim da descarga e início da carga.

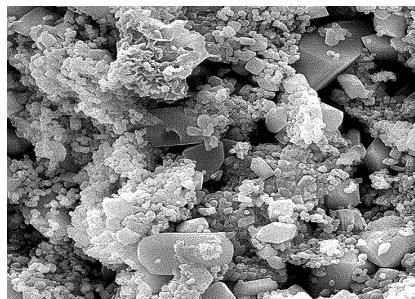


Figura 24. Micrografia da estrutura superficial real de uma placa positiva após descarga.

Desta forma, neste item, foram descritos: (a) o mecanismo da reação por zonas e a força motora que compele seu deslocamento; (b) a proposta de um modelo de reação de estado sólido (incluindo, ao final, uma etapa com dissolução/precipitação), que aconteceria em cada uma das zonas de reação, que avançam da superfície do eletrodo para seu interior.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizadas descargas galvanostáticas em placas positivas de baterias estacionárias industriais, de dois fabricantes diferentes, denominadas placas R e M. As placas foram obtidas de baterias de 12V com capacidade nominal (C_{20}) de 150 e 130 Ah/kg, para os fabricantes R e M respectivamente; havendo quatro placas positivas por vaso para o fabricante R e cinco para o fabricante M. A área geométrica das placas (levando-se em consideração ambos os lados) é de 280 cm², com espessura de grade de 0,7 mm para ambos os fabricantes. O desenho da grade é radial para a placa M e quadrado para a placa R. A quantidade de material ativo positivo carregado para a placa R é de 75 g/placa e para a placa M é de 70 g/placa. Pela diferença nas medidas do peso do material ativo carregado seco e molhado, foi determinada a macroporosidade para os dois sistemas estudados. O material ativo da placa R apresentou uma porosidade de $47 \pm 2\%$ e a placa M $51 \pm 2\%$. A composição das ligas utilizadas nas grades é apresentada na Tabela 1, para ambos os tipos de placas.

Tabela 1. Composição das ligas das grades das placas R e M.

Composição Placa	Antimônio (Sb) % em peso	Cálcio (Ca) % em peso	Alumínio (Al) % em peso	Prata (Ag) % em peso
Placa R	$1,8 \pm 0,2 \%$	$< 0,01 \%$	$< 0,01 \%$	$< 0,003 \%$
Placa M	$2,6 \pm 0,2 \%$	$< 0,01 \%$	$< 0,01 \%$	$< 0,003 \%$

Ambas as placas apresentam ligas de baixo antimônio com prata.

Antes de serem desmontadas, as baterias foram submetidas a 5 ciclos de estabilização. Cada ciclo consistiu de uma descarga em regime de 20 horas (C_{20}) até que fosse atingido o potencial de corte, definido em 1,75 V por vaso. Entre cada descarga, as baterias foram sempre recarregadas, primeiramente a uma corrente constante de 4,5 A até que fosse atingido um potencial de 14,4 V, seguido de um período de flutuação a esse potencial até que a corrente caísse a valores inferiores a 0,1 A. Após este procedimento, a bateria era considerada pronta para uma nova descarga. Assim foram realizados 5 ciclos de carga e descarga até atingir o estado

de estabilização, que se caracteriza por apresentar valores de capacidade muito próximos, em descargas sucessivas, realizadas nas mesmas condições.

As placas positivas empastadas, retiradas das baterias após estabilização, foram re-montadas num recipiente com excesso de ácido sulfúrico e com uma folga maior entre a placa positiva, a ser testada, e as duas placas negativas (uma a cada lado, ver Figuras 25 e 26). Esta folga, de aproximadamente 1 cm e o grande volume do próprio recipiente têm o objetivo de manter a concentração do ácido, imediatamente fora das placas, constante, durante as cargas e descargas.

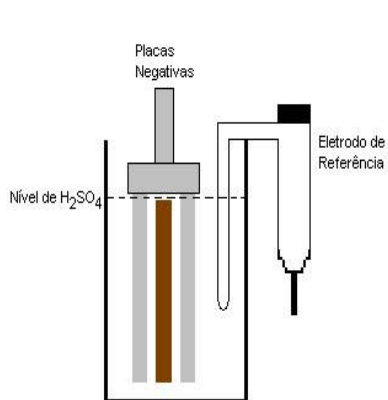


Figura 25. Esquema da vista lateral da montagem do sistema experimental de descarga.

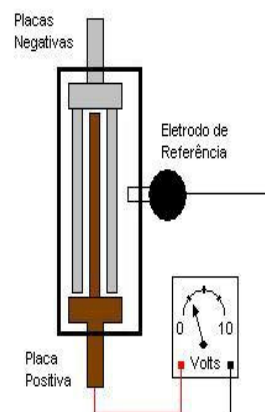


Figura 26. Vista superior do esquema de montagem da célula eletroquímica experimental.

Antes da primeira descarga e depois de desmontar as baterias e montar os sistemas experimentais, as placas foram mantidas num estado de flutuação a tensão constante de 2,3 a 2,7 V, dependendo da concentração do ácido sulfúrico.

Para garantir que as placas estivessem sempre carregadas antes de realizar cada descarga, foram medidos os potenciais iniciais das placas, antes do início da descarga, para provar que estes estivessem sempre acima dos seus valores reversíveis.

Durante as experiências de descarga, não foi observada nenhuma deformação ou queda de material ativo das placas.

A concentração de ácido sulfúrico utilizada variou entre 2,3 mol/L e 7,0 mol/L. A corrente de descarga utilizada variou entre 0,1 e 1,1 A. Estas correntes de descarga correspondem a regimes de capacidades entre C_{10} e C_{80} .

Foi utilizada uma placa para cada concentração de ácido sulfúrico. A descargas, com distintas correntes para cada concentração de ácido sulfúrico, foram feitas com valores de corrente em forma decrescente, dos maiores aos menores. Algumas medidas foram repetidas em placas diferentes para ter certeza da reprodutibilidade. A reprodutibilidade encontrada foi da ordem de 5%.

A recarga das placas, após cada descarga, foi realizada em duas etapas:

- a. inicialmente com uma corrente de carga constante de 0,4 A, durante um período de tempo que correspondesse a uma quantidade de carga (em Coulombs) de 1,5 vezes a quantidade de carga retirada na última descarga;
- b. e finalmente as placas foram submetidas a um período de estabilização a potencial constante, entre 2,3 e 2,7 V (dependendo da concentração de ácido sulfúrico), durante, no mínimo, 30 horas.

Os eletrodos de referência utilizados foram sempre de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 mol/L, para todas as concentrações de ácido sulfúrico utilizadas nas descargas. As diferenças de potencial devido à junção líquida foram desconsiderados. Todos os potenciais foram referidos a este eletrodo.

Incertezas das medições

A seguir são analisadas as incertezas que afetam as curvas de descarga (que determinam todos os resultados apresentados nesta dissertação).

As incertezas implícitas nas curvas de descarga têm várias componentes. A seguir são descritas as principais: a primeira componente provém da determinação da corrente de descarga; a segunda está na determinação do potencial de corte (que influencia o tempo de descarga); a terceira está relacionada à própria determinação do tempo de descarga; a quarta componente da incerteza deriva da leitura de temperatura; a quinta componente está relacionada com a determinação da concentração de ácido sulfúrico; e finalmente a sexta componente provém do próprio sistema estudado, as placas, onde a estrutura interna de duas placas produzidas nas mesmas condições nunca é a mesma, e sua mudança, seja de uma placa para outra ou na mesma placa após uma descarga e posterior recarga, é considerável. Todas estas incertezas são avaliadas a seguir.

A incerteza na medida da corrente - u_i foi de 0,2 % da leitura mais 1 mA para uma temperatura de 25 ± 5 °C.

A incerteza na medida do potencial - u_v foi de 0,5 % da leitura mais 5 mV para uma temperatura de 25 ± 5 °C.

A incerteza na medida do tempo - u_t foi de 0,003% da leitura para uma temperatura entre 0 e 40 °C.

A incerteza na determinação da temperatura - u_T foi de 1,4 ° na faixa de 15 a 40 °C.

A incerteza na medida da densidade da solução - u_p de ácido sulfúrico foi de 0,001 g/cm³ na faixa de temperaturas de 0 a 100 °C para a solução e de -10 a 40 °C para o equipamento.

Mas, a maior componente na incerteza das medidas experimentais de capacidade provém das características internas das placas. Para avaliar esta incerteza foram utilizados dados estatísticos da reprodutibilidade das medidas de capacidade realizadas no laboratório, para placas do mesmo tipo. A incerteza estatística - u_E assim obtida foi de 6% do valor medido.

A seguir serão analisadas as equações utilizadas e o impacto das incertezas, acima relacionadas, nos resultados.

A primeira equação utilizada é a equação para o cálculo da capacidade real num regime de t horas (definida como a corrente de descarga vezes o tempo de descarga), indicada a seguir:

$$C = t \times (0.05 \times C_n) = t \times I \quad (28)$$

Onde:

- C = Capacidade real determinada no teste [Ah]
- 0,05 = fator de conversão para a determinação da corrente de descarga em Ampères.
- t = tempo durante o qual a corrente elétrica de descarga é mantida até a voltagem final da bateria atingir o valor igual à média mínima da tensão especificada por célula multiplicada pelo número total de células (potencial de corte ou finalização da descarga).
- I = corrente de descarga em Ampères.
- C_n = capacidade nominal da bateria num regime de n horas de descarga informada pelo fabricante [Ah]

A incerteza no valor da capacidade nominal foi determinada a partir da equação:

$$u(C) = \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)^2 u^2(t) + \left(\frac{\partial C}{\partial I}\right)^2 u^2(I)} \quad (29)$$

ou,

$$u(C) = \sqrt{I^2 u^2(t) + t^2 u^2(I)} \quad (30)$$

Onde:

- $u(t)$ = Incerteza na duração do intervalo de tempo da descarga.
- $u(I)$ = Incerteza no valor da corrente elétrica de descarga aplicada.

A incerteza no valor do intervalo de tempo da descarga possui, neste caso, duas componentes. A primeira componente, denominada u_{leitura} , está associada à medida de tempo realizada com o equipamento do ensaio. A segunda componente, denominada $u_{\text{tensão}}$, está relacionada ao fato da medida de tensão, que determina o final da descarga, possuir sua própria incerteza e por isso impacta no valor do intervalo de tempo.

Estas duas componentes da incerteza total na determinação do tempo se relacionam através da seguinte equação:

$$u(t) = \sqrt{u_{leitura}^2 + u_{tensão}^2} \quad (31)$$

Onde:

- $u(t)$ = Incerteza total na medida da duração do intervalo de tempo da descarga.
- $u_{leitura}$ = Incerteza no tempo devido à leitura do relógio do equipamento.
- $u_{tensão}$ = Incerteza no tempo devido à incerteza na medida da tensão final do ensaio.

A incerteza na determinação do tempo de descarga, devido à incerteza na determinação do potencial de corte do ensaio ($u_{tensão}$), foi determinada a partir da análise das curvas de descarga. O valor máximo encontrado para esta componente da incerteza foi de 0,5% da leitura.

A incerteza expandida é obtida multiplicando a incerteza $u(C)$ por um fator de cobertura (segurança) $k = 2$, para um nível de confiança de 95%, como indicado a seguir,

$$U(C) = u(c) \times 2 \quad (32)$$

Esta incerteza expandida terá valores diferentes para cada ponto medido, pois é função da corrente aplicada e do tempo transcorrido (ver equação 30).

Após analisar os valores das correntes e dos tempos envolvidos nas descargas, a incerteza nos resultados das medidas de capacidade apresentados neste trabalho, não superaram 1,2%. Este valor é muito menor que o 6% considerado como a incerteza na capacidade devido às características do próprio

sistema (sua reproduzibilidade). A partir desta análise, a incerteza total nos resultados das determinações das capacidades elétricas experimentais, será considerada como sendo de 6% (indicada pela barra de erro nos respectivos gráficos).

No caso da determinação do potencial no patamar, após a passagem de uma quantidade de carga, a incerteza desta medida estará determinada unicamente pela incerteza na determinação do potencial, sendo desprezível a incerteza devido à leitura da corrente e do tempo que determinam a carga (pois estas medidas foram feitas no patamar, onde o potencial varia lentamente com a passagem de corrente). Assim, a incerteza expandida relacionada a esta grandeza será:

$$U(V) = u_v \times 2 \quad (33)$$

A determinação do valor de u_v depende do valor absoluto de V que está sendo medido. A incerteza nas determinações dos potenciais de patamar das reações, devida ao equipamento utilizado, foi no máximo de 15 mV (considerando o pior caso), e considerando que a estabilidade dos eletrodos de mercúrio/sulfato mercurioso utilizados ficou dentro dos ± 5 mV, a incerteza combinada máxima, das medidas de potencial foi de 10 mV. O que significa que o valor da incerteza expandida foi no máximo 20 mV (nos gráficos, a barra de erro corresponde a uma incerteza de 0,5% da leitura combinada com o valor de estabilidade dos eletrodos, 5 mV, e o valor do fundo de escala de 5 mV referente ao equipamento utilizado).

Da mesma forma, no caso da determinação da densidade da solução de ácido sulfúrico utilizada, a incerteza expandida é:

$$U(\rho) = u_\rho \times 2 \quad (34)$$

Considerando que a incerteza na determinação da densidade foi de 0,001 g/cm³ para toda a faixa de densidades determinadas, esta incerteza será desconsiderada (por ser inferior a 0,2% da leitura).

Finalmente, a determinação da quantidade de carga (que é igual ao produto da corrente, vezes o tempo) introduz uma incerteza - u_q determinada pela equação (30), substituindo $u(C)$ por u_q :

$$u_q = \sqrt{I^2 u^2(t) + t^2 u^2(I)} \quad (35)$$

e a incerteza expandida neste caso é:

$$U(q) = u_q \times 2 \quad (36)$$

Da mesma forma que para a equação (30), a equação (36) fornecerá um valor de incerteza diferente para cada ponto medido, devido a que esta incerteza depende da corrente e do tempo, segundo a equação (35). Neste caso, do mesmo modo que no caso analisado para a capacidade elétrica, o fator determinante na incerteza do valor da carga é o 6% relativo às características do próprio sistema (sua reproduzibilidade, ligada principalmente a sua estrutura).

Desta forma, as incertezas utilizadas nas análises das medidas experimentais são as discriminadas e determinadas acima.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Curvas de potencial contra tempo e de potencial contra carga

Na Figura 27 é apresentada uma curva de descarga característica para condições galvanostáticas. Esta curva possui uma forma típica. Quando as placas positivas são descarregadas com corrente constante, através da comutação instantânea da corrente de anódica para catódica, sem um período de repouso, após a queda inicial de potencial (indicada com o número 1 na Figura 27), é observado um pico de potencial, denominado “*coup de fouet*” e indicado com o número 2 na Figura 27 (ampliado no quadro).

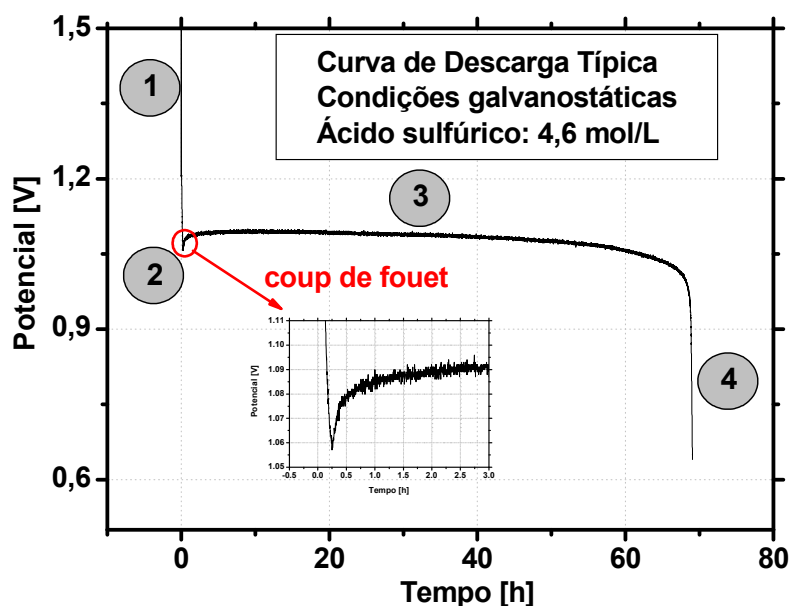


Figura 27. Curva de descarga galvanostática típica. Identificação das distintas regiões características.

Após o “*coup de fouet*”, se estende um patamar regular, onde o potencial diminui lentamente com o passar do tempo, em forma monótona (indicada com o número 3 na Figura 27). Este patamar está associado à reação de descarga que, segundo o modelo de descarga por zonas, avança na direção do interior da placa. Finalmente, após o patamar de descarga, vem uma queda brusca de potencial (região 4, na Figura 27) determinando o fim da reação de descarga.

Cada região, indicada na Figura 27, pode ser interpretada do ponto de vista do modelo de dissolução-precipitação ou do modelo de estado sólido.

Em ambos modelos, a queda de potencial, indicada com o número 1 na Figura 27, é explicada pela carga das distintas interfaces para atingir os potenciais onde os processos catódicos de transformação de fases são possíveis.

A região indicada com o número 2 na Figura 27, o denominado “*coup de fouet*”, no caso do modelo de dissolução-precipitação, é explicado por um estado de supersaturação de íons Pb^{2+} na solução, gerando a nucleação, o crescimento do $PbSO_4$ em solução e sua posterior precipitação [71]. No caso do modelo de descarga de estado sólido, este pico é interpretado como uma consequência da nucleação do PbO e seu crescimento, inicialmente em 3 dimensões (quando os núcleos crescem isoladamente uns dos outros) e posteriormente em duas dimensões (após a coalescência dos núcleos, formando uma superfície contínua, praticamente paralela à interface eletrodo/solução, que cresce na direção perpendicular a esta superfície (na direção z). Na Figura 17 (c), está representado este mecanismo, onde inicialmente os núcleos crescem separados, a seguir pode-se observar sua coalescência e finalmente seu crescimento como uma superfície única.

A região de patamar decrescente, indicada com o número 3 na Figura 27 corresponde à evolução da reação de descarga para o interior da placa, segundo o processo de descarga por zonas proposto.

No caso do modelo de dissolução-precipitação a reação de descarga corresponderia à transformação do PbO_2 em $PbSO_4$, através da redução do Pb^{4+} a Pb^{2+} , sua dissolução e posterior precipitação. A evolução temporal e espacial da reação de descarga neste modelo não é descrita na literatura, alguns assumem uma evolução na direção longitudinal dos poros, outros assumem que a reação aconteceria em todo o material ativo ao mesmo tempo [66]. No presente trabalho, se considera que prevalece o conceito da reação por zonas, pois a idéia de que a reação pode acontecer em toda a superfície interna da placa ao mesmo tempo, além de violar princípios básicos sobre a distribuição das linhas de corrente (porque as linhas de corrente iriam por caminhos de maior resistividade?), não permite explicar um fato experimental comprovado, de que para altos valores das correntes de

descarga (correspondentes a uma C_5 ou menos), só se consome o material ativo, perto da superfície das placas.

No caso do modelo de estado sólido, o patamar regular de descarga corresponderia à reação de descarga de estado sólido, de transformação do PbO_2 a PbO e sua posterior sulfatação, através de um mecanismo de descarga por zonas, como descrito no item 3.3.

Finalmente, a região indicada com o número 4 na Figura 27, corresponde à situação onde as reações de descarga, que vinham acontecendo nas distintas regiões da placa, não conseguem mais manter a corrente imposta (as descargas analisadas são a corrente constante, imposta por uma fonte externa) e o eletrodo procura um novo potencial para permitir novas reações. Este fim não é devido ao esgotamento do PbO_2 presente, é devido ao fato de que agora o PbO_2 se encontra recoberto com uma camada de $PbSO_4$ (no caso do modelo de dissolução-precipitação) ou de PbO e $PbSO_4$ (no modelo de estado sólido), que são isolantes, forçando um aumento do sobre-potencial para manter a corrente de descarga aplicada. Se fosse permitida a continuação da descarga, esta queda do potencial levaria a reações destrutivas para a estrutura das placas. Por isso a descarga é finalizada neste momento, antes que estas reações aconteçam.

Nas Figuras 28-37 são apresentadas as curvas experimentais de potencial contra tempo, durante descargas galvanostáticas a distintas densidades de corrente de descarga (medidas em mA/grama de material ativo positivo – PbO_2) em distintas soluções de ácido sulfúrico, para duas tecnologias diferentes de placas positivas do tipo empastadas, denominadas placas **R** e placas **M**. São utilizadas placas procedentes de duas tecnologias distintas de fabricação para demonstrar o caráter geral dos fenômenos analisados.

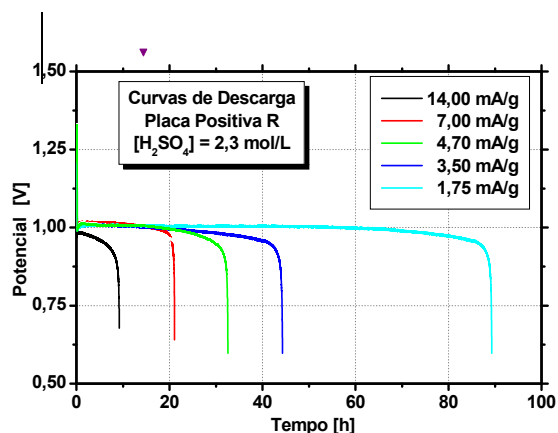


Figura 28. Curvas de descarga da placa positiva empastada R em 2,3 mol/L de H_2SO_4 .

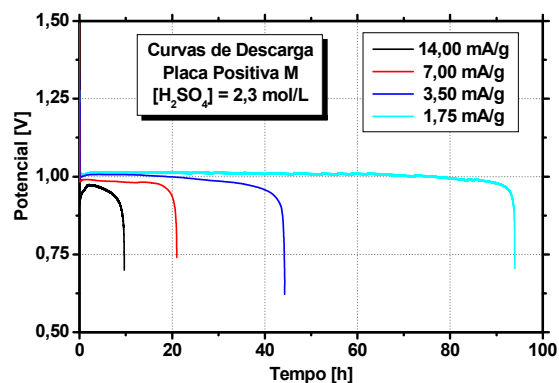


Figura 29. Curvas de descarga da placa positiva empastada M em 2,3 mol/L de H_2SO_4 .

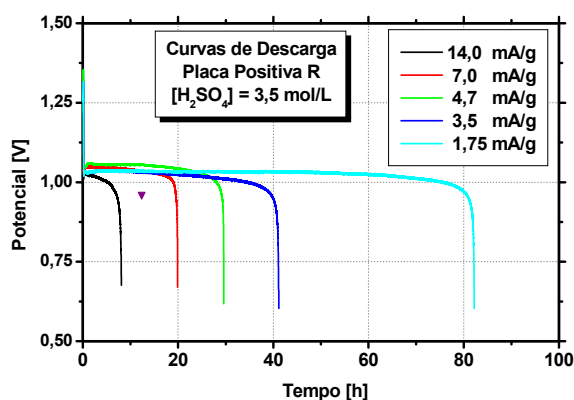


Figura 30. Curvas de descarga da placa positiva empastada R em 3,5 mol/L de H_2SO_4 .

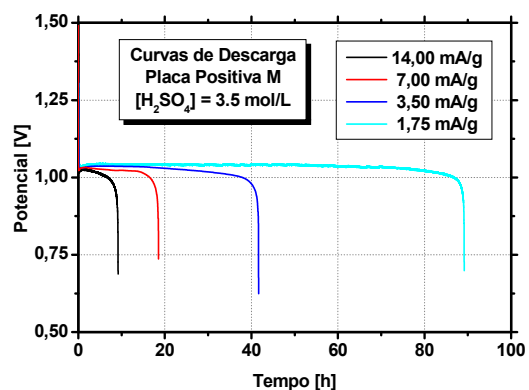


Figura 31 Curvas de descarga da placa positiva empastada M em 3,5 mol/L de H_2SO_4 .

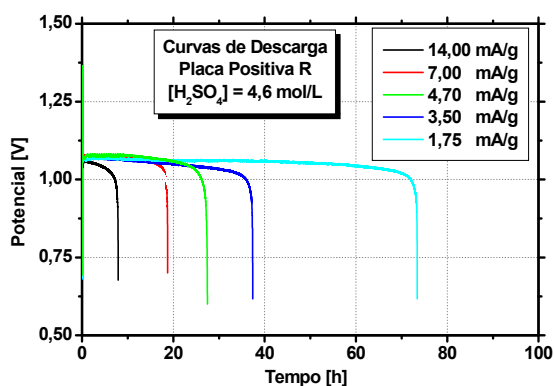


Figura 32. Curvas de descarga da placa positiva empastada R em 4,6 mol/L de H_2SO_4 .

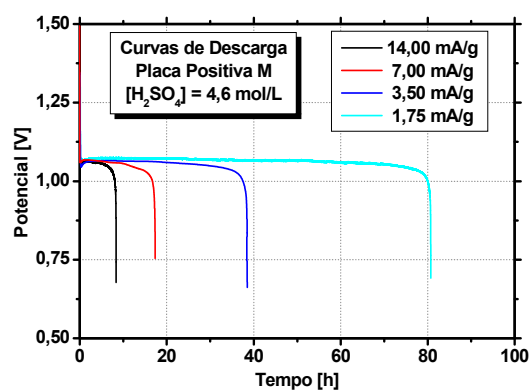


Figura 33. Curvas de descarga da placa positiva empastada M em 4,6 mol/L de H_2SO_4 .

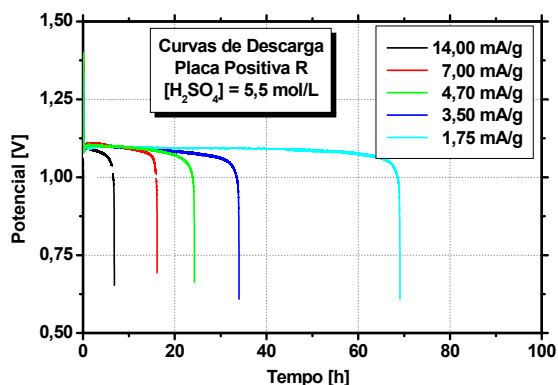


Figura 34. Curvas de descarga da placa positiva empastada R em 5,5 mol/L de H_2SO_4 .

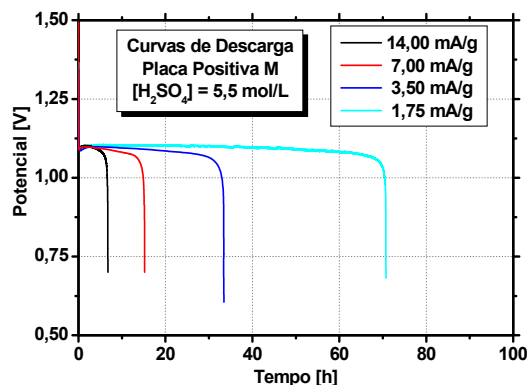


Figura 35. Curvas de descarga da placa positiva empastada M em 5,5 mol/L de H_2SO_4 .

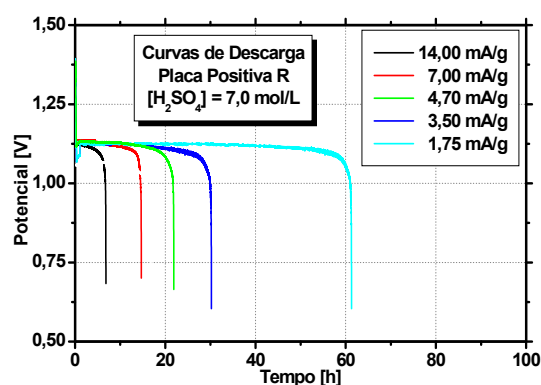


Figura 36. Curvas de descarga da placa positiva empastada R em 7,0 mol/L de H_2SO_4 .

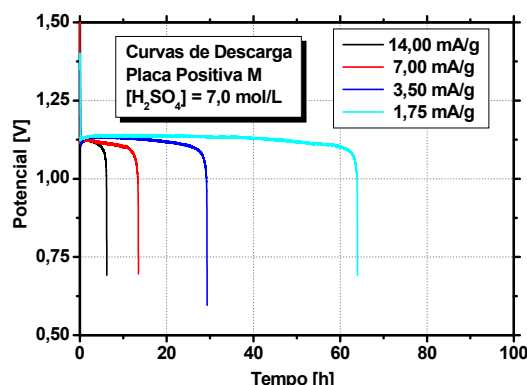


Figura 37. Curvas de descarga da placa positiva empastada M em 7,0 mol/L de H_2SO_4 .

Os fenômenos assinalados aparecem, para as placas **R** e **M**, como totalmente equivalentes. As pequenas diferenças correspondem às diferentes quantidades de material ativo e porosidade entre elas, como apresentado no Capítulo 4 “Materiais e Métodos”, onde foram caracterizadas as placas.

Todas as descargas apresentam o “*coup de fouet*”, mas seu tamanho diminui com a redução da corrente de descarga (ver Figura 38), desaparecendo, se as placas não estão totalmente carregadas, pois nesse caso não seria necessário nuclear a nova fase. O “*coup de fouet*” se caracteriza por uma rápida queda do potencial, seguida de um aumento, mais lento, até atingir o potencial inicial do patamar de descarga. Este comportamento dá origem, no início da descarga, a um pico de potencial catódico, como descrito na Figura 38. Este pico tem um tempo de evolução de aproximadamente 10 minutos, mas se estende a valores maiores, para menores correntes de descarga, considerando o tempo até o começo do patamar de potencial (que irá decrescer monotonicamente).

Do ponto de vista do modelo de dissolução-precipitação, o pico catódico é explicado em função da super-saturação com íons Pb^{2+} [71,81], mas não é apresentada na literatura uma descrição dos fenômenos que dão a forma a este pico.

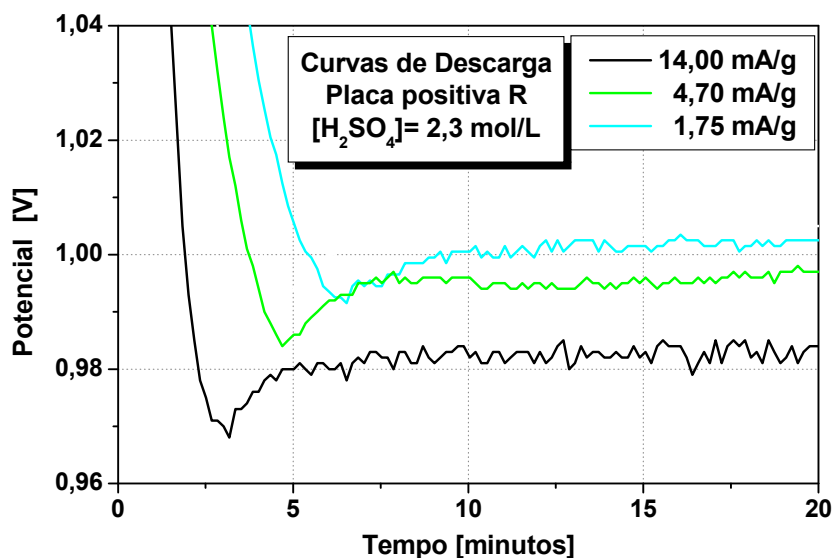


Figura 38. Detalhe do “*coup de fouet*” no caso de uma descarga em 2,3 mol/L de ácido sulfúrico com três correntes de descarga: 14 mA/g, 4,70 mA/g e 1,75 mA/g.

No caso do modelo de estado sólido [86], apesar de ser esperado um pico catódico, o mesmo deveria ser assimétrico, sendo que a queda de potencial até atingir seu valor mínimo deveria ser instantânea e não poderia prolongar-se por minutos, como pode se ver na Figura 38. Mesmo que este pico seja o mínimo de potencial previsto pela teoria da nucleação e crescimento, esta teoria prevê um pico anódico na seqüência ao catódico. Este pico anódico corresponderia ao momento em que temos a maior área da nova fase, instantes antes da coalescência dos núcleos. Após a coalescência, a área diminuiria para uma superfície bidimensional (um filme), com o correspondente aumento do sobre-potencial (devido ao aumento da densidade de corrente).

O pico anódico é observável como um pequeno máximo ao começo do patamar de descarga. Os desvios de comportamento do potencial contra o tempo no início da descarga podem ser devido à existência de outros fenômenos presentes,

possivelmente sobreposto ao processo de nucleação e crescimento. Estes fenômenos devem ser: (a) no momento inicial da queda brusca de potencial, a carga da interface, necessária para atingir os potenciais da reação de redução do PbO_2 , (b) após a nucleação, o início do deslocamento da reação de descarga, na direção das regiões mais internas da placa, sobrepondo este fenômeno ao esperado pico anódico. Esta situação mostra que o fenômeno associado ao “*coup de fouet*” deve ser estudado mais profundamente, apesar dos novos resultados publicados recentemente [82].

Uma das questões mais importantes, referentes à descarga das baterias de chumbo-ácido, é o momento da finalização da descarga. Analisando as Figuras 28-37 pode-se ver que quanto menor a corrente de descarga, maior o tempo de duração da mesma, até atingir o potencial de corte (valor mínimo pré-estabelecido do potencial, para proteção da estrutura das placas). Este resultado reflete o fato da descarga consumir o material ativo carregado (PbO_2 e Pb) transformando-o em material ativo descarregado (PbSO_4). Assim, quanto menor a velocidade da reação de descarga (ou seja, menor a corrente), menor será a taxa de consumo do material ativo carregado. Contudo, o fim da descarga não é determinado pelo esgotamento do material ativo carregado. Numa descarga normal de placas automotivas, no final da mesma, mesmo para descargas em 20 h, ainda temos aproximadamente 50% de material ativo carregado (PbO_2 na placa positiva e Pb na placa negativa). A pergunta agora é quem determina o final da descarga antes do consumo total do material ativo carregado? Evidentemente, analisando as Figuras 28-37, se pode concluir que o momento do final da descarga se caracteriza por um forte aumento da resistência ao fluxo de corrente. Este rápido aumento da resistência pode ser produzido por múltiplos fatores, por exemplo, pelo esgotamento do ácido sulfúrico dentro dos poros das placas (pela sua vez, causado pelo fato do ácido estar sendo consumido mais rapidamente do que é repostado no interior dos poros das placas, ou devido à obstrução dos poros pela fase PbSO_4) ou pelo recobrimento do PbO_2 e do Pb por uma fase isolante (seja PbO , PbSO_4 ou ambos), causando um forte aumento da resistência.

Do ponto de vista do modelo de dissolução-precipitação, o final da descarga aconteceria pelo esgotamento do ácido sulfúrico dentro dos poros (aumento da resistividade da solução) ou pelo aumento da resistividade da placa na medida que

se forma o sulfato de chumbo (PbSO_4) [91]. A literatura existente sobre o modelo de dissolução-precipitação, não apresenta uma análise detalhada da influência da corrente de descarga na duração da mesma, abordando assuntos como a espessura da camada de sulfato formada durante a descarga, sua dependência de parâmetros como a densidade de ácido sulfúrico utilizada durante a mesma, etc. Mais adiante esta discussão será retomada quando será analisada a dependência da capacidade em função da densidade de corrente.

Do ponto de vista do modelo de estado sólido, o modelo proposto prevê que o fim da descarga, quando a mesma não está limitada pela difusão do ácido sulfúrico (no caso de altas correntes de descarga), estaria determinado pelas propriedades passivantes da camada de PbO (a capacidade de passivar de um filme depende da sua espessura e da sua resistência iônica), que se forma na zona de reação. Para testar esta proposta é melhor transformar os gráficos, potencial contra tempo, apresentados nas Figuras 28-37, em gráficos de potencial contra carga de descarga. A carga de descarga (Q_d) é a quantidade de carga retirada da placa durante a descarga, obtida pelo produto da corrente aplicada e o tempo transcorrido. Estes gráficos são apresentados nas Figuras 39-48.

Analisando estes gráficos, se observa que a quantidade de carga retirada das placas (até atingir o potencial de corte) praticamente não depende da corrente de descarga, quando a mesma está abaixo de um valor limite, neste caso entre 7 e 14 mA/g. Acima deste valor, como seria no caso de utilizar uma corrente de descarga de 14 mA/g, estaria manifestando-se o problema do esgotamento do ácido sulfúrico dentro dos poros, devido a que a velocidade de consumo de ácido pela reação de descarga, seria superior à velocidade de reposição de ácido pela difusão. Para correntes de descarga inferiores a este limite (quando a velocidade de consumo do ácido pela descarga dá tempo para a reposição), a quantidade de carga retirada das placas, no modelo de estado sólido, estaria relacionada com a espessura do filme de PbO formado em cada zona de reação, até o momento em que, devido ao aumento da resistividade local em cada ponto, a zona de reação é compelida a se deslocar mais profundamente na direção do interior da placa, até atingir o “fundo” dos poros. Evidentemente, da mesma forma, pode-se argumentar que no caso do modelo de dissolução-precipitação, esta carga retirada das placas estaria relacionada com as características passivantes do filme de PbSO_4 depositado.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

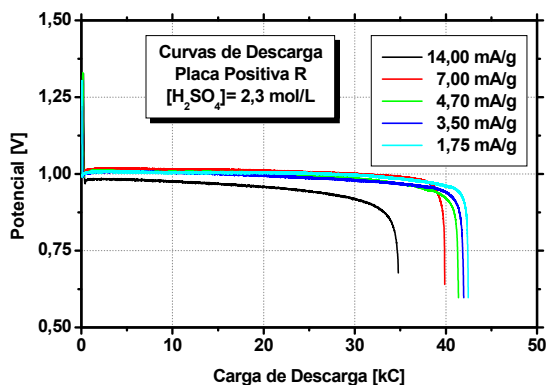


Figura 39. Curvas de descarga contra a carga de descarga, da placa positiva empastada **R**, em 2,3 mol/L de H_2SO_4 .

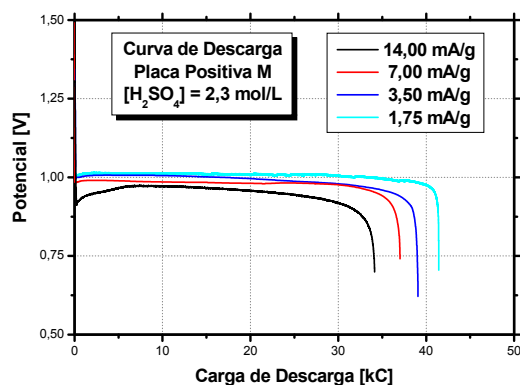


Figura 40. Curvas de descarga contra a carga de descarga, da placa positiva empastada **M**, em 2,3 mol/L de H_2SO_4 .

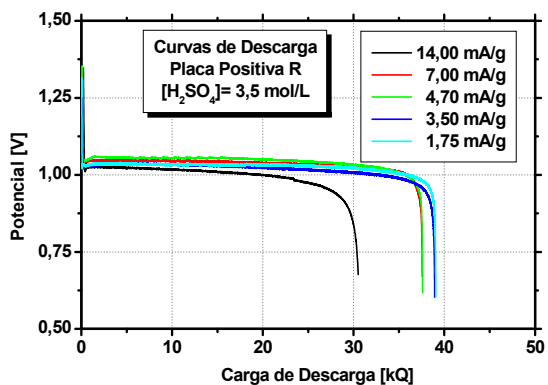


Figura 41. Curvas de descarga contra a carga de descarga, da placa positiva empastada **R**, em 3,5 M de H_2SO_4 .

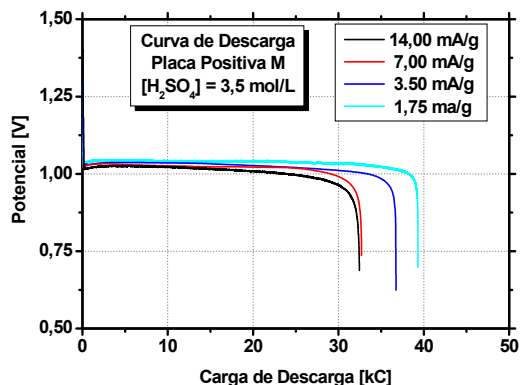


Figura 42. Curvas de descarga contra a carga de descarga, da placa positiva empastada **M**, em 3,5 M de H_2SO_4 .

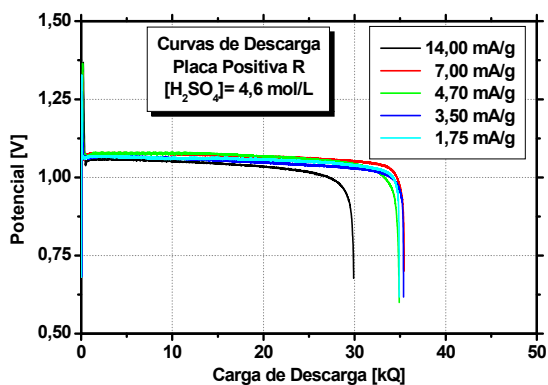


Figura 43. Curvas de descarga contra a carga de descarga, da placa positiva empastada **R**, em 4,6 M de H_2SO_4 .

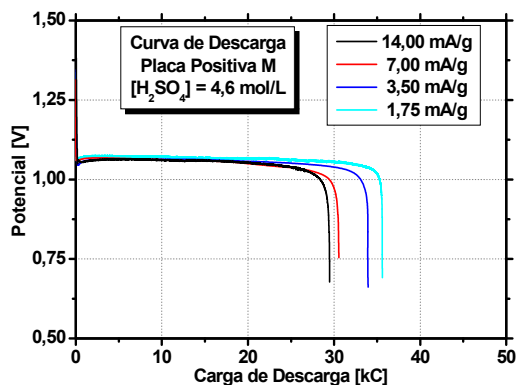


Figura 44. Curvas de descarga contra a carga de descarga, da placa positiva empastada **M**, em 4,6 M de H_2SO_4 .

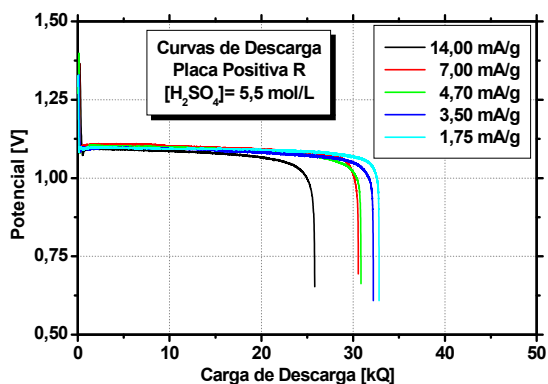


Figura 45. Curvas de descarga contra a carga de descarga, da placa positiva empastada R, em 5,5 M de H_2SO_4 .

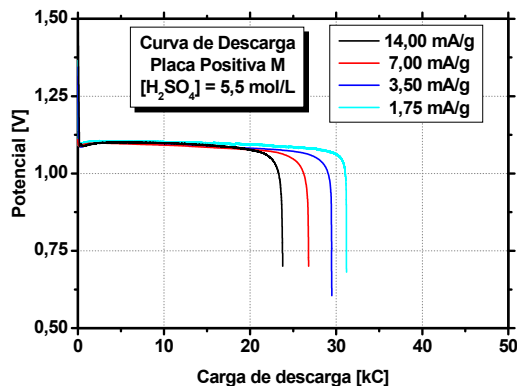


Figura 46. Curvas de descarga contra a carga de descarga, da placa positiva empastada M, em 5,5 M de H_2SO_4 .

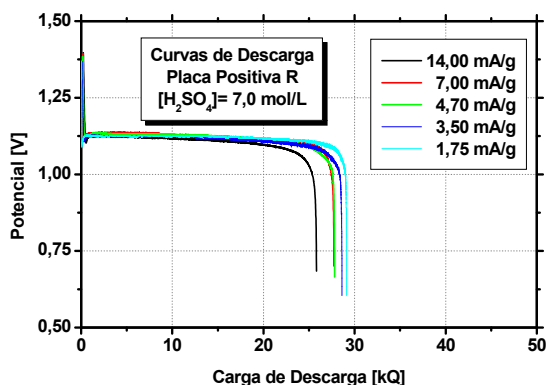


Figura 47. Curvas de descarga contra a carga de descarga, da placa positiva empastada R, em 7,0 M de H_2SO_4 .

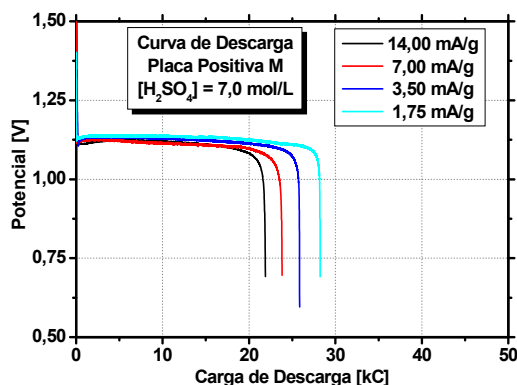


Figura 48. Curvas de descarga contra a carga de descarga, da placa positiva empastada M, em 7,0 M de H_2SO_4 .

Outro fato importante que se observa nas Figuras 39-48 é que, a medida que aumenta a concentração de ácido sulfúrico utilizada nas descargas, para baixas densidades de corrente de descarga, diminui a duração das mesmas (ou seja diminui a capacidade, definida como o produto da corrente de descarga vezes o tempo transcorrido desde o início da descarga até atingir o potencial de corte). Isto aparece mesmo para altas correntes de descarga (constantes), onde a descarga estaria também limitada pelo esgotamento do ácido. Para analisar esta situação, as mesmas curvas apresentadas nas figuras 39-48, agrupadas por densidade de ácido de descarga, foram agrupadas em gráficos por corrente de descarga, como apresentado nas Figuras 49-57.

Do ponto de vista do modelo de estado sólido proposto, não deveria haver nenhuma dependência da capacidade em função da concentração de ácido sulfúrico (pois o modelo supõe que a reação de descarga não passa pela solução, assim, em princípio, não poderia ser afetada pela sua concentração). Por outro lado, esta diminuição da capacidade não poderia ser explicada pelo esgotamento do ácido sulfúrico, pois como foi assinalado anteriormente e como pode ser visto nas Figuras 49-57, o aumento da concentração de ácido reduz o tempo de descarga (ou seja, a capacidade), um efeito contrário ao esperado no caso de ser o esgotamento do ácido a causa da queda da capacidade.

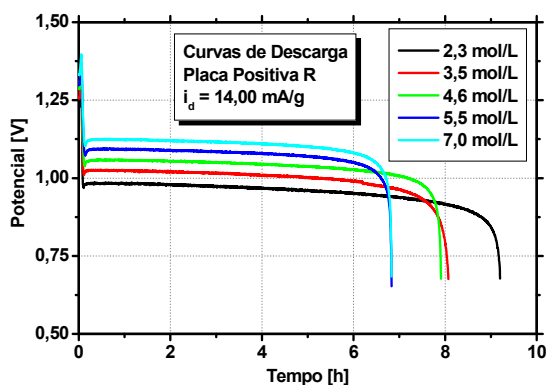


Figura 49. Curvas de descarga da placa positiva empastada **R**, com corrente de descarga de 14,00 mA/g.

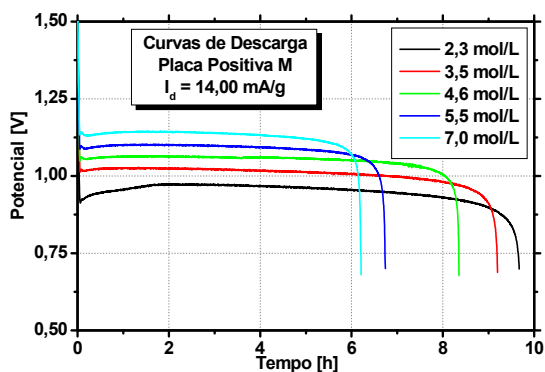


Figura 50. Curvas de descarga da placa positiva empastada **M**, com corrente de descarga de 14,00 mA/g.

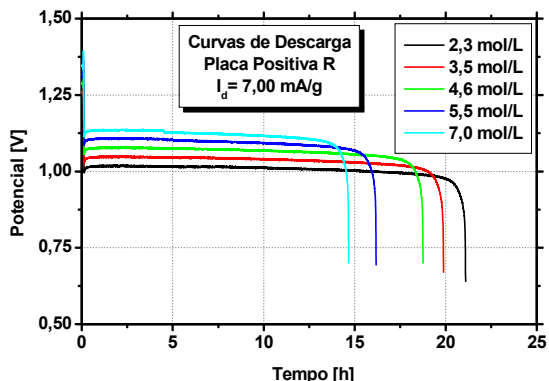


Figura 51. Curvas de descarga da placa positiva empastada **R**, com corrente de descarga de 7,00 mA/g.

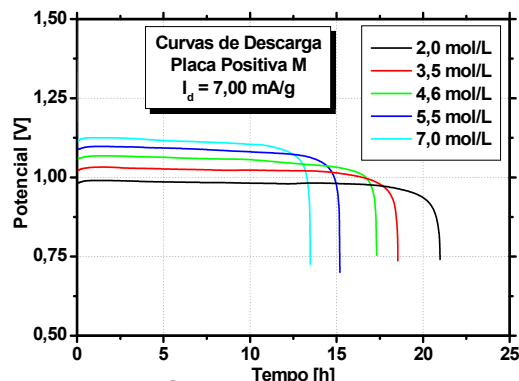


Figura 52. Curvas de descarga da placa positiva empastada **M**, com corrente de descarga de 7,00 mA/g.

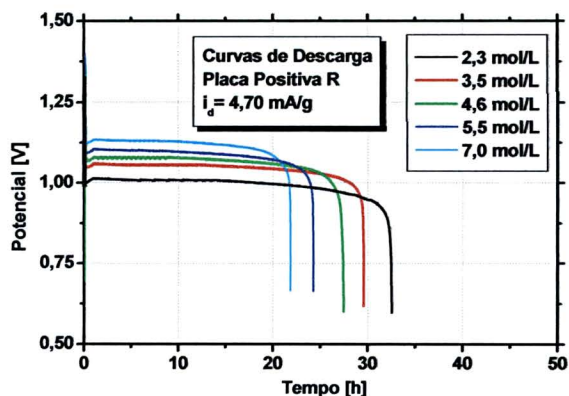


Figura 53. Curvas de descarga da placa positiva empastada R, com corrente de descarga de 4,70 mA/g.

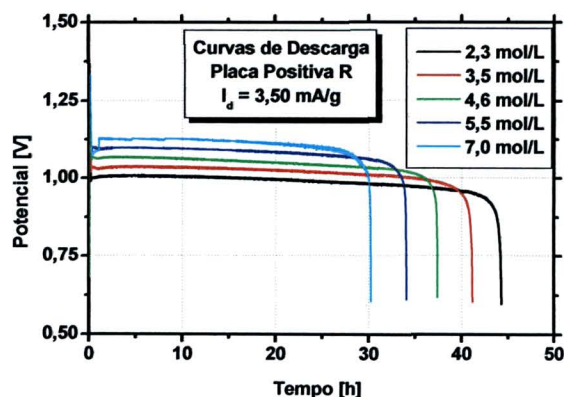


Figura 54. Curvas de descarga da placa positiva empastada R, com corrente de descarga de 3,50 mA/g.

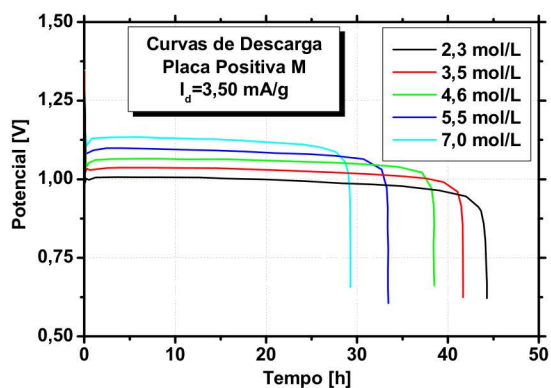


Figura 55. Curvas de descarga da placa positiva empastada M, com corrente de descarga de 3,50 mA/g.

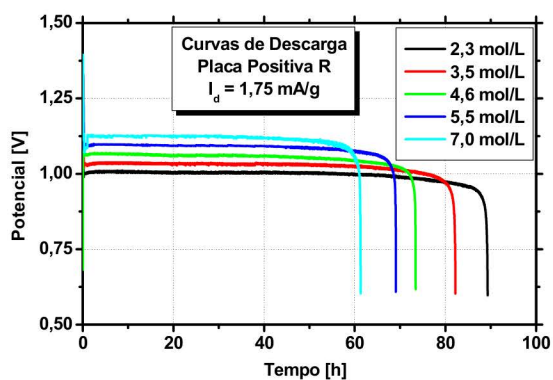


Figura 56. Curvas de descarga da placa positiva empastada R, com corrente de descarga de 1,75 mA/g.

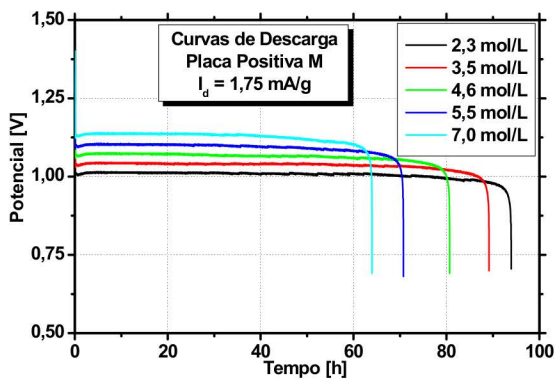
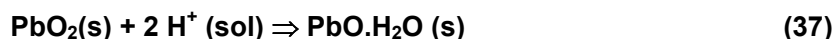


Figura 57. Curvas de descarga da placa positiva empastada M, com corrente de descarga de 1,75 mA/g.

Mesmo que este problema será analisado em detalhe mais adiante, no item 5.2, uma possível explicação, do ponto de vista do modelo de estado sólido, é considerar que deve existir uma influência do pH na etapa final da redução do PbO_2 a PbO , o que é lógico observando a reação descrita na equação (2). Esta dependência aparece na quantidade de carga total, pois a capacidade mostra a quantidade total de carga retirada das placas, após a reação ter finalizado em todas as regiões pelas quais a zona de reação passou. Desta forma, a reação de descarga será descrita pela equação:



Onde:

(s) – fase sólida

(sol) – fase solução

A equação 37 pode ser interpretada da seguinte forma. O H^+ da solução penetra no PbO_2 e ajuda na redução do mesmo a PbO , com algum conteúdo de H_2O (hidratado). Assim, é possível considerar que o aumento da concentração de H^+ na solução reduz a espessura do filme de PbO formado durante a descarga pois é bem conhecido na passivação que quanto maior a hidratação de uma filme, maior será sua amorficidade e maiores serão suas características passivantes, conseqüentemente, menor será a espessura necessária para passivar a região de descarga (o que leva a uma menor capacidade obtida por unidade de área interna descarregada, conseqüentemente, menor sua capacidade total).

Do ponto de vista do modelo de dissolução-precipitação, no qual a solubilidade e a super-saturação de Pb^{2+} em solução, decrescem com o aumento da concentração da solução de ácido sulfúrico acima de 1 mol/L, a formação de PbSO_4 deve ficar cada vez mais inibida na medida que aumenta a densidade do ácido (acima de 1 mol/L). Este fenômeno explica, em princípio, o porque da redução da capacidade com o aumento da concentração do ácido, mesmo não havendo uma discussão na literatura sobre a forma em que isto aconteceria (pois mesmo que a

solubilidade fique reduzida, a quantidade de PbSO_4 formado durante a descarga, conseqüentemente e a capacidade, poderiam, em tese, permanecer as mesmas, para correntes de descarga abaixo de um determinado valor limite, independentemente da concentração de ácido, acima de 1 mol/L).

Todos estes resultados podem ser vistos numa forma mais clara, através da representação da capacidade C (em mAh/g de material ativo carregado) como função da corrente de descarga a diferentes concentrações da solução de ácido sulfúrico, ou de outra forma, expressando C como função da concentração da solução de ácido sulfúrico para correntes de descarga i_d constantes, como será visto no item 5.2.

O último fato importante a ser destacado em relação às Figuras 49-57 é que com o incremento da concentração da solução de ácido sulfúrico há um aumento do potencial do patamar. Este fato será analisado no item 5.3.

5.2. Análise dos resultados no final do processo de descarga

Os resultados, no final do processo de descarga, podem ser analisados pelas capacidades em Ah/kg (ou mAh/g).

Nas Figuras 58 e 59 são apresentados os gráficos da capacidade em função da corrente de descarga. Neste tipo de representação, o comportamento da capacidade na placa M parece ser diferente do comportamento da capacidade na placa R.

No caso da placa M, as curvas têm uma curvatura para cima, na direção de um maior aumento da capacidade com a diminuição da corrente. Já no caso das placas R a curvatura é no sentido oposto, na direção de um menor aumento com a diminuição da corrente de descarga. Observando este comportamento, no caso das placas M, a tendência das curvas, extrapolando a corrente zero, é atingir um valor máximo único de capacidade, denominado C^0 , de aproximadamente 170 mAh/g, independentemente da concentração do ácido sulfúrico. No caso das placas denominadas R, a extrapolação a corrente zero não apresenta um único valor de capacidade. No lugar deste único valor, neste caso, a capacidade obtida por

extrapolação, para uma corrente de descarga tendendo a zero, depende da densidade de solução de ácido sulfúrico.

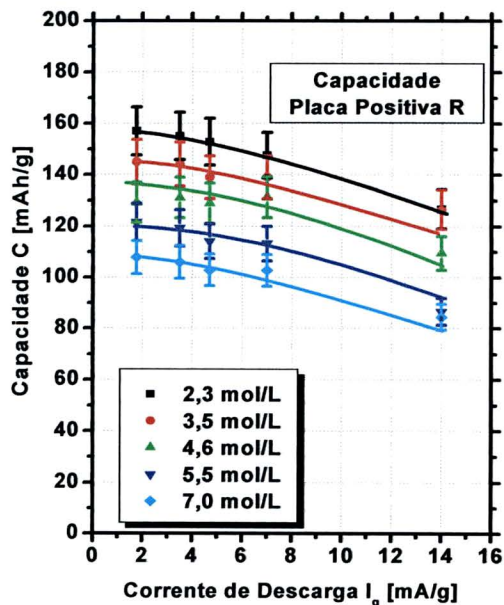


Figura 58. Capacidade em função da corrente de descarga. Placa positiva R.

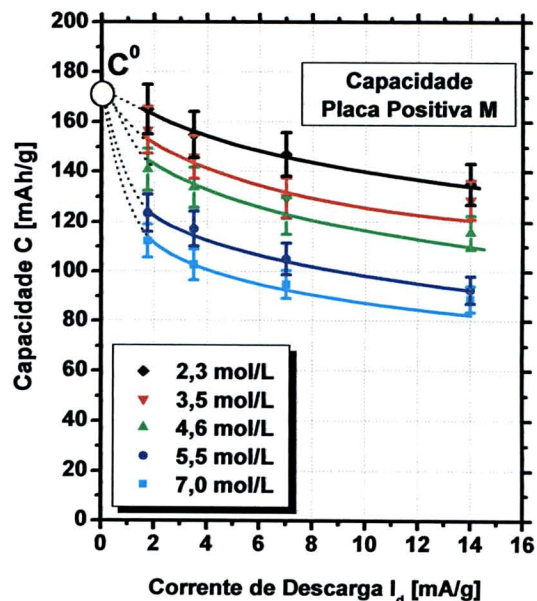


Figura 59. Capacidade em função da corrente de descarga. Placa positiva M.

Do ponto de vista do modelo de estado sólido, este comportamento das placas R pode ser explicado se nas curvas de capacidade contra corrente de descarga, a curvatura muda na direção oposta (ponto de inflexão) para correntes inferiores a 2 mA/g. Por outro lado, este mesmo ponto de inflexão da curvatura, para as placas M, na Figura 59, deve estar no caso de correntes maiores a 14 mA/g.

Ainda em relação ao modelo de estado sólido, a diminuição da capacidade C com o aumento da corrente de descarga i_d nas Figuras 58 e 59, está relacionada com a diminuição da espessura da camada de PbO ao aumentar o número de núcleos devido ao aumento da corrente de descarga i_d (pois, ao aumentar o número de núcleos, diminui a espessura do filme no momento da coalescência dos núcleos) [74]. Este fenômeno é conhecido na passivação e explica a mudança na velocidade de envelhecimento de um filme devido às mudanças na velocidade de geração e recombinação de defeitos com o aumento da velocidade do seu crescimento (pelo aumento da corrente) [92]. A redução da capacidade, com o aumento da corrente de descarga, também está relacionada com as altas densidades de corrente de

descarga e a diminuição da área utilizada devido ao esgotamento do ácido sulfúrico dentro dos poros (especialmente para descargas com altas correntes de descarga i_d e baixas concentrações de ácido sulfúrico) e a diminuição do material ativo utilizado durante a descarga, medido a partir da superfície da placa [92].

Do ponto de vista do modelo de dissolução-precipitação, a influência da corrente de descarga i_d na capacidade C não tem sido analisada pela literatura. A este respeito, se pode supor que o aumento de i_d produz uma redução na quantidade de cristais de sulfato de chumbo (PbSO_4) e conseqüentemente, uma diminuição da capacidade. Este efeito poderia acontecer devido a uma influência da corrente de descarga i_d nos valores do estado de supersaturação do Pb^{2+} que precede à precipitação do PbSO_4 . O modelo de dissolução-precipitação não tem problemas para explicar a influência da concentração de ácido sulfúrico na capacidade, quando a corrente de descarga é extrapolada a valor zero, no caso das placas R, mas não pode explicar um valor único de capacidade no caso da extrapolação a corrente zero para as placas M.

Nas Figuras 60 e 61 os mesmos resultados das Figuras 58 e 59 são apresentados de outro ponto de vista. Neste caso é possível ver mais claramente a influência da concentração de ácido sulfúrico na capacidade C . Como pode ser visto, em ambos os tipos de placas (M e R) a capacidade aumenta em forma praticamente linear, com a diminuição da concentração do ácido sulfúrico.

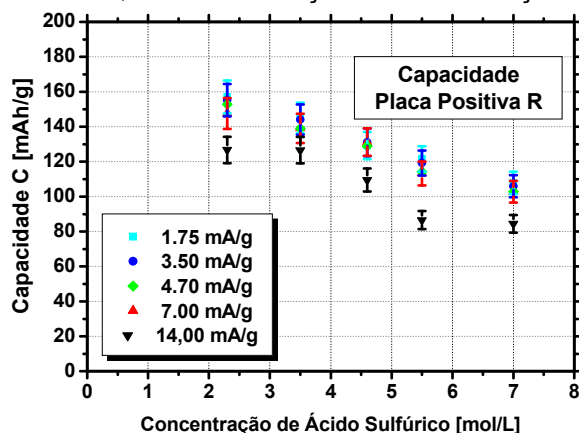


Figura 60. Capacidade em função da densidade de ácido sulfúrico. Placa positiva R.

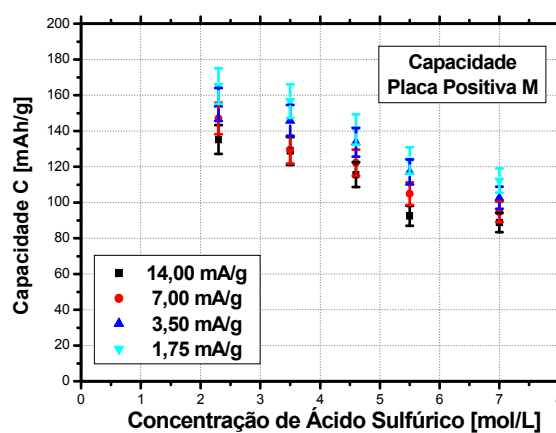


Figura 61. Capacidade em função da densidade de ácido sulfúrico. Placa positiva M.

Esta dependência está em total desacordo com os resultados obtidos no caso de placas tubulares [92]. Esta é a mais importante diferença encontrada entre ambos tipos de placas (empastadas, utilizadas nesta dissertação, e tubulares utilizadas no trabalho referido). Esta diferença está relacionada aos resultados apresentados nas Figuras 28-37.

Do ponto de vista do modelo de estado sólido, a influência da concentração de ácido sulfúrico na capacidade pode ser relacionada, como proposto anteriormente (ver a equação 37 e sua explicação), com o efeito do H^+ na reação de transformação do PbO_2 em PbO em cada zona de reação. Isto indicaria que a participação do H^+ (que é um reativo, ver equação 37) reduziria a quantidade de PbO resultante da reação de descarga. Isto está de acordo com a idéia do aumento da amorficidade devido ao aumento do conteúdo de água no PbO formado, dando lugar a um filme com maiores características passivantes no final da descarga de cada zona de reação.

Do ponto de vista do modelo de dissolução-precipitação, os resultados são mais compatíveis. Isto se deve à menor solubilidade do Pb^{2+} na medida que o aumento da concentração de ácido sulfúrico, acima de 1 mol/L (em 1 molar de H_2SO_4 existe um máximo de solubilidade para o íon Pb^{2+}) influencia o processo de dissolução/precipitação. Desta forma, seria possível uma influência da concentração do ácido sulfúrico na velocidade de formação dos cristais de $PbSO_4$, e portanto, no seu tamanho e conseqüentemente na quantidade de $PbSO_4$ formado, que assim, se reduziria com o aumento da concentração de H_2SO_4 , ou seja, com a diminuição da solubilidade do Pb^{2+} .

5.3. Resultados no estado transiente durante a descarga na região do patamar

Para completar a discussão dos resultados, é importante analisar se as idéias dos dois modelos estão de acordo com os resultados experimentais obtidos na região do patamar de potencial, no transiente de descarga (região indicada com o número 3 na Figura 27). Esta análise já foi feita, num trabalho publicado recentemente, para o caso das placas negativas [93]. A idéia é determinar a resistência da placa e analisar seu comportamento em função da corrente de

descarga e da concentração de ácido sulfúrico. Para isso é definida a resistência - R_p , da placa, segundo a expressão:

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial i_d} \right)_{Q_d} \quad (38)$$

Onde:

E – é o potencial na região de patamar

Q_d – é a carga (previamente determinada e constante para distintas i_d), em Coulombs, retirada da placa durante a descarga, para definir cada condição de R_p .

i_d – densidades da corrente de descarga utilizadas para a determinação de R_p .

Desta forma, a resistência R_p será obtida em Ωg .

Deve-se lembrar que a reação de descarga é interpretada como acontecendo numa determinada região da placa e que esta região se desloca da superfície da placa para seu interior. É necessário lembrar também, que a reação que depende da corrente é a de transformação do PbO_2 em PbO , e que logo após esta reação, quando a região é despolarizada, acontece a reação do PbO com o $PbSO_4$ (como exposto na descrição do modelo no item 4.2), a qual não deveria influenciar na relação de E com i_d na região de patamar, pois a transformação de PbO em $PbSO_4$ não implica na passagem de corrente. Portanto, ao tomar valores do potencial E no patamar, após retirada uma determinada carga de descarga Q_d , se considera que, em princípio, se está observando aproximadamente a mesma região da placa durante o transiente de descarga, região que avança desde a superfície ao interior.

Considerando estas hipóteses, para qualquer modelo, a representação de E contra i_d deveria dar informações sobre os passos que controlam o mecanismo da reação com passagem de corrente, numa determinada região da placa (ou seja, durante o estágio da descarga que depende da corrente).

Para a análise da resistência da placa foram escolhidas 3 regiões das mesmas. A primeira região é aquela atingida pela zona de reação quando a

descarga forneceu 5 kC de carga, que corresponderia à etapa inicial da descarga. A segunda região escolhida foi a região de 15 kC, próxima do centro entre o início da descarga e seu final. Por último foi escolhida uma região próxima do final da descarga, após extrair 25 kC de carga durante a descarga (quando possível). Se observamos as curvas apresentadas nas Figuras 31-36 veremos que o valor de 5 kC está muito próximo, ou está dentro, da zona do máximo que segue após o “*coup de fouet*” (discutido ao analisar esta região no item 5.1) e o valor de 25 kC, se não está fora da curva de descarga, está muito próximo do final da mesma, pelo que se poderiam esperar resultados diferentes nas análises destas regiões.

Nas Figuras 62 e 63 são apresentados os gráficos para as regiões das placas R e M atingidas pelas descargas, depois de retirada uma carga de 15 kC de cada placa. Desta forma, se está supondo que, para cada placa, depois de retirada sempre a mesma quantidade de carga, a reação de descarga está acontecendo sempre na mesma região física da mesma (esta suposição deriva do modelo proposto, como ressaltado anteriormente). Das Figuras 62 e 63 pode-se observar que a dependência de E contra i_d é praticamente linear, dando para ambas placas, nesta região, valores muito próximos de resistência, sendo para a placa R, $R_p = 1,6 \pm 0,7 \Omega g$ e para a placa M $R_p = 1,3 \pm 0,6 \Omega g$.

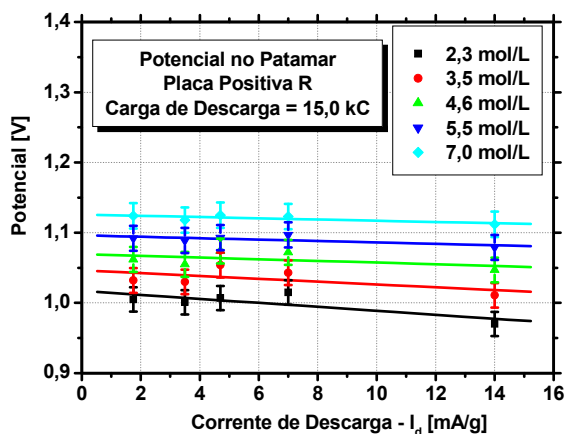


Figura 62. Potencial em função da corrente de descarga após uma carga de descarga de 15,0 kC. Placa positiva R.

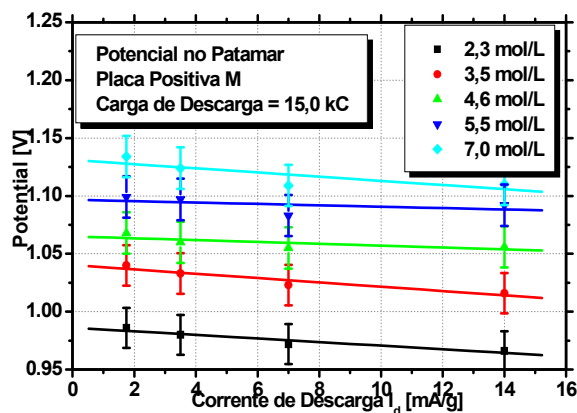


Figura 63. Potencial em função da corrente de descarga após uma carga de descarga de 15,0 kC. Placa positiva M.

Do ponto de vista do modelo de estado sólido, o gráfico de E contra i_d fornece principalmente, um valor médio da resistência do filme de PbO, durante seu

crescimento (pois nesta fase da reação de descarga há circulação de corrente), nessa zona determinada pela carga de descarga fixada (neste caso 15 kC). Este valor é um valor médio, pois corresponde à resistência média de toda a zona de reação, onde a densidade de corrente passa por um máximo (ver Figura 20 na pagina 30). A dependência linear implica que, em principio, a relação de E contra i_d , na região do patamar, para uma determinada Q_d , corresponde a um comportamento ôhmico. Esta resistência R_p pode ser interpretada, neste caso, como a resistividade iônica do filme de PbO , multiplicada pelas suas gramas por unidade de espessura. Nos fenômenos de passivação, é conhecido que pode haver uma relação ôhmica entre potencial e corrente [94-95], o que explicaria, no caso do modelo de estado sólido, a dependência linear entre o potencial e a corrente de descarga i_d .

Outro ponto interessante a ser destacado das Figuras 62 e 63, é que a resistência R_p não apresenta nenhuma dependência da corrente de descarga i_d ou da concentração de ácido sulfúrico. Isto indica que a reação de redução do PbO_2 a PbO aconteceria, nesta região, sem qualquer participação do H^+ . Estes resultados diferem dos resultados que foram discutidos previamente quando o final da descarga foi analisado através dos valores de capacidade, descritos no item 5.2, onde os resultados dependem da concentração do ácido sulfúrico. Isto mostra que a situação durante o crescimento transiente do filme de PbO , em cada região da placa, é diferente da situação no momento final deste crescimento. Na primeira fase, durante o crescimento, não temos uma dependência da concentração de H^+ (como visto nas Figuras 62 e 63), entretanto que, no final do crescimento do filme ter-se-ia a dependência da concentração do ácido sulfúrico. Isto significaria que o H^+ da reação descrita na equação (37), dando PbO hidratado e amorfo, influenciaria a passivação da superfície na zona de reação, determinando o final da reação de descarga nesta região da placa, mas não influenciaria o processo de seu crescimento durante o transiente que ocorre a potenciais diferentes (potenciais que formam o patamar e o potencial de corte). Esta diferença deverá ser mais estudada em trabalhos futuros.

Do ponto de vista do modelo de dissolução-precipitação, a resistência R_p é fundamentalmente determinada pela reação de redução em estado transiente, do Pb^{4+} na matriz de PbO_2 , a Pb^{2+} em solução, na superfície do PbO_2 . A relação linear, neste caso, indicaria que esta reação deve estar na região linear da relação de Tafel. Isto implica que, em geral, para este modelo, em situações com descargas

normais, as correntes de descarga utilizadas correspondem à região lineal da relação de Tafel para esta reação. Mais uma vez se destaca que a independência da resistência R_p do ácido sulfúrico, nesta região, indica que a transformação do Pb^{4+} (na superfície do PbO_2) em Pb^{2+} na solução, não depende da concentração do ácido durante o transiente e que, portanto, a passagem de Pb^{4+} (no PbO_2) a Pb^{2+} (na solução), que deve ir acompanhado da formação de H_2O a partir do O^{2-} (do PbO_2) e do H^+ (da solução), não parece influenciar o processo de redução e dissolução do Pb^{4+} (a partir do PbO_2).

Estes mesmos resultados, do potencial do patamar em função da corrente de descarga, podem ser representados em função da concentração da solução de ácido sulfúrico, como pode ser visto nas Figuras 64 e 65.

Nestas figuras, a dependência do potencial do patamar, para $Q_d = 15,0$ kC, em função da concentração da solução de ácido sulfúrico utilizada na descarga, também apresenta uma relação linear, representada por duas linhas tracejadas, envolvidas, nas Figuras 64 e 65. Estes resultados já eram conhecidos no caso de placas empastadas negativas [93] e no caso de placas positivas tubulares [92]. No presente caso, a diferença para o caso das placas negativas, é que a pendente das curvas é positiva, como deveria ser esperado, pois é consequência da variação do potencial reversível com a concentração de ácido sulfúrico.

Do ponto de vista do modelo de estado sólido, esta dependência linear se deve ao fato de que a constante Q_d e i_d , a descarga estaria acontecendo sempre na mesma região interna da placa, onde o valor constante da resistência R_p significa que haveria um sobrepotencial total de polarização constante. Assim, como o potencial reversível da reação varia linearmente com a concentração do ácido sulfúrico [37], os potenciais analisados nas Figuras 64 e 65 devem também apresentar uma dependência linear.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

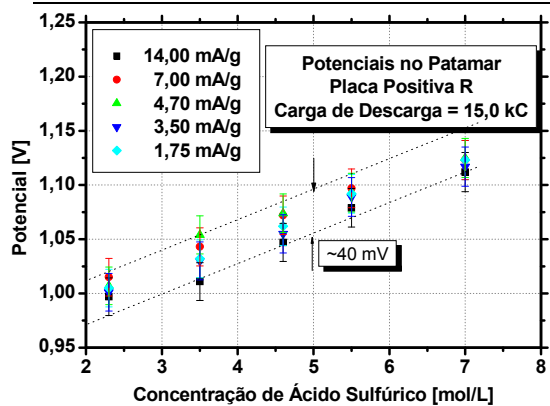


Figura 64. Potencial em função da densidade de ácido sulfúrico, descarga após uma carga de descarga de 15,0 kC. Placa positiva R.

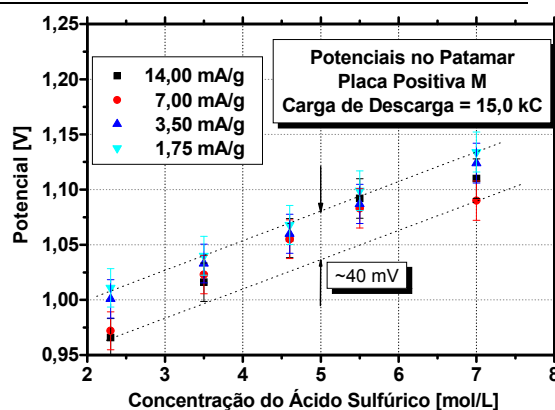


Figura 65. Potencial em função da densidade de ácido sulfúrico, após uma carga de descarga de 15,0 kC. Placa positiva M.

No caso do modelo de dissolução-precipitação, a situação será a mesma, mas agora a sobrepotencial constante para a região linear da relação de Tafel para a reação de passagem do Pb^{4+} no PbO_2 a Pb^{2+} na solução.

No caso da região de patamar para uma carga de descarga Q_d de 5 kC, apresentados nas Figuras 66 - 69, os resultados são similares, com alguns desvios no caso de elevadas correntes de descarga e baixas concentrações de ácido (quando o fator determinante seria o esgotamento do ácido sulfúrico nos poros), ver Figura 67. Outro fator que pode estar influenciando estes desvios, é a possibilidade de que para alguns pontos ainda não entramos na região de patamar propriamente dito.

Neste caso os valores de resistência são para a placa R, $R_p = 1,1 \pm 0,8 \Omega g$ e para a placa M, $R_p = 1,7 \pm 1,1 \Omega g$.

A dependência do potencial do patamar em função da concentração de ácido sulfúrico mantém uma relação linear, como pode ser visto nas Figuras 68 e 69, pelos mesmos motivos já expostos na análise das Figuras 64 e 65.

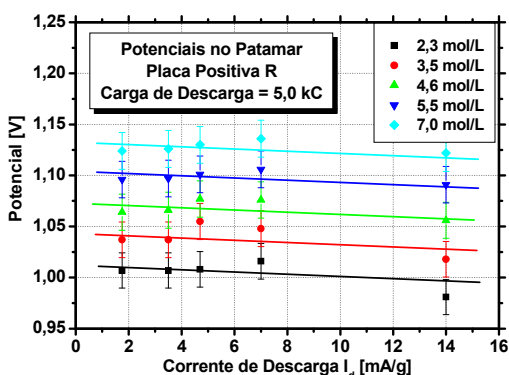


Figura 66. Potencial em função da corrente de descarga após uma carga de descarga de 5,0 kC. Placa positiva R.

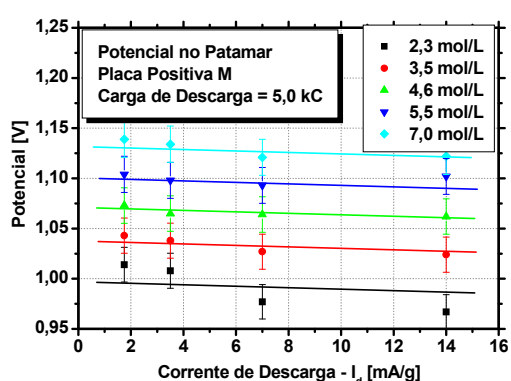


Figura 67. Potencial em função da corrente de descarga após uma carga de descarga de 5,0 kC. Placa positiva M.

Finalmente, nas Figuras 70 - 73, são apresentados os resultados para uma carga de descarga de 25 kC. Neste caso, nem sempre foi possível determinar um valor do potencial, principalmente para altas correntes de descarga e altas concentrações de ácido, devido a que a descarga finalizou antes.

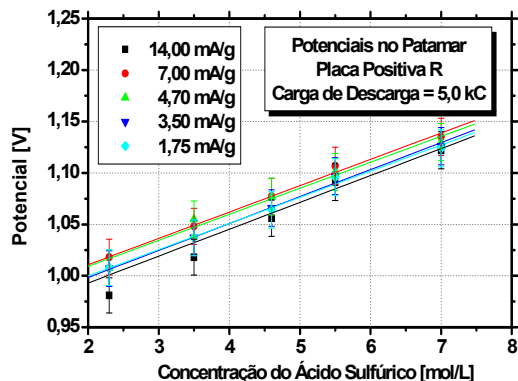


Figura 68. Potencial em função da densidade de ácido sulfúrico, após uma carga de descarga de 5,0 kC. Placa positiva R.

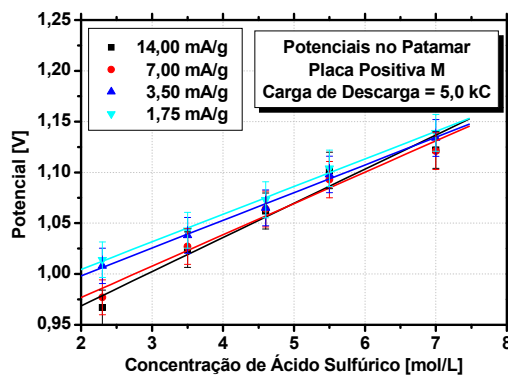


Figura 69. Potencial em função da densidade de ácido sulfúrico, após uma carga de descarga de 5,0 kC. Placa positiva M.

Evidentemente, neste caso, próximo do final da descarga (região 4 da Figura 27), temos uma diferença no comportamento dos potenciais para elevadas correntes de descarga na placa R (ver Figura 70) e para elevadas concentrações de ácido no caso da placa M (ver Figura 63, para 7,0 e 5,5 mol/L). Observando a Figura 70, para a placa R e a Figura 71 para a placa M, a resistência R_p , como definida pela equação 38, apresenta um erro considerável. Os valores de R_p , obtidos para cada concentração de ácido sulfúrico, são apresentados na Tabela 2.

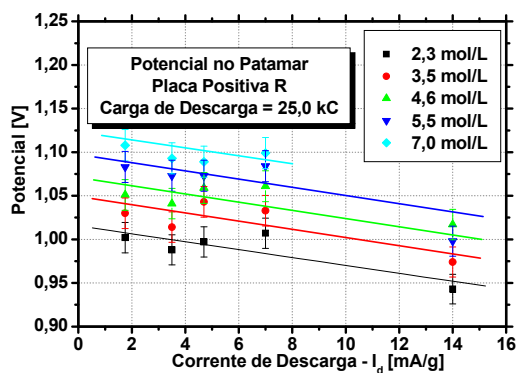


Figura 70. Potencial em função da corrente de descarga após uma carga de descarga de 25,0 kC. Placa positiva R.

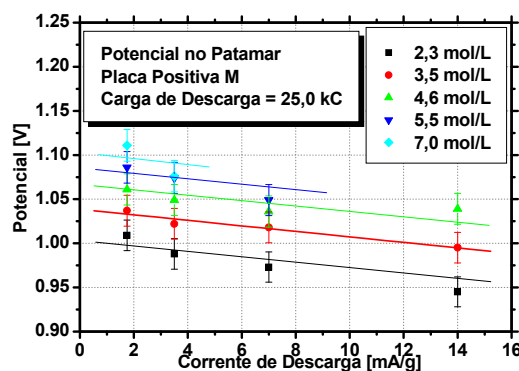


Figura 71. Potencial em função da corrente de descarga após uma carga de descarga de 25,0 kC. Placa positiva M.

Tabela 2. Valores da resistência R_p para uma carga de descarga de 25 kC

$[H_2SO_4]$ \ Resistência	Placa R R_p [Ωg]	Placa M R_p [Ωg]
2,3 mol/L	$4,5 \pm 1,7$	$4,8 \pm 0,7$
3,5 mol/L	$4,5 \pm 2,0$	$3,1 \pm 0,5$
4,6 mol/L	$2,7 \pm 1,5$	$1,6 \pm 1,0$
5,5 mol/L	$6,8 \pm 1,9$	$7,06 \pm 0,07$
7,0 mol/L	$1,6 \pm 2,4$	--

Neste caso os valores de resistência obtidos são: para a placa R, $R_p = 4 \pm 1,8$ Ωg e para a placa M, $R_p = 4 \pm 2,0$ Ωg .

Em praticamente todos os casos, os valores descritos na Tabela 2, são superiores aos obtidos para cargas de descarga de 5,0 e 15,0 kC (que ficaram entre 1,1 e 1,7 Ωg). Este aumento da resistência é coerente com a aproximação do final da descarga, quando a mesma se encontra na região 4 da Figura 27.

Nas Figuras 72 e 73 são apresentados os mesmos resultados acima descritos, em função da concentração de ácido sulfúrico. Excluindo as descargas a elevadas correntes, pode ser vista a mesma dependência linear já assinalada para os casos anteriores.

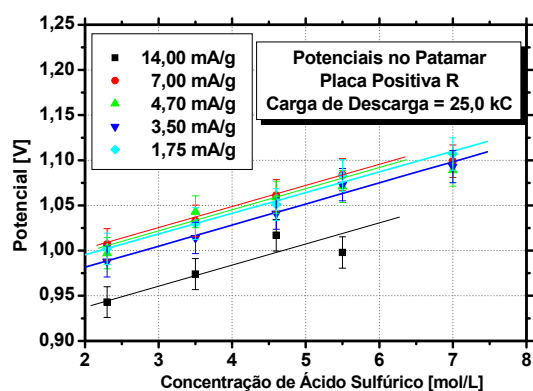


Figura 72. Potencial em função da densidade de ácido sulfúrico, após uma carga de descarga de 25,0 kC. Placa positiva R.

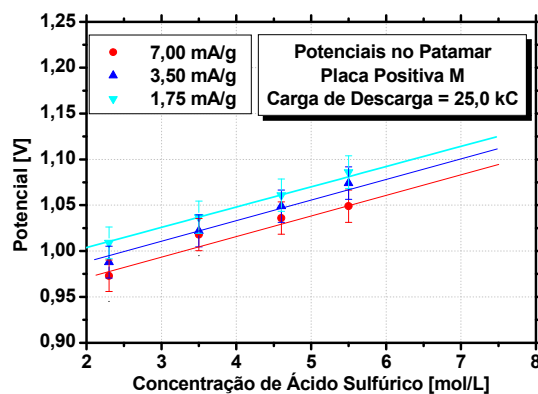


Figura 73. Potencial em função da densidade de ácido sulfúrico, após uma carga de descarga de 25,0 kC. Placa positiva M.

Colocando todos estes valores das resistências num gráfico de R_p em função da carga de descarga Q_d (ver Figuras 74 e 75) vemos claramente o aumento da resistência na medida que se aproxima o fim da descarga. Por outro lado, as incertezas na determinação de R_p são menores na região do centro do patamar ($Q_d = 15,0$ kQ), onde os fenômenos associados ao “*coup de fouet*” e ao fim da reação de descarga (já assinalados) não afetam a determinação de R_p .

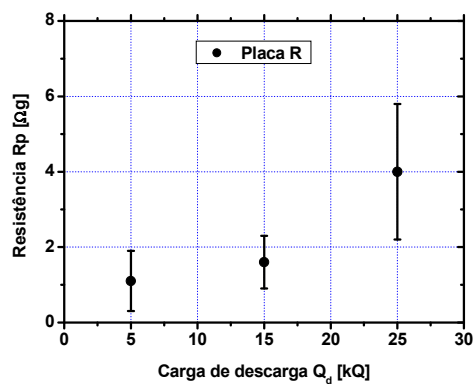


Figura 74. Resistência das placas em função da carga de descarga. Placa R.

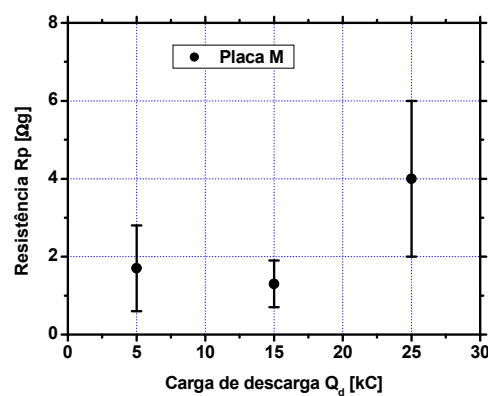


Figura 75. Resistência das placas em função da carga de descarga. Placa M.

As interpretações destes resultados a partir dos pontos de vista dos dois modelos já foram apresentados na análise das Figuras 62 e 63.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram analisados os resultados experimentais obtidos a partir das curvas de potencial contra o tempo (curvas de descarga), para dois tipos de placas positivas empastadas. Foi analisada a dependência da capacidade das placas em função da corrente de descarga (entre C/10 e C/80 mA) e da densidade de ácido sulfúrico (entre 2,3 e 7,0 mol/L), assim como os valores da sua resistência para cargas de descarga de 5, 15 e 25 kC. Para interpretar os resultados foi proposto um mecanismo denominado “reação por zonas”, que explica a evolução espacial e temporal do processo de descarga e foi proposto um novo modelo para as reações de descarga da placa positiva, diferente das reações propostas pela teoria tradicional da dissolução-precipitação. Em todos os casos, os resultados experimentais encontrados foram explicados utilizando os dois modelos descritos no texto: o modelo de estado sólido e o modelo de dissolução-precipitação. Em ambos modelos foram introduzidos os problemas da reação de descarga ter que ser uma reação por zonas, indo da superfície das placas na direção do seu volume e o problema do possível esgotamento do ácido, para baixas concentrações e altas correntes de descarga, diminuindo a quantidade de material ativo utilizado na descarga.

No caso do modelo denominado de estado sólido (onde numa primeira etapa o PbO_2 passa a PbO em presença de um alto campo elétrico, sem influência da concentração de ácido sulfúrico, seguido de numa segunda etapa onde o PbO reage com o ácido sulfúrico, dando uma filme passivante contínuo de PbO sobre o PbO_2 e uma estrutura de micro-cristais de PbSO_4 que, numa terceira etapa, recristalizará formando cristais maiores), os resultados experimentais são passíveis de serem interpretados por este modelo. Contudo, a influência do ácido sulfúrico nos resultados experimentais (nos casos em que houve essa influência) levou à introdução da idéia de que o final da transformação do PbO_2 a PbO , em cada zona de reação, depende da concentração da solução de ácido sulfúrico. Assim, foi proposto que o final da primeira etapa de descarga, do modelo de estado sólido, é afetado pela presença do H^+ segundo a equação 37.

No caso do modelo de dissolução-precipitação (no qual a reação passa pela dissolução redutiva do Pb^{4+} na matriz de PbO_2 a Pb^{2+} na solução, seguida por um estado de super-saturação de Pb^{2+} em solução, sua nucleação em cristais de $PbSO_4$ e sua precipitação) os resultados também parecem ser compatíveis com este modelo. Contudo, existe o problema da aparente tendência a um único valor de capacidade para corrente de descarga zero, independente da concentração de ácido sulfúrico e há dúvidas a respeito de qual é o verdadeiro mecanismo, para este modelo, que obriga à zona de reação a se deslocar na direção do volume da placa. Também existem alguns problemas para explicar a diminuição da capacidade com o aumento da corrente de descarga.

No decorrer dos trabalhos apresentados nesta dissertação foi assinalada a necessidade de realizar vários estudos mais aprofundados. Entre eles foi assinalado que é necessário estudar mais detalhadamente o “*coup de fouet*”, pois as interpretações presentes não consideram a influência das condições de carga anteriores, nesta região inicial do processo de descarga, nem a possível superposição de efeitos, como já assinalado no capítulo correspondente. Outro assunto que deverá ser explorado são os perfis de sulfatos encontrados por Bode, Panesar, Voss e Haebler [61-63] e apresentados nas Figuras 1 - 6, repetir estas medidas com os equipamentos disponíveis atualmente e aplicando os novos modelos, pode esclarecer aspectos que não foram considerados nas medidas iniciais feitas na década do 60. Finalmente, é necessário aprofundar o modelo de estado sólido proposto, explorando outros assuntos que não foram abordados neste trabalho.

Assim, se pode concluir que o processo de descarga, das placas positivas empastadas das baterias de chumbo-ácido, ainda deverá ser estudado em maior detalhe, pois em princípio, pelos resultados apresentados, há indícios de que a reação pode acontecer por um mecanismo de estado sólido (que inclui uma etapa de dissolução\precipitação) no lugar do tradicional modelo de dissolução-precipitação, ou ser ainda uma reação mais complicada, com distintos mecanismos atuando simultaneamente, em distintas condições.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Heise G. W., Cahoon N. C., *The Primary Battery*, Volume 1, Wiley, New York, (1971).
- [2] Fleischer A., Lander J. J. (Editores), *Zink-Silver Oxide Batteries*, Wiley, New York, (1971).
- [3] Ritter J.W., *Phil. Mag.*, 23 (1805) 5.
- [4] Grove N.R., *Phil. Mag.* III, 14 (1849) 127-130; 21 (1842) 417-420.
- [5] Sinsteden N. J., *Ann. Physik Chem*, 92 (1854) 21.
- [6] Planté G., *Researches sur l'Electricité*, Bureau de la Revue La Lumière Electrique, Paris, (1879).
- [7] Yoda S., Ishihara K., *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 162-169.
- [8] Urbina A., et. al. *Journal of Power Sources*, 80 (1999) 10-38.
- [9] Nelson R. F., *Journal of Power Sources*, 107 (2002) 226-239.
- [10] Shukla A. K., Arico A. S., Antonucci V., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5 (2001) 137-155.
- [11] Sauer D. U., Garche J., *Journal of Power Sources*, 95 (2001) 130-134
- [12] Ratering-Schnitzler B., Harke R., Schroeder M., Stephanblome T., Kriegler U., *Journal of Power Sources*, 67 (1997) 173-177
- [13] Wagner R., Schroeder M., Stephanblome T., Handsschin E., *Journal of Power Sources*, 78 (1997) 156-163.
- [14] Taylor P., Butler P., Nerbun W., *Journal of Power Sources*, 67 (1997) 187-191.
- [15] Hunt G. W., *Journal of Power Sources*, 67 (1997) 179-186.
- [16] Wagner R., *Journal of Power Sources*, 67 (1997) 163-172.
- [17] Rydh C. J., *Journal of Power Sources*, 80 (1999) 21-29.
- [18] Butler P. C., Cole J. F., Taylor P. A., *Journal of Power Sources*, 78 (1999) 176-181.
- [19] Lemmi G., Dilecce B., Macerata D., Rena P., *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 103-109.
- [20] Gruenstern R., Pierson J. R., Rizzo R. A., *Journal of Power Sources*, 95 (2001) 38-42.
- [21] Lailler P., Sarrau J., Sarrazin C., *Journal of Power Sources*, 95 (2001) 58-67.

- [22] Berndt D., *Journal of Power Sources*, 95 (2001) 2-12.
- [23] Böhnstedt W., *Journal of Power Sources*, 78 (1999) 35-40.
- [24] Moseley P. T., *Journal of Power Sources*, 84 (1999) 237-242.
- [25] Chen J., *Journal of Power Sources*, 85 (2000) 172-177
- [26] Brost R. D., *Journal of Power Sources*, 107 (2002) 217-225.
- [27] Cooper A., *Journal of Power Sources*, 107 (2002) 245-272.
- [28] Nelson R. F., *Journal of Power Sources*, 73 (1998) 104-109.
- [29] Sawai K., Shiomi M., Okada Y., Nakamura K., Tsubota M., *Journal of Power Sources*, 78 (1999) 46-53.
- [30] Zguris G. C., *Journal of Power Sources*, 88 (2000) 36-43.
- [31] Cantrell R., Edwards D., Gill P., *Journal of Power Sources*, 73 (1998) 204-215.
- [32] Delahay T., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol 6, Wiley, (1967), 329-397.
- [33] Micka K., Rousar I., *Electrochimica Acta*, 21 (1976) 599-603.
- [34] Haebler H., Panesar H., Voss E., *Electrochimica Acta* 15 (1970) 1421-1425.
- [35] Bouet J., Pompon J. P., *Electrochimica Acta*, 26 (10) (1981) 1477-1487.
- [36] Hiram G., Nguyen T. V., White R. E., *Journal of the electrochemical Society*, 134 (12) (1978) 2953-2960.
- [37] Bode H., *Lead Acid Batteries*, Wiley-Interscience, New York, (1977).
- [38] Peukert W., *Electrotech. Z.* 18 (1897) 287.
- [39] Catherino H. A., Burgel J. F., Rusek A., Feres F., *Journal of Power Sources*, 80 (1999) 17-20.
- [40]. Ekdunge P., *Journal of Power Sources*, 46 (1993) 251-262.
- [41] Ekdunge P., Simonsson D., *Journal of Applied electrochemistry*, 19 (1998) Part I: 127-135, Part II: 136-141.
- [42] Mayer D., Biscaglia S., *Use of the modeling of lead-acid battery operation for the development of state of charge meter*, Proceedings of the 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 8-12 April, Lisbon, Portugal, (1991) 1209-1213.
- [43] Baert D., *End of charge and discharge criterion for batteries*, Proceeding of the International Telecommunications Energy Conference, 27-30 Set. Paris, (1993) 431-434.

- [44] Facinelli W. A., *Modeling and simulation of lead-acid batteries for photovoltaic systems*, Ph D thesis, Arizona State University (1983).
- [45] Appelbaum J., Weiss R., *An electrical model of the lead-acid battery*, Proceedings of the IEEE Sixteenth Photovoltaic Specialists Conference, (1982) 304-307.
- [46] Gu W. B., Wang C. Y., Liaw B. Y., *Journal of Power Sources*, 75 (1998) 151-161.
- [47] Shepherd C. M., *Journal of Electrochemical Society*, 112 (1967) 657-664.
- [48] Gladstone J. H. and Tribe A., *Nature*: 25 (1881) 221-223; 25 (1881) 461-463; 27(1883) 583-584.
- [49] Riesenfeld E. H., Saas H., *Z. Elektrochem.*, 39 (1933) 219-227.
- [50] Beck W. H., Lind R., Wynne-Jones W. F. K., *Trans. Faraday Soc.*, 50 (1954) 147-152.
- [51] Hammer W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 9-15; 57 (1935) 662-667.
- [52] Harned H. S., Hammer W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 27-33; 57 (1935) 33-35.
- [53] Vosburgh W. C., Craig D. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 2009-2019.
- [54] Craig D. N., Vinal G. W., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 22 (1939) 55-70; 24 (1940) 475-490.
- [55] Lander J. J., *J. Electrochem. Soc.*, 98 (1951) 213-219; 98 (1951) 220-224.
- [56] Covington A. K., Dobson J. V., Wynne-Jones W. F. K., *Trans. Faraday Soc.*, 61 (1965) 2050-2056; 61 (1965) 2057-2062.
- [57] Beck W. H., Singh K. P., Wynne-Jones W. F. K., *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 331-338.
- [58] Rüetschi P., Cahan B. D., *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 406. Burbank J., *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 693
- [59] Fleischmann M. Thirsk H. R., *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 71
- [60] Bode H., Voss E. *Z. Elektrochem.*, 60 (1956) 1053. Livro do Bode referência 37
- [61] Bode H., Panesar H., Voss E., *Chem. Ing. Techn.*, 41 (1969) 878-879
- [62] Bode H., Panesar H., Voss E., *Naturwiss.*, 55 (1968) 541-542
- [63] Haebler H., Panesar H., Voss E., *Electrochim. Acta*, 15 (1970) 1421-1425
- [64] Tam L. T., Mawston I. G., Pavlov D., *Journal of Power Sources*, 48 (1994) 257-268.

- [65] Pavlov D., Bashtavelova E., *Journal of the Electrochemical Society*, February (1986) 241-248.
- [66] Baert D., Vervaet A., *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 3491-3504.
- [67] Winsel A., Beiträge zur Kenntnis der Strömverteilung in Poröser Elektroden, *Zeitschrift für Elektrochemie and Angewandte Physicalische Chemie* 66 (4) (1962) 287-304
- [68] Stien W., Die Vorgänge in den Poren von Masseplatten bei der Entladung des Bleisammlers mit großen Strömdichten, *Die Naturwissenschaften*, 45 (1958)
- [69] Lehning H. Beitrag zur mathematischen Beschreibung der elektrochemischen Vorgänge im Bleiakкумуляtor, *Elektrotechnisch Zeitschrift-A* 93 (1972) 62-66
- [70] Kim S. C., Hong W. H., *Journal of Power Sources*, 77 (1999) 74-82.
- [71] Bernardi D. M., *J. Electrochemical Soc.*, 137 (1990) 90 1670 – 1681.
- [72] Pavlov D., Balkanov I. *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2390 – 2398.
- [73] Culpin B. *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2388 – 2390.
- [74] D'Alkaine C.V., Carubelli A., Lopes M. C., *Journal of Power Sources*, 64 (1997) 111-115.
- [75] Takehara Z., *Journal of Power Sources*, 85 (2000) 29-37.
- [76] D'Alkaine C. V., Passivity and Dynamic systems, '15th International corrosion Congress, Plenary Lecture, Granada, Espanha (2002)
- [77] D'Alkaine C. V., Souza L. L. M., Nart F. C., *Corrosion Science*, 34 (1) (1993) 129-139
- [78] D'Alkaine C. V., Santanna M. A., *Journal of Electroanalytical chemistry*, 457 (1998) 13-21
- [79] Bullock K. R., *Journal of Power Sources*, 51 (1994) 1-17
- [80] Yamaguchi Y., et al. *Journal of Power Sources*, 85 (2000) 22-28.
- [81] Armenta-Deu C., Calvo-Baza V., *Journal of Power Sources*, 72 (1998) 194-202.
- [82] Piller S. Perrin M. Jossen A. *Journal of Power Sources*, 96 (2001) 113-120
- [83] Pavlov E., em McNicol B. D. and Rand D. J. (editores), *Power Sources for Electric Vehicles*, Elsevier, Amsterdam, (1984) página 111
- [84] Rand D. A. J., *Journal of Power Sources*, 15 (1985) B1; 18 (1986) B31; 21 (1987) B1; 27(1989) B1
- [85] Apâteanu L., Rand D. A. J., *Journal of Power Sources*, 40 (1992) B1; 45 (1993) B1; 47 (1994) B1

- [86] D'Alkaine C. V., Impinnisi P. R., Rocha J. R., *Journal of Power Sources*, 116 (2003) 203-210
- [87]. D'Alkaine C. V., UNESCO Workshop: *Theory and Practice of Lead/Acid System*, Dresden, Germany, (1991).
- [88] Pavlov D., *Journal of Power Sources*, 42 (1993) 345.
- [89] Rocca E., Steinmetz J., Weber S., *J. Electrochem. Soc.* 146, N°1 (1999) 54-58.
- [90] Lopes M. C., Dissertação de mestrado, UFSCar, São Carlos, SP, (1994)
- [91] Bagshaw N. E., *Journal of Power Sources*, 67 (1997) 105-109.
- [92] D'Alkaine C.V., Impinnisi P. R., Carubelli A., *Journal of Power Sources*, 113 (2003) 293-300.
- [93] D'Alkaine C.V., Carubelli A., Lopes M. C., *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 585-590.
- [94] Williams D. E., Wright G. A., *Electrochimica Acta*, 21 (1976) 1009-1019.
- [95] Young L., *Anodic Oxide Films*, Academic Press, New York, (1971)., 77. 78.