UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ



CURITIBA 2010

RAQUEL BRAZ VICHESSI

ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DE PLACAS NEGATIVAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO E CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Mario Garcia

CURITIBA

2010

Vichessi, Raquel Braz

Estudo das condições de formação de placas negativas de baterias chumbo-ácido e caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica / Raquel Braz Vichessi. – Curitiba, 2010. 74 f. il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Orientador: Carlos Mario Garcia

Bibliografia: p. 70-74

Baterias elétricas.
 Chumbo – Baterias.
 Placas negativas.
 Garcia, Carlos Mario.
 Titulo.

CDD 621.31242



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e seis dias do mês de maio de 2010, no Auditório CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE -Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a centésima septuagésima octogésima segunda defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciêncla dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Carlos Mario Garcia (UFPR), Claudia Eliana Marino Zarbin (UFPR), CARLOS VENTURA D'ALKAINE (UFSCar). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato RAQUEL BRAZ VICHESSI a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada "ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DE PLACAS NEGATIVAS DE BATERIAS CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE CHUMBO-ÁCIDO Е IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA". Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo

com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

arlos Mario Prof.Dr. Garcia Orientador

X I

Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine Examinador

Curitiba, 26 de maio de 2010.

Prof^a, Dr^a, Claudia Eliana Marino Zarbin Examinador

"Que eu possa compreender mais do que ser compreendido"

AGRADECIMENTOS

À toda minha família, meu porto seguro, que sempre me apoiou nos meus projetos e esteve presente, apesar da distância. Em especial, ao meu pai que me ensinou que "*Criamos os filhos para terem asas e não raízes*".

Ao LACTEC, pelo apoio financeiro e estrutura concedida durante o desenvolvimento deste trabalho.

À UFPR, pela possibilidade deste mestrado.

Ao Prof. Dr. Carlos Mario Garcia pelos ensinamentos e contribuição neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine, pelo exemplo de profissionalismo e sua paixão pelo conhecimento.

À Angélica e à Thaís, que me fortaleceram e me ajudaram a ter paciência.

Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica e do LABAT, Reginaldo, Stanley, Priscila, Thoaldo, Juliano, Rodrigo Charlinho, Francisco, Jefferson, Viviane Utumi, Jéssica, Rodrigo e Maisa. À convivência dentro e fora do laboratório que me proporcionaram, o que contribuiu para o meu crescimento.

Ao Plank, pelas discussões e conhecimentos transmitidos de acertos e erros no trabalho com baterias e na vida.

Às minhas amigas Cris e Viviane pela imensa amizade e ajuda em todos os momentos.

Ao Orlando e à Roberta pelo uso compartilhado do equipamento de BET e pelo auxílio em outros experimentos.

A todos aqueles que me ajudaram e colaboraram com este trabalho e que, por

esquecimento, não foram mencionados aqui.

SUMÁRIO

CAPÍT	ULO 1	1		
INTRO)DUÇÃO	1		
CAPÍT	⁻ ULO 2			
REVI	ISÃO BIBLIOGRÁFICA	1		
2.1	SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	1		
2.2	2.2 CAPACIDADE NOMINAL			
2.3	BATERIA CHUMBO-ÁCIDO			
2.4 CHUI	PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PLACAS EMPASTADAS DE BATE MBO-ÁCIDO	ERIAS 5		
2.4	4.1 PRODUÇÃO DO PÓ DE PARTIDA	6		
2.4	4.2 MISTURA E EMPASTE	6		
2.4	4.3 CURA	7		
2.4	4.4 FORMAÇÃO DA PLACA NEGATIVA	7		
2.5	PROCESSOS DE CARGA E DESCARGA	9		
2.6	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA			
2.6	5.1 TEORIA DOS SISTEMA LINEARES E EIS			
CAPÍT	'ULO 3			
MATEI	RIAL E MÉTODOS			
3.1	MATERIAIS			
3.1	1.1 ELETRODO DE TRABALHO E CONTRA-ELETRODOS			
3.1	1.2 ELETRODO DE REFERÊNCIA			
3.1	1.3 CELAS ELETROQUÍMICAS			
3.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS			
3.2	2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS NÃO-FORMADAS EMPAST	`ADAS 19		
3.2	2.3 DEFINIÇÃO DO POTENCIAL DE REPOUSO			
3.2	2.4 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE CORTE	25		
3.2 NE	2.5 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE EXPERIMENTAL DAS PL EGATIVAS FORMADAS	ACAS		
3.2	2.6 MACROPOROSIDADE POR ÁGUA RETIDA			
3.2	2.7 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO DE B.E.T			
3.2 DE	2.8 CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS FORMADAS POR ESPECTR E IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	OSCOPIA		
CAPÍT	TULO 4			
RESUL	LTADOS E DISCUSSÃO			

.1 FORMAÇÃO DE PLACAS NEGATIVAS	4.1		
.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS NEGATIVAS FORMADAS	4.2 C		
4.2.1 DEFINIÇÃO DO POTENCIAL DE REPOUSO DAS PLACAS NEGATIVAS FORMADAS	4.2. FOI		
4.2.2 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE EXPERIMENTAL DAS PLACAS NEGATIVAS FORMADAS	4.2. NE		
4.2.4 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO DE B.E.T 45	4.2.		
4.2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS FORMADAS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	4.2. DE		
PÍTULO 5	CAPÍTI		
NCLUSÃO	CONCL		
PÍTULO 6	CAPÍTU		
GESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	SUGES		
PÍTULO 7	CAPÍTI		
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS70			

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2 – Representação esquemática da camisa e do eletrodo de referência (ER) Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, utilizados durante os experimentos de caracterização eletroquímica das placas negativas formadas.....15 FIGURA 3 – Representação esquemática da cela eletroquímica de formação, com configuração de três eletrodos: eletrodo de trabalho (placa não-formada empastada) entre dois contraeletrodos (placas positivas formadas), imersos no eletrólito de formação......16 FIGURA 4 – Representação esquemática da cela utilizada nas caracterizações eletroquímicas da placa negativa formada, com configuração de quatro eletrodos: sistema PNP, ER próximo ao ET, eletrólito de trabalho: H_2SO_4 4,6 mol.L⁻¹......17 FIGURA 5 – Fluxograma ilustrativo dos procedimentos experimentais realizados no FIGURA 6 – Imagem de uma placa não-formada empastada de bateriais chumbo-ácido automotivas ($C_N = 9$ Ah), utilizada na formação de placas negativas (ET) e positivas (CE), FIGURA 7 – Área geométrica dupla face (cm²) das placas não-formadas empastadas de bateriais chumbo-ácido automotivas (C_N = 9 Ah), utilizada na formação de placas negativas FIGURA 8 – Macroporosidade por água retida (%) das placas não-formadas empastadas de bateriais chumbo-ácido automotivas (C_N = 9 Ah), utilizada na formação de placas negativas FIGURA 9 – Massa (g) do sistema placa inteira (grade e MP) e suas respectivas quantidades de massa de material precursor (MP) contido em placas não-formadas empastadas de bateriais chumbo-ácido automotivas (C_N = 9 Ah), utilizada na formação de placas negativas (ET) e positivas (CE). Cada ponto representa uma placa......23 FIGURA 10 – Curva de descarga galvanostática profunda realizada na placa negativa formada em pH 13,0, sem *soaking* (i_f = 5,0 mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h). Sistema de descarga: PNP; eletrólito H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Início da descarga após atingir o E_{ren} (-0,96 V), FIGURA 11 - Capacidades experimentais (Ah) em placa negativa formada sob condição padrão (pH 0,0) por longo período de estabilização, sem soaking (H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹; i_f= 5 mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96h$). Sistema de descarga: PNP; eletrólito H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Processos de descargas e cargas intercalados. Descargas realizadas a partir do E_{rep} (-0,96 V), utilizando i_{dch} = 1,6 mA.cm⁻² até E_c (-0,71 V). Cargas com i_{ch} 0,4 mA.cm⁻² e fator de FIGURA 12 – Estudo do comportamento linear, controle potenciostático, do sistema PNP em solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ vs. Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (sem correntes laterais, inferiores e superiores). Placa negativa (ET) formada sob condição padrão com um longo período de estabilização, sem soaking; H_2SO_4 1,0 mol.L⁻¹; $i_f = 5mA.cm^{-2}$; $t_f = 96h$. Intervalo de repouso de 1h anterior à EIS. Ensaios realizados com as diferentes amplitudes de potencial alternado: 5, 10, 25 e 50mV/rms, na faixa de frequência 10⁴ a 10⁻³Hz. Frequências escolhidas aleatoriamente para FIGURA 13 - Estudo do comportamento linear, controle galvanostático, do sistema PNP em solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ vs. Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (sem correntes laterais, inferiores

FIGURA 14 – Avaliação da influência do tempo de repouso (t_{rep}) sob condições de circuitoaberto, anterior à medida de EIS. Ambas as medidas foram feitas para Qd 100% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 3,0 (H₂SO₄ 0,001 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,999 mol.L⁻¹), sem *soaking*; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} =$ 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10^4 a 10^{-3} Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. FIGURA 15 - Avaliação da influência de medidas de EIS na "memória" do sistema. Conjunto de medidas realizadas sequencialmente. Ambas as medidas foram feitas para Qd 100% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 3,0 (H₂SO₄ 0,001 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,999 mol.L⁻¹), sem soaking; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} =$ 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10^4 a 10^{-3} Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. FIGURA 16 - Estudo da influência da posição do eletrodo de referência (ER) na cela eletroquímica, para altas frequências. Ambas as medidas foram feitas para Qd 0% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 13,0 (NaOH 0,1 M + Na₂SO₄ 0,95 M), sem *soaking*; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 M, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 1 Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da FIGURA 17 – Potencial de repouso (E_{rep}), em circuito aberto, para placas negativas formadas em diferentes pH de solução de formação, sem soaking (pH_{form}= 0,0; 1,0; 3,0 e 13,0; i_f= 5,0 mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} > 96$ h). (a) tempo de repouso de 1,0 hora; (b) tempo de repouso de 10 horas (pH_{form} 0,0 e 1,0). Sistema PNP; solução H₂SO₄ 4,6 M, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 M. Cada FIGURA 18 – Curvas de descargas galvanostáticas realizadas em placas negativas formadas sob condição padrão (pH 0,0), sem *soaking* (i_f = 5,0 mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h). Sistema de descarga: PNP; eletrólito H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6M (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Descargas únicas a partir do E_{rep} (-0,96 V), FIGURA 19 - Descargas galvanostáticas realizadas em placas negativas formadas em diferentes pH de solução de formação, sem *soaking* (pH= 0,0; 1,0; 3,0 e 13,0; i_f = 5,0 mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h). Sistema de descarga: PNP; eletrólito H_2SO_4 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6M (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Descargas únicas a partir do E_{rep} (-0,96 V), utilizando i_{dch} = 1,6 mA.cm⁻² até E_c (-0,71 V). Cada

FIGURA 20 – Capacidades experimentais (Ah.g⁻¹) determinadas em placas negativas formadas em diferentes pH, sem *soaking* (pH_{form}= 0,0; 1,0; 3,0 e 13,0; i_f = 5,0 mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h). Sistema de descarga: PNP; eletrólito H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6M (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Descargas únicas a partir do E_{rep} (-0,96 V), utilizando i_{dch} = 1,6 mA.cm⁻² até E_c (-0,71 V). Cada ponto representa uma única placa.

FIGURA 24 – Representação esquemática de resultados de EIS em baterias chumbo-ácido que incluem todos os fenômenos observados em placas parcial ou totalmente descarregadas []..... 49 FIGURA 25 – EIS realizada para Q_d 0% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em condição padrão, pH 0,0 (H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹), sem soaking; $i_f = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$; $t_f + t_{estab} = 96 \text{ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹,$ ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20.exp}= 0,154 Ah.g⁻¹; FIGURA 26 – (a) Correção por deslocamento, em relação ao Q_d 20%, das EIS realizadas em diferentes Q_d (20 a 80%), da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. (b) Ampliação. Placa formada em condição padrão, pH 0,0 (H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹), sem *soaking*; $i_f = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$; $t_f + t_{estab} = 96 \text{ h}$. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5 mA/rms, faixa de frequência de 10^4 a 10^{-3} Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20.exp}= 0,154 FIGURA 27 – EIS realizada para Q_d 100% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em condição padrão, pH 0,0 (H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹), sem soaking; $i_f = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$; $t_f + t_{estab} = 96 \text{ h}$. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20.exp}= 0,154 Ah.g⁻¹; $H_2SO_4 4,6 \text{ mol.}L^{-1}; i_{dch} = 1,6 \text{ mA.cm}^{-2}.$ 53

FIGURA 28 – Resistências em série, $R_{s,1} \in R_{s,2}$, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 0,0 (H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹), sem *soaking*; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} =$ 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. FIGURA 29 – Resistências de polarização, R_{p,1} e R_{p,2}, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em condição padrão, pH 0,0 (H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹), sem soaking; i_f = 5 mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H_2SO_4 4,6 mol.L⁻¹, ER: $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20.exp}= 0,154 Ah.g⁻¹; $H_2SO_4 4,6 \text{ mol.}L^{-1}; i_{dch} = 1,6 \text{ mA.cm}^{-2}.$ 55 FIGURA 30 – EIS realizada para Q_d 0% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 1,0 (H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,9 mol.L⁻¹), sem soaking; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10^4 a 10^{-3} Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20,exp}= 0,154 FIGURA 31 - Correção por deslocamento, em relação ao Q_d 20%, das EIS realizadas em diferentes Qd (20 a 80%), da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 1,0 (H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,9 mol.L⁻¹), sem soaking; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20.exp}= 0,154 Ah.g⁻¹; $H_2SO_4 4,6 \text{ mol.}L^{-1}; i_{dch} = 1,6 \text{ mA.cm}^{-2}.$ 57 FIGURA 32 – EIS realizada para Q_d 100% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 1,0 (H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,9 mol.L⁻¹), sem *soaking*; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 $mol.L^{-1}$, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10^4 a 10^3 Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20.exp}= 0,154 FIGURA 33 – Resistências em série, R_{s,1} e R_{s,2}, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 1,0 (H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,9 mol.L⁻¹), sem *soaking*; i_{f} = 5,0 mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20,exp}= 0,109 Ah.g⁻¹; $H_2SO_4 4,6 \text{ mol.L}^{-1}; i_{dch} = 1,6 \text{ mA.cm}^{-2}.$ 58

FIGURA 34 – Resistências de polarização, R_{p,1} e R_{p,2}, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 1,0 (H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,9 mol.L⁻¹), sem soaking; i_f = 5,0 mA.cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20,exp}= 0,109 Ah.g⁻¹; $H_2SO_4 4,6 \text{ mol.}L^{-1}; i_{dch} = 1,6 \text{ mA.cm}^{-2}.$ 58 FIGURA 35 – EIS realizada para Q_d 0% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 3,0 (H₂SO₄ 0,001 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,999 mol.L⁻¹), sem *soaking*; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10^4 a 10^{-3} Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: Cexp= 0,025 FIGURA 36 - Correção por deslocamento, em relação ao Q_d 20%, das EIS realizadas em diferentes Q_d (20 a 80%), da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 3,0 (H₂SO₄ 0,001 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,999 mol.L⁻¹ ¹), sem *soaking*; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ ¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp}= 0,025 Ah.g⁻¹; H₂SO₄ $4,6 \text{ mol.}L^{-1}; i_{dch} = 1,6 \text{ mA.cm}^{-2}.....60$ FIGURA 37 - EIS realizada para Qd 100% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 3,0 (H_2SO_4 0,001 mol.L⁻¹ + Na_2SO_4 0,999 mol.L⁻¹), sem soaking; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: Cexp= 0,025 FIGURA 38 – Resistências em série, R_{s,1} e R_{s,2}, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 3,0 (H₂SO₄ 0,001 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,999 mol.L⁻¹), sem *soaking*; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: Cexp= 0,025 Ah.g⁻¹; H₂SO₄ Figura 39 – Resistências de polarização, $R_{p,1}e R_{p,2}$, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 3,0 (H₂SO₄ 0,001 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,999 mol.L⁻¹), sem *soaking*; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp}= 0,025 Ah.g⁻¹; H₂SO₄ **FIGURA 40** – EIS realizada para Q_d 0% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 13,0 (NaOH 0,1 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,95 mol.L⁻¹), sem *soaking*; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp}= 0,031 FIGURA 41 - Correção por deslocamento, em relação ao Qd 20%, das EIS realizadas em diferentes Q_d (20 a 80%), da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 13,0 (NaOH 0,1 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,95 mol.L⁻¹), sem soaking; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: $C_{exp} = 0,031$ Ah.g⁻¹; H₂SO₄ FIGURA 42 – EIS realizada para Q_d 100% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 13,0 (NaOH 0,1 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,95 mol.L⁻¹), sem *soaking*; i_f = 5,0 mA.cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp}= 0,031 FIGURA 43 – Resistências em série, $R_{s,1} \in R_{s,2}$, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 13,0 (NaOH 0,1 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,95 mol.L⁻¹), sem *soaking*; i_f = 5,0 mA.cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp}= 0,031 Ah.g⁻¹; H₂SO₄ **FIGURA 44** – Resistências de polarização, $R_{p,1} \in R_{p,2}$, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 13,0 (NaOH 0,1 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,95 mol.L⁻¹), sem soaking; $i_f = 5,0$ mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10^4 a 10^{-3} Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: Cexp= 0,031 Ah.g-1; H2SO4

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Resumo de diferentes técnicas para determinação do estado-de-carga [8]	3
TABELA 2 - Concentrações dos constituintes dos eletrólitos de formação de placas neg	gativas
de baterias chumbo-ácido	18
TABELA 3 - Quantidades de material ativo negativo (MAN) obtidas nas placas formad	as em
diferentes pH de solução de formação.	45

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

А	Àmpere
Ah	Àmpere-hora (unidade de carga)
Acs	área transversal para o nitrogênio (16.2 Å ²)
cm	centímetro
С	Coulombs
C (B.E.T)	constante de B.E.T.
CE	contra-eletrodo
C _N	capacidade nominal
C _T	capacidade teórica
$C_{20.exp}$	capacidade experimental em regime de descarga de 20 horas (Ah)
E	potencial (V)
E _c	potencial de corte (mV)
E _{contínuo}	potencial de sinal contínuo (mV)
E _{ENH}	potencial do eletrodo padrão de hidrogênio (mV)
E _{ER}	potencial do eletrodo de referência (mV)
E _{rep}	potencial de repouso (mV)
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica (electrochemical impedance
	spectroscopy)
ER	eletrodo de referência
ET	eletrodo de trabalho
f	frequência (Hz)
f.e.m.	força eletromotriz
g	grama
Hz	Hertz
i _{ch}	densidade de corrente de carga dupla face (mA.cm ⁻²)
i _{dch}	densidade de corrente de descarga dupla face $(mA.cm^{-2})$
i_{f}	densidade de corrente de formação dupla face (mA.cm ⁻²)
Ι	corrente de sinal alternado (mA)
L	litro
m	metro
m _{Molhada}	massa da placa molhada (g)
m _{Seca}	massa da placa seca (g)
M	massa molecular do adsorbato
MP	material precursor
N	número de Avogrado (6.10 ²³ moléculas.mol ⁻¹)
SoC	estado-de-carga (state-of-charge)
SoH	estado-de-saude (state-of-health)
MAN	material ativo negativo
MAP	material ativo positivo
nm	namômetros
P.A.	pureza analitica
pH _{form}	pH de solução de formação \tilde{r}
P/P_0	pressao relativa P/P_0
PNP	sistema de placas positiva-negativa-positiva
Q _{exp,ap}	quantidade de carga experimental apricada (C)
q _t	quantidade de carga teorica (C)
V d P	quantuade de descarga (%)
к _{р,i} D	resistêncies em cérie (O)
$\mathbf{K}_{s,i}$	resistencias em serie (52)
SOU	estado de corde
SOH	estado-de-saude
\mathfrak{I}_t	area superficial total

$t_{f}+t_{estab}$	tempo de formação e tempo de estabilização (h)
t _{rep}	tempo de repouso (h)
T	temperatura (°C)
V	Volts
W_m	massa de adsorbato constituinte de uma monocamada de cobertura de superfície
Y	admitância
Z	módulo de impedância (Ω)
Z'	impedância real (Ω)
Ζ''	impedância imaginária (Ω)
Z _{ER}	impedância relacionada ao eletrodo de referência (Ω)
$Z_{\rm f}$	impedância faradaica (Ω)
φ	ângulo de fase
μm	micrômetros
Ω	ohms
θ_{ads}	taxa de adsorção

RESUMO

O estudo da influência na formação de placas negativas de baterias chumbo-ácido em diferentes pHs de solução de formação e, posterior avaliação das propriedades das placas formadas foi realizado neste trabalho. A caracterização destas amostras foi realizada por distintos procedimentos, resultando nos valores de capacidade, macroporosidade, quantidade de material ativo negativo e área superficial B.E.T.. Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), no modo galvanostático, foram efetuadas para caracterização das placas negativas em diferentes quantidades de descarga. A partir dos diagramas de EIS, foram obtidos os parâmetros de resistências em série e resistências de polarização.

A correlação entre os resultados obtidos para as diferentes formações visou um maior conhecimento da estrutura porosa da placa negativa e seu comportamento durante o processo de descarga com a formação do filme de PbSO₄.

Palavras-chave: baterias chumbo-ácido; placa negativa; área superficial B.E.T.; EIS.

ABSTRACT

The study of formation lead-acid batteries negative plates in different pHs formation solutions and subsequent evaluation of the properties of plate had been done on this work. The characterization of these samples was performed by different procedures, resulting in values of capacity, macroporosity, amount of negative active material and B.E.T. surface area. Measures of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), galvanostatic mode, were performed to characterize the negative plates in different amounts of discharge. From the EIS diagrams, the study obtained the parameters of resistance in series and polarization resistances.

The correlation between the results obtained for the different formation solutions was a better understanding of the porous structure of the negative plate and its behavior during the discharge process with the formation of film PbSO₄.

Keywords: lead-acid battery; negative plate; BET superficial area; EIS.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A placa negativa e seu material ativo não tem recebido muita atenção, sendo escassas as publicações referentes a ela, quando comparadas com a placa positiva. Em placas negativas, diversos aditivos podem evitar problemas como a auto-descarga, nucleação, conectividade eletrônica e variações de volume no material ativo negativo, garantindo um longo ciclo de vida para esta placa.

O estudo da estrutura porosa e dos processos eletroquímicos ocorridos na placa negativa é de suma importância, pois contribui para um melhor entendimento também da placa positiva.

Para favorecer a apresentação deste trabalho, esta dissertação está dividida em 8 capítulos.

No **Capítulo 2**, são abordados conceitos gerais de sistemas de armazenamento de energia, dando ênfase à bateria chumbo-ácido e sua placa negativa, seus processos de formação, carga e descarga. Uma abordagem geral sobre a técnica de Espectroscopia de Impedância também está presente neste capítulo.

No **Capítulo 3**, denominado de **Materiais e Métodos**, apresentam-se a descrição dos materiais utilizados e as metologias experimentais, incluindo alguns resultados preliminares para a discussão de alguns procedimentos.

No **Capítulo 4**, são apresentados os resultados e discussão obtidos neste trabalho.

A **Conclusão** do trabalho é apresentada no **Capítulo 5**, seguida do **Capítulo 6**, no qual se encontram as **Referências Bibliográficas**.

Sugestões para trabalhos futuros estão presentes no Capítulo 7.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Pilhas são dispositivos que produzem uma força eletromotriz (f.e.m) através de reações químicas espontâneas. Quando esta fonte de f.e.m é conectada a um circuito elétrico fechado, a energia química é transformada em energia elétrica. Devido à produção desta força, este dispositivo é chamado de célula voltaica. O conjunto de pilhas agrupadas em série ou paralelo, dependendo da exigência por maior potencial ou corrente, constituem uma bateria [1,2].

As baterias podem ser classificadas através do regime de funcionamento: primárias e secundárias. As baterias primárias (não recarregáveis) são capazes de uma descarga contínua ou intermitente e são conseqüentemente descartadas. As secundárias (recarregáveis) necessitam ser carregadas por uma fonte de alimentação externa antes de produzir eletricidade. Durante a carga, a bateria secundária comporta-se como uma célula eletrolítica e na descarga, uma célula galvânica. [1]

Uma bateria secundária não pode ser carregada e descarregada inúmeras vezes, isto é, ela possui um tempo de vida útil devido a fatores que limitam sua capacidade de fornecer energia. Dentre esses fatores limitantes, estão transformações morfológicas no material ativo, mudanças químicas e estruturais e reações paralelas que podem ocasionar a corrosão de coletores de corrente e a decomposição do eletrólito. [3]

Existem dois grandes grupos de aplicações para as baterias secundárias, segundo o regime de funcionamento destas. Elas podem ser classificadas em estacionárias e tracionárias.

As baterias estacionárias são carregadas por uma fonte primária e fornecem energia quando a liberação da energia desta fonte primária é comprometida, por exemplo, o fornecimento de energia sem interrupção (*UPS*). No caso das baterias tracionárias, o fornecimento destas é primário e sua recarga ocorre logo após o uso. [4]

2.2 CAPACIDADE NOMINAL

A densidade energética de uma bateria é uma importante característica que especifica a quantidade total de energia por unidade de massa que o sistema pode fornecer.

Pela Lei de Faraday [5], a quantidade total de carga elétrica que pode ser obtida por massa de material ativo é denominada capacidade teórica (C_T).

Na prática, nunca é possível utilizar todo o material ativo em uma descarga. Assim, a capacidade nominal de uma bateria (C_N) é medida em uma baterial nova, através da descarga a corrente constante (galvanostática) e especificando o tempo total deste processo. Este procedimento é padronizado para cada tipo de bateria e realizado sob condições específicas de temperatura e voltagem final. [6]

A capacidade da bateria dependerá da quantidade de material ativo presente nas placas que pode ser alcançado pelo eletrólito, da concentração do eletrólito, da taxa de descarga e, conseqüentemente, da geometria das placas, do número destas e como são dispostas na bateria, paralelamente ou em série. [7]

A perda de capacidade da bateria pode indicar o grau de envelhecimento e/ou degradação do sistema. O monitoramento da vida útil da bateria pode ser baseado em termos de estado-de-saúde (*SoH*) e estado-de-carga (*SoC*), sendo o último o conceito utilizado nesta dissertação.

O estado-de-carga, *SoC*, está relacionado com a quantidade de material ativo que ainda está disponível na bateria quando ela não está totalmente carregada. [8] Na TABELA 1 são apresentadas diversas técnicas para a determinação de SoC.

Técnica	Campo de aplicação	Vantagens	Desvantagens
Teste de descarga	Todos sistemas de bateria. Usado para determinação da capacidade em baterias novas.	Fácil e preciso, independente do <i>SoH</i> .	Offline, perído longo, modifica o estado da bateria, perda de energia.
Balanço Ah	Todos sistemas de bateria, maior aplicação.	Online, fácil.	Requer um modelo para perdas. Sensível a reações parasitas. Custo intensivo para medidas de corrente precisas. Necessidade de calibração constante.
Propriedades físicas do eletrólito (densidade, concentração, coloração)	Pb, possivelmente Zn/Br e Va.	Online. Fornece informações de SoH.	Erro se ocorre estratificação do ácido. Baixa dinâmica. Problema de estabilidade de sensores no eletrólito. Sensível a temperatura e impurezas.
Voltagem em circuito aberto	Pb, Li, Zn/Br e Va.	Online, barato.	Baixa dinâmica, erro se ocorre estratificação do ácido e necessário longo tempo de equilíbrio (I=0) para o sistema de Pb. Problemas de reações em paralelo.
Modelo Linear	Pb PV, possibilidade para outros sistemas de baterias? (não testado ainda)	Online, fácil.	Necessário dados de referência para regressão dos parâmetros.
Rede neural artificial	Todos sistemas de bateria.	Online.	Necessário tratamento de dados de uma bateria similar.
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	Todos sistemas.	Fornece informações sobre SoH e qualidade. Possibilidade de medidas online.	Sensibilidade à temperatura, intensivo custo.
Resistência interna D.C.	Pb, Ni/Cd.	Fornece informações sobre SoH, barato. Posssibilidade de medidas online. Fácil.	Boa precisão, mas somente para baixos SoC.
Filtro Kalman	Todos sistemas de bateria, aplicações dinâmicas (e.g. HEV), PV.	Online, dinâmico.	Requer grande capacidade de cálculo. Requer um modelo de bateria apropriado. Problema para determinar parâmetros iniciais.

TABELA 1- Resumo de diferentes técnicas para determinação do estado-de-carga. [8]

2.3 BATERIA CHUMBO-ÁCIDO

A bateria chumbo-ácido tem sido utilizada amplamente como uma bateria secundária por aproximadamente 150 anos, desde a invenção de Planté em 1859. [6]

As principais vantagens do sistema chumbo-ácido são: excelente capacidade de altas taxas de descarga, boa energia específica, alta reabilitação, baixo custo em

manufatura e reciclagem (comparado às outras baterias secundárias), versatilidade em tamanho e formas, ampla faixa de capacidade (1 a 1000 Ah), performance moderada em baixas e altas temperaturas e eficiência elétrica (aproximadamente 70%). Dentre as desvantagens desta bateria, estão o ciclo de vida relativamente baixo (50-500 ciclos, podendo alcançar a 2000 ciclos, dependendo da aplicação) e o armazenamento por longos períodos deste sistema, o qual pode ocasionar a sulfatação irreversível dos materiais ativos, entre outras. [6-7]

O sistema de baterias chumbo-ácido possui aplicações em diversos setores, dos quais podem-se destacar: telecomunicações, setor elétrico, *no-breaks*, sistemas de partida e de sistemas de tração.

No setor elétrico, em caso de falha de energia C.A., os bancos de baterias chumbo-ácido são utilizados em todo o sistema de controle das usinas e subestações, contribuindo para manter a sistemática para o pronto retorno da energia C.A. A mesma aplicação é utilizada no setor de telecomunicações. [7]

Neste tipo de bateria, os materiais ativos presentes são dióxido de chumbo (PbO_2) na placa positiva e o chumbo metálico (Pb) na negativa, sendo utilizado como eletrólito uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) , como mostra na **FIGURA 1**.



FIGURA 1– Ilustração da Bateria Chumbo-Óxido de Chumbo (Chumbo-Ácido). [2]

As reações espontâneas ocorridas após a carga da bateria chumbo-ácido são chamadas reações de descarga. Segundo a Teoria da Dupla Sulfatação, [8] o produto das semi-reações ocorridas nos eletrodos é o mesmo, isto é, as duas semi-reações geram o sulfato de chumbo, como descritas a seguir. [6,7]

Semi-reação catódica:

$$PbO_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)} + SO_{4}^{2-}_{(aq)} + 2e^{-}_{(m)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_{2}O_{(l)}$$
(1)

Semi-reação anódica:

$$Pb_{(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2e_{(m)}$$

$$\tag{2}$$

Reação Global:

$$PbO_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)} + 2SO_{4}^{2-}_{(aq)} + Pb_{(s)} \rightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_{2}O_{(l)}$$
(3)

Algumas reações indesejáveis podem ocorrer em paralelo durante o processo de carga (sentido inverso das equações (1) a (3)), como por exemplo, o processo de hidrólise da água que resulta na evolução de hidrogênio no eletrodo negativo e do oxigênio, no eletrodo positivo. Estas reações são fortemente influenciadas pela presença de impurezas e/ou aplicação de um potencial maior que o potencial de operação da célula eletroquímica. [7]

eletrodo positivo:

$$2H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-_{(m)}$$
 (4)

eletrodo negativo:

$$2H_2O_{(1)} + 2e_{(m)} \rightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(aq)}$$
(5)

2.4 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PLACAS EMPASTADAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

O comportamento de uma bateria chumbo-ácido é determinado essencialmente pelas propriedades dos materiais ativos utilizados em sua produção. [6]

Em placas empastadas, o processo de produção inicia-se com a preparação do pó de chumbo que será utilizado na mistura da pasta. Em seguida, ocorre o empastamento da placa que passará por um processo de cura. A placa empastada e

curada, contendo um determinado material precursor, é submetida ao processo final de formação eletroquímica dos materiais ativos em cada eletrodo.

A seguir, cada etapa é apresentada brevemente, dando ênfase ao processo de formação da placa negativa de baterias chumbo ácido, o qual faz parte do escopo deste trabalho.

2.4.1 PRODUÇÃO DO PÓ DE PARTIDA

O pó de partida é obtido através da oxidação térmica parcial do pó de chumbo. A composição da mistura do pó dependerá do processo empregado na oxidação, assim como a forma polimórfica obtida do PbO, tetragonal (tet-PbO) ou ortorrômbica (ort-PbO). O tet-PbO é mais comumente utilizado pela indústria de baterias chumbo-ácido. Existem dois métodos de produção do pó de chumbo: *método de moagem* e *método de Barton*. [6]

O *método de moagem* consiste na oxidação realizada em um moinho de bolas, na faixa de temperatura de 80 – 100 °C, produzindo uma mistura de partículas de chumbo metálico e tet-PbO. [6]

No *método de Barton*, o chumbo líquido é disperso e oxidado em uma câmara quente, que opera em temperatura superior à temperatura de fusão do chumbo ($327 \,^{\circ}$ C) e inferior à qual ocorre a fusão do ort-PbO ($855-888 \,^{\circ}$ C). A mistura obtida por este método contém 70 – 80 % de PbO (em massa). [6]

A presença de impurezas e dopantes do pó também podem influenciar nas características da bateria. [6]

2.4.2 MISTURA E EMPASTE

A preparação da pasta para as placas positiva e negativa difere somente nos aditivos utilizados para conferir melhor desempenho de cada um. [6]

A pasta é formada a partir da mistura do pó de chumbo parcialmente oxidado e solução de ácido sulfúrico, resultando em sulfatos básicos de chumbo. As quantidades

de cada reagente determinam a composição de sulfatos básicos de chumbo presentes na pasta. [6]

A composição do material não formado é complexa e os componentes presentes são: sulfato de chumbo (PbSO₄), sulfato de chumbo monobásico (PbSO₄.PbO), sulfato de chumbo tribásico (PbSO₄.3PbO.H₂O) e sulfato de chumbo tetrabásico (PbSO₄.4PbO). [6]

As características que a pasta deve apresentar são homogeneidade e capacidade de escoamento sob pressão até a estrutura da grade, caracterizando deste modo, o processo de empaste. A pasta é retida na grade pelos processos subsequentes de cura e secagem. [9]

2.4.3 CURA

O processo de cura consiste na oxidação do chumbo metálico, secagem da placa empastada, recristalização dos sulfatos básicos de chumbo e início da corrosão da grade.

Durante a secagem, a pasta sofre contração e ocorre o surgimento de poros. Em seguida, o chumbo livre é oxidado. Um processo de cura não efetivo pode ser detectado através do grau de chumbo livre na placa empastada. [6]

Estudos realizados sobre o processo de cura mostram que a variação de parâmetros na reação de cura e o uso de aditivos possibilitam mudanças nas características dos sulfatos básicos de chumbo presentes na placa. [10-14]

2.4.4 FORMAÇÃO DA PLACA NEGATIVA

O processo eletroquímico de formação, realizado em solução de ácido sulfúrico, transforma o óxido de chumbo (PbO) e os sulfatos básicos nos materiais ativos, sendo o chumbo esponjoso (Pb) na placa negativa e o dióxido de chumbo (PbO₂), na positiva. Além dos componentes comuns da pasta curada para ambas as placas, para a formação do material ativo negativo (MAN) é utilizado o sulfato de bário e um expansor. [6]

O preparo do material ativo separadamente e sua posterior aplicação da pasta na grade é possível. Entretanto, em relação ao método eletroquímico, este processo resulta em uma massa ativa não tão reativa e que apresenta menor adesão à grade [6].

Anterior ao início do processo de formação, as placas podem ser imersas no eletrólito de formação por um determinado tempo em circuito-aberto. Nesta etapa, o ácido penetra nos espaços vazios da estrutura porosa da placa curada por meio de forças de capilaridade e em seguida, ocorre a sulfatação parcial da pasta. Este processo de imersão das placas no eletrólito de formação é conhecido como *soaking*. [15,16]

Os processos de sulfatação da pasta curada durante o *soaking* são fortemente influenciados pela concentração de ácido sulfúrico e pela composição da pasta curada. [15-17] Diversos autores estudam a etapa de *soaking* e sua influência na formação de baterias chumbo-ácido. [15,18-19]

A massa ativa formada deve apresentar resistência dos materiais ativos e boa adesão às grades, como também possuir uma estrutura porosa e alta superfície interna.

Os principais fatores que influenciam neste processo são temperatura, concentração do eletrólito de formação e densidade de corrente de formação. [6]

A formação dos materiais ativos pode ser descrita formalmente pelas reações químicas representada pelas equações a seguir (6) e (7). O final da formação é caracterizado pela ocorrência de uma forte evolução de gás hidrogênio (H₂). [6]

Placa positiva (reação anódica)

$$PbSO_{4(s)} + 2 H_2O_{(l)} \rightarrow PbO_{2(s)} + H_2SO_{4(aq)} + 2 H^{+}_{(aq)} + 2 e^{-}_{(m)}$$

$$PbO_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow PbO_{2(s)} + 2 H^{+}_{(aq)} + 2 e^{-}_{(m)}$$
(6)

Placa negativa (reação catódica)

$$PbSO_{4(s)} + 2 H^{+}_{(aq)} + 2 e^{-}_{(m)} \rightarrow Pb_{(s)} + H_2SO_{4(aq)}$$

$$PbO_{(s)} + 2 H^{+}_{(aq)} + 2 e^{-}_{(m)} \rightarrow Pb_{(s)} + 2 H_2O_{(l)}$$
(7)

Na placa negativa, a formação do chumbo inicia-se na grade em contato com o ácido. Entretanto, além do chumbo poroso formado nesta placa, pequenas quantidades de material precursor não reduzido existem no material. [6]

Diferentes mecanismos de reação do processo de formação da placa negativa são propostos em [20] e [21]. Estes mecanismos são diferenciados principalmente pela ausência da etapa de *soaking*, considerada somente por [21].

Segundo D'ALKAINE e BRITO, [21] a redução do precursor ocorre primeiro no seio ("*bulk*") da pasta, seguida da redução do PbSO₄ formado durante a sulfatação da superfície porosa do Pb em meio ácido. Neste trabalho, o autor propõe um modelo de reação no estado sólido, no qual ocorre um pequena diferença de potencial entre o Pb esponjoso já formado e o material precursor não reagido, através de um processo metassomático que torna as características morfológicas originais do precursor tão importantes. [21]

A alta capacidade obtida nas placas de baterias chumbo-ácido que são formadas pelo processo eletroquímico pode ser considerada proveniente da grande área eletroquimicamente ativa desses eletrodos. [21,22] É conhecido também o fato do material ativo positivo (MAP) exibir uma área eletroquimicamente ativa muito maior do que o material presente na placa negativa. Isto pode ser atribuído à existência de macroporosidade e microporosidade na placa positiva, enquanto somente ocorre a presença de macroporosidade no MAN. [22]

Estudos realizados com medidas de área superficial de B.E.T e porosimetria de Hg, sugerem a área da placa positiva ser 10 vezes maior que à apresentada pelo MAN. [21] Recentemente, esta diferença entre as áreas ativas dos materias das placas de baterias chumbo-ácido foi explicada pela ocorrência de uma suposta rugosidade nos macroporos da placa negativa, enquanto que na positiva existiriam microporos no interior da superfície macroporosa. [21]

Em uma visão mais ampla, a placa da bateria pode ser vista como um sistema de materiais interpenetrantes de diferentes condutividades (material ativo e solução interna dos poros). Esses materiais conduzem a corrente em paralelo, dependendo da evolução de suas resistividades das interfaces correspondentes. [23]

2.5 PROCESSOS DE CARGA E DESCARGA

Durante muitos anos, a Teoria do Duplo Sulfato, proposta por GLADSTONE e TRIBE foi utilizada como base para compreender os mecanismos de descarga dos eletrodos positivo e negativo da bateria chumbo-ácido. [24] Nesta teoria, um filme de sulfato de chumbo é formado como produto principal da descarga de ambos os eletrodos.

A formação do filme de $PbSO_4$ ocorre mesmo durante o processo de autodescarga da bateria, pois tanto o dióxido de chumbo como o chumbo metálico são termodinamicamente instáveis em solução de ácido sulfúrico, sob condições de circuito aberto. Juntamente com a formação do filme, ocorrem reações paralelas que podem diminuir a eficiência dos processos de carga e descarga da bateria, uma vez que influenciam no potencial misto de cada eletrodo. [6]

As reações de formação do PbSO₄, que ocorrem em ambos eletrodos e suas respectivas reações paralelas, são apresentadas a seguir. [6]

Eletrodo positivo:

$$PbO_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)} + SO_{4}^{2-}_{(aq)} + 2e^{-}_{(m)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_{2}O_{(l)}$$
(8)

$$H_2O_{(1)} \rightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^-_{(m)}$$
(9)

Eletrodo negativo:

$$Pb_{(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2e_{(m)}$$

$$\tag{10}$$

$$\mathbf{H}^{+}_{(\mathrm{aq})} + 2 \, \mathbf{e}^{-}_{(\mathrm{m})} \rightarrow \mathbf{H}_{2(\mathrm{g})} \tag{11}$$

Muitos autores propõem modelos complexos de mecanismos para os processos de formação do filme de PbSO₄, durante a descarga em ambos os eletrodos da bateria chumbo-ácido. [25-29] Os principais modelos são descritos a seguir.

O modelo mais comumente aceito foi desenvolvido por TAKEHARA e COLABORADORES. [30] Neste primeiro modelo, estão envolvidas reações de dissolução e precipitação para a formação do $PbSO_4$ em ambos os eletrodos, positivo e negativo.

No mecanismo de dissolução-precipitação, os íons Pb²⁺ sofrem uma dissolução seguida de supersaturação da solução até o início da nucleação de cristais de PbSO₄. [30] Neste modelo, após o crescimento do núcleo, forma-se um filme descontínuo. Entretanto, a partir do mecanismo proposto não ocorre nenhum processo inibitório que força tanto a corrente de descarga e consequentemente, a zona de reação a se deslocarem da superfície para o interior do material ativo poroso. [31]

O modelo do filme dirupto foi proposto por D'ALKAINE e COLABORADORES, [31] sendo baseado em mecanismos primários de reações de estado sólido que explicam o movimento da zona de reação da superfície em direção ao interior do material ativo poroso.

Neste segundo modelo, a descarga em eletrodos porosos condutores ocorre através de um mecanismo de zona reacional, transformando a região ativa (Pb esponjoso ou PbO₂ poroso) em uma superfície final descarregada não condutora coberta pelos produtos do filme. A zona reacional move-se da parte externa ao interior das placas.

O mecanismo de descarga para ambos os eletrodos no modelo do filme dirupto envolve os processos de formação de um filme sob alto campo elétrico, seguida da dirupção parcial do mesmo e recristalização da parte dirupta. As etapas envolvidas neste mecanismo são descritas a seguir.

Na interface metal/solução, formam-se dois tipos de filme. Aderido à superfície do metal, um filme contínuo é formado em alto campo e mantido pelas forças electroestrictivas que contrabalanceiam as tensões de dirupção provocadas pelo aumento do volume parcial do filme. Em seguida, parte do filme contínuo sofre uma dirupção parcial causada pela variação do campo elétrico formado dentro do mesmo, a qual elimina ou causa a variação das forças electroestrictivas e consequentemente, formando o filme dirupto.

O filme contínuo pode ser reduzido via reação de estado-sólido, aplicando-se o campo elétrico apropriado para gerar um movimento dos íons dentro do filme.

As partículas externas do filme dirupto, em solução, sofrem recristalização e formam cristais maiores de PbSO₄. Elas podem ser reduzidas a Pb ou oxidadas a PbO₂

somente sob a aplicação de condições corretas de corrente ou potencial, através de mecanismos de dissolução redutor ou oxidante. [32]

Segundo D'ALKAINE e COLABORADORES, [32] os processos de descarga ocorridos na placa negativa são diferentes sofridos na negativa, sendo também distintos papéis exercidos pela nucleação em cada uma das placas.

A descarga no eletrodo de PbO₂, inicia-se através da formação de um filme passivo de PbO na superfície, seguido da reação deste filme com o ácido sulfúrico e subsequentemente, formação do filme de PbSO₄. Para placas positivas, deve-se considerar o modelo da existência de regiões de gel no PbO₂, nas quais a reação irá ocorrer. [33,34]

2.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Em eletroquímica, a impedância (Z) é definida como uma função de transferência entre potencial e corrente, sendo uma quantidade complexa e usualmente medida utilizando um analisador de resposta de frequência. [35]

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) consiste na aplicação de um sinal senoidal de corrente ou voltagem a um sistema eletroquímico, medindo a resposta deste sistema (voltagem ou corrente, respectivamente) com respeito à amplitude ou fase determinando a impedância do sistema por divisão complexa do potencial alternado pela corrente alternada , sendo esta relação medida para uma faixa de diferentes frequências. [36] Esta técnica é considerada uma ferramenta muito importante na investigação de reações eletroquímicas, medidas de propriedades dielétricas e de transporte de materiais, como também no estudo das propriedades dos eletrodos porosos e investigação de superfícies passivas. [37]

Dentre as vantagens da EIS, estão a interpretação dos resultados obtidos em termos da Teoria dos Sistemas Lineares e o conteúdo de todas as informações que poderiam ser obtidas a partir de outras técnicas de perturbação de respostas elétricas lineares, se esta medida for realizada em ampla faixa de frequências.

A análise no domínio de frequência requer que o sistema sob investigação seja i) linear ou no mínimo possa ser linearizado com respeito às amplitudes dos sinais nos pontos de trabalho e ii) estacionário ou no mínimo, quasiestacionário durante o tempo de medida. [36]

A técnica de EIS vem sendo amplamente utilizada nas últimas três décadas para investigação da cinética de baterias primárias e secundárias e, na determinação o SoC ou SoH destes sistemas. [35] Para a investigação do comportamento dinâmico da bateria tornam-se necessários modelamentos que são continuamente adaptados ao comportamento observado da bateria. [36,38]

Estudos teóricos e experimentais tem sido realizados em espectroscopia de impedância eletroquímca de eletrodos porosos de baterias chumbo-ácido. [39- 41 As impedâncias dos eletrodos negativo e positivo foram medidas separadamente. Isto é possível através do uso de um eletrodo de referência. [36,42]

2.6.1 TEORIA DOS SISTEMA LINEARES E EIS

Em sistemas eletroquímicos, a linearidade é controlada pelo potencial, uma vez que a região de controle cinético de reações eletroquímicas é caracterizada pelas densidades de corrente que são funções exponenciais do potencial. [43]

A aplicação de uma perturbação potenciostática de grande amplitude, em um sistema não linear, modifica a densidade de corrente e a resposta de corrente fundamental. Essa modificação ocasiona uma distorção também na resposta da impedância, na qual o erro existente deve-se ao comportamento não linear da corrente faradaica que está em fase com o potencial aplicado. [43]

Assim, o uso de um sinal de perturbação de baixa amplitude, no sistema eletroquímico, permite a aplicação de um modelo linear para a interpretação do diagrama de EIS. [43] Pertencendo à região linear, a impedância é suposta ser independente da amplitude do sinal e deve variar apenas com a frequência. Com isso, o módulo da impedância não deve variar com a amplitude, quando esta variação ocorre o sistema não está mais em sua região linear. [44]

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados e suas preparações serão descritos neste item. Serão também apresentados alguns resultados preliminares de caracterizações das placas não-formadas empastadas de baterias chumbo-ácido que foram utilizadas para a formação das placas positivas e negativas dos sistemas em estudo.

3.1.1 ELETRODO DE TRABALHO E CONTRA-ELETRODOS

Os eletrodos de trabalho (ET) e contra-eletrodos (CE) foram produzidos a partir de placas não-formadas empastadas de baterias chumbo-ácido automotivas comerciais, cedidas pela empresa RONDOPAR ENERGIA ACUMULADA LTDA. O processo de sobreempastagem das mesmas foi realizado em somente um dos lados.

O lote de placas não-formadas empastadas recebido possui o material precursor de placas positivas. Optou-se pela utilização deste tipo de placa para a formação de ambos os eletrodos positivo e negativo, pois o material precursor das placas negativas contém aditivos que podem interferir na análise dos resultados obtidos após a formação das placas.

A partir de informações do fabricante sobre o processo de fabricação dessas placas, a composição estimada do material precursor presente na pasta curada foi 80% PbO e 20% 3BS (3PbO.PbSO₄.H₂O). Esta composição é considerada estimada devido à presença de outros sulfatos básicos de chumbo (1BS, 2BS e 4BS) na composição da pasta curada em menores quantidades.

As placas contendo material precursor foram armazenadas em um recipiente fechado contendo água destilada a fim de conservá-las sob umidade relativa do ar 100% e temperatura constante (23° C) para manter a pressão de vapor. O armazenamento correto das placas se faz necessário devido à possíveis mudanças na

estrutura física do material precursor com o aumento da temperatura e da umidade. [6,12]

Para estabelecer o contato elétrico entre as placas não-formadas empastadas com os terminais dos equipamentos utilizados nos procedimentos eletroquímicos e evitar possíveis contaminações com outros metais durante os experimentos, foram soldadas hastes de chumbo puro (Pb) nas placas não-formadas empastadas.

3.1.2 ELETRODO DE REFERÊNCIA

A diferença de potencial entre as interfaces de um eletrodo de referência (ER), utilizado em medidas eletroquímicas, deve ser bem definida e reprodutível. Portanto, quando nenhum fluxo de corrente é passado pelo ER, o potencial deste (E_{ER}) deve ser constante e reprodutível. [45]

O eletrodo de referência utilizado nas medidas de caracterização eletroquímica das placas formadas foi o Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, cujo potencial reversível em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (E_{ENH}) é de +6,12 mV. [46]

A **FIGURA 2** mostra esquematicamente como foi montado eletrodo de referência utilizado. A escolha por uma estrutura de dupla camisa com pontas de vidro sinterizado objetivou evitar possíveis contaminações do ER com a cela eletroquímica de trabalho.



FIGURA 2 – Representação esquemática da camisa e do eletrodo de referência (ER) $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6 mol L⁻¹, utilizados durante os experimentos de caracterização eletroquímica das placas negativas formadas.

3.1.3 CELAS ELETROQUÍMICAS

A configuração da cela eletroquímica de formação das placas negativas consistiu de três eletrodos e o eletrólito de formação. A placa não-formada empastada (ET) foi posicionada entre duas placas positivas (CE), previamente formadas no mesmo pH de solução de formação e conectadas entre si. Neste trabalho, o sistema com a configuração de placas positiva-negativa-positiva, será designado como sistema PNP (positiva-negativa-positiva).

Em todos os experimentos eletroquímicos, o modelo de cela utilizado foi projetado a fim de evitar correntes laterais, inferiores e superiores no sistema em estudo. Deste modo, ET e CE foram dispostos e fixados rentes às extremidades da cela e o volume do eletrólito de formação, não ultrapassou a altura das placas. O ET foi sempre posicionado a uma distância de 4,0 cm de cada CE, sendo os dois CE conectados entre si para garantir uma distribuição homogênea de corrente de ambos os lados do ET, conforme ilustrado na **FIGURA 3**.



FIGURA 3 – Representação esquemática da cela eletroquímica de formação, com configuração de três eletrodos: eletrodo de trabalho (placa não-formada empastada) entre dois contra-eletrodos (placas positivas formadas), imersos no eletrólito de formação.

Para os experimentos de caracterização eletroquímica das placas negativas formadas, mantiveram-se as configurações da cela de formação (PNP). Entretanto, como eletrólito de trabalho foi utilizado a solução de H_2SO_4 4,6 mol L⁻¹ e inserido um
quarto eletrodo, o eletrodo de referência $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6 mol L⁻¹, sempre disposto a 1,5 cm do ET (FIGURA 4).



FIGURA 4 – Representação esquemática da cela utilizada nas caracterizações eletroquímicas da placa negativa formada, com configuração de quatro eletrodos: sistema PNP, ER próximo ao ET, eletrólito de trabalho: H_2SO_4 4,6 mol L⁻¹.

3.1.4 SOLUÇÕES DE TRABALHO

Todos os reagentes utilizados no preparo das soluções continham pureza de grau analítico (P.A. – pureza analítica). Foram usados ácido sulfúrico (MERCK), hidróxido de sódio (MERCK) e sulfato de sódio (SYNTH).

A água utilizada no preparo de todas as soluções, entre outros procedimentos, foi primeiramente deionizada e em seguida, destilada. As características da água, a 25°C, obtidas após os dois processos foram pH 5,5 e 70,9 mV de condutividade.

Para as formações do eletrodo de trabalho e contra-eletrodos foram preparadas soluções de Na₂SO₄ em diferentes concentrações, utilizadas como eletrólito suporte e fornecedor de ânions $SO_4^{2^-}$. A fixação dos pHs formais foi realizada através da adição de baixas concentrações de H₂SO₄ ou NaOH. A **TABELA 2** apresenta as diferentes concentrações dos reagentes para obtenção dos eletrólitos de formação em determinados pHs formais.

Os pHs formais utilizados nas formações das placas dos sistemas em estudo serão designados pHs de solução de formação (pH_{form}).

eletrólito de formação pH formal	$Na_2SO_4 (mol.L^{-1})$	$H_2SO_4 (mol.L^{-1})$	NaOH (mol.L ⁻¹)
0,0	-	1,0	-
1,0	0,9	0,1	-
3,0	0,999	0,001	-
13,0	0,95	-	0,1

TABELA 2 – Concentrações dos constituintes dos eletrólitos de formação de placas negativas de baterias chumbo-ácido.

O eletrólito de trabalho para os experimentos de caracterização eletroquímica das placas negativas formadas foi a solução de H_2SO_4 4,6 mol L⁻¹, conforme citado anteriormente no **ITEM 3.1.3**.

3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os meios de formação utilizados, neste trabalho, foram escolhidos a partir dos resultados apresentados em D'ALKAINE e BRITO. [21]

Primeiramente, foi realizada a caracterização das placas não-formadas empastadas que foram utilizadas para a formação das placas positivas e negativas de bateria chumbo-ácido. Esse procedimento de caracterização é de extrema importância devido ao conhecimento dos valores de quantidade de material precursor contido nessas placas, o qual irá se transformar no material ativo das placas positiva e negativa, posterior à etapa de formação.

Após a formação em diferentes pHs, foram determinadas a capacidade experimental da placa, macroporosidade, a quantidade de material ativo negativo (MAN) e área superficial pelo método de B.E.T. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foi utilizada como ferramenta para o estudo do comportamento das placas negativas formadas contendo diferentes quantidades de descarga (Q_d). O fluxograma ilustrado na **FIGURA 5** representa os procedimentos realizados nestes trabalho.

As caracterizações foram efetuadas em dois tipos de ensaios: destrutivos e nãodestrutivos, optando-se pela formação de dois conjuntos de placas em cada pH. Em todas as formações, determinou-se a capacidade experimental e a quantidade de material ativo da placa negativa.



FIGURA 5 – Fluxograma ilustrativo dos procedimentos experimentais realizados no desenvolvimento deste trabalho.

Para os processos referentes às cargas e descargas realizadas nos sistemas formados, bem como o acompanhamento do potencial de repouso e determinação do potencial de corte da placa negativa, foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 20.

O equipamento empregado para as medidas de EIS foi um potenciostato/galvanostato da marca *Princeton Applied Research*, modelo PARSTAT 2263A.

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS NÃO-FORMADAS EMPASTADAS

Os métodos de caracterização das placas não-formadas empastadas foram a determinação de área geométrica, macroporosidade e quantidades de massa do

material precursor (MP) e massa da placa inteira seca. A **FIGURA 6** apresenta a imagem de uma placa não-fomada empastada utilizada neste trabalho.



FIGURA 6 – Imagem de uma placa não-formada empastada de bateriais chumbo-ácido automotivas ($C_N = 9$ Ah), utilizada na formação de placas negativas (ET) e positivas (CE), cedida pela RONDOPAR ENERGIA ACUMULADA LTDA.

3.2.1.1 DETERMINAÇÃO DE ÁREA GEOMÉTRICA DUPLA FACE

Na **FIGURA 7**, são apresentadas as dimensões de área geométrica obtidas nas placas não-formadas empastadas. Essas medidas foram realizadas utilizando um paquímetro analógico (0 - 150 mm).

A partir dos dados obtidos de área geométrica dupla face da placa foi utilizado o valor médio de 280 cm² para os cálculos de densidade de corrente de nos processos de formação, descarga e carga dos sistemas PNP.



FIGURA 7 – Área geométrica dupla face (cm²) das placas não-formadas empastadas de bateriais chumbo-ácido automotivas ($C_N = 9$ Ah), utilizada na formação de placas negativas (ET) e positivas (CE). Cada ponto representa uma placa.

3.2.1.2 MACROPOROSIDADE POR ÁGUA RETIDA

Para a determinação da macroporosidade das placas, em análise nesta etapa, foi utilizado o método por água retida. Este procedimento consistiu da pesagem da placa realizada em uma balança analítica OHAUS *Precisium Plus* (0,01 g) em diferentes condições, conforme é descrito a seguir.

Inicialmente, a placa foi mergulhada em um recipiente contendo 1,5 L de água deionizada/destilada durante um período de 6h. Em seguida, foi deixado que o excesso de água na superfície da amostra escoresse. A massa da placa foi medida até obtenção de valor constante. Essa massa foi considerada como massa de placa molhada $(m_{Molhada})$.

A placa molhada foi colocada em um dessecador contendo sílica gel (SiO_2) e novamente a variação de massa foi acompanhada até obtenção de valor constante, denominado massa de placa seca (m_{Seca}) .

A partir da diferença entre os valores de massa da placa molhada, placa seca e densidade da água (10^3 kg.m^{-3}) , obteve-se o volume de água retida na placa, sendo este

volume considerado igual ao volume de espaços vazios no interior da placa (macroporos).

Após a secagem da placa, o material precursor (MP) foi retirado com o auxílio de uma espátula de aço inox, separando-o da grade. Determinou-se a massa do MP e juntamente com a densidade média da placa não-formada empastada, calculou-se o volume teórico da placa.

A macroporosidade foi calculada pela relação entre volume de poros e volume aparente da placa, segundo a equação (12).

 $Macroporosidade (\%) = \frac{volume \ de \ poros}{volume \ aparente \ da \ placa} \ x \ 100\%$ (12)



FIGURA 8– Macroporosidade por água retida (%) das placas não-formadas empastadas de bateriais chumbo-ácido automotivas ($C_N = 9$ Ah), utilizada na formação de placas negativas (ET) e positivas (CE). Cada ponto representa uma placa.

A magnitude de macroporosidade média determinada nas placas não-formadas (FIGURA 8) empastadas foi 44,66%.

3.2.1.3 QUANTIDADE DE MASSA DA PLACA E DO MATERIAL PRECURSOR

Para a determinação da quantidade de massa das placas não formadas inteiras (sistema material precursor e grade), estas foram submetidas à secagem prévia em um dessecador contendo sílica gel (SiO₂). Elas foram mantidas por 24 horas, a 25 °C. Em seguida, foram pesadas em uma balança analítica OHAUS *Precisium Plus* (0,01 g), até obtenção de massa constante.

Após a pesagem das placas não-formadas inteiras, retirou-se o material precursor (MP) de cada uma com o auxílio de uma espátula de aço inox. As massas do MP e da grade foram determinadas separadamente (**FIGURA 9**).



FIGURA 9 – Massa (g) do sistema placa inteira (grade e MP) e suas respectivas quantidades de massa de material precursor (MP) contido em placas não-formadas empastadas de bateriais chumbo-ácido automotivas ($C_N = 9$ Ah), utilizada na formação de placas negativas (ET) e positivas (CE). Cada ponto representa uma placa.

Na **FIGURA 9**, nota-se a reprodutibilidade dos dados referentes à massa da placa inteira seca e à massa do material precursor. O valores médios encontrados para as quantidades de massa da placa não-formada empastada e do material precursor foram respectivamente, 116,1 g e 67,5 g.

3.2.2 FORMAÇÃO DE PLACAS NEGATIVAS

A formação do material ativo negativo (MAN) em determinado pH_{form} , a partir de placas não-formadas empastadas, foi realizada utilizando uma densidade de corrente de formação dupla face (i_f) de 5,0 mA cm⁻², por um período igual ou superior de 96 h. O tempo de formação e estabilização (t_f+t_{estab}) da placa utilizado foi maior que o necessário para a realização de uma sobrecarga, isto é, a passagem de uma carga adicional à requerida para total formação do material ativo negativo. Não houve longo tempo de imersão (t < 3 a 5 min) das placas no eletrólito de formação antes da passagem de corrente (*soaking*). Os contra-eletrodos utilizados foram formados previamente na mesma concentração do eletrólito de trabalho, afim de assegurar que não ocorressem perdas no fluxo de corrente da célula.

Para a etapa de formação das placas foi usada uma fonte de tensão-corrente Minipa MPL-1303, assim não houve aquisição dos dados de potencial (E) *versus* tempo de formação e estabilização ($t_{f+}t_{estab}$). Devido a este fato, não foi utilizado um eletrodo de referência na cela, durante esta etapa.

3.2.3 DEFINIÇÃO DO POTENCIAL DE REPOUSO

Após a formação das placas negativas, estas foram imersas em banhos de água deionizada/destilada, por intervalos de 30 minutos cada, sendo acompanhado o pH da água de lavagem até obtenção do pH da água inicial (pH 5,5). O mesmo procedimento de lavagem foi realizado, separadamente, para as placas positivas usadas como contraeletrodos.

Em seguida, as placas foram novamente transferidas para uma cela eletroquímica contendo solução de H_2SO_4 4,6 mol.L⁻¹ e mantidas as configurações anteriores utilizadas na formação. Um terceiro eletrodo, o eletrodo de referência $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6 mol L⁻¹, foi inserido na cela próximo ao ET.

Foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 20 para o acompanhamento de potencial de repouso (E_{rep}) do sistema.

Montado o sistema eletroquímico, uma carga galvanostática foi efetuada com densidade de corrente dupla face (i_{ch}) de 0,4 mA cm⁻², durante 10 horas, para possível eliminação da sulfatação ocorrida nas placas durante a etapa de lavagem.

Para a determinação do E_{rep} da placa negativa, em condições de circuito aberto, foi acompanhada a taxa do potencial do ET *versus* Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹.

3.2.4 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE CORTE

Durante a descarga sob corrente constante, pode ocorrer efeitos da diminuição na área reacional. O potencial de corte (E_c) é alcançado quando esses efeitos atingem um determinado valor e o processo de descarga acaba. Para a realização de descargas galvanostáticas nas placas formadas, deve ser estabelecido um valor de potencial limite para que o processo de descarga não seja total, tornando-se assim o processo irreversível. [6]

A partir de uma placa negativa formada em pH_{form} 13,0, sob condições de formação citadas no **ITEM 3.2.2**, realizou-se o processo de descarga profunda do sistema PNP, imerso em H_2SO_4 4,6 mol.L⁻¹. A **FIGURA 10** mostra o processo de descarga profunda até a reversão da polaridade da placa.

Observou-se um brusco aumento no valor do potencial da placa negativa ao final do processo de descarga profunda.

Segundo BODE, [6] o processo de descarga profunda na placa negativa continua pela reação anódica e o potencial é estabelecido entre os eletrodos, correspondendo à diferença entre os sobrepotenciais catódico e anódico do chumbo. Assim, a capacidade da placa negativa é esgotada com o salto de potencial para a formação anódica do PbO₂.

O valor do E_c foi estabelecido baseado no comportamento do potencial da placa negativa *versus* ER, durante a descarga galvanostática profunda do sistema (**FIGURA 10**) e nos valores de E_{rep} , determinados nas placas formadas em diferentes pH_{form}.



FIGURA 10 – Curva de descarga galvanostática profunda realizada na placa negativa formada em pH 13,0, sem *soaking* (i_f = 5,0 mA cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h). Sistema de descarga: PNP; eletrólito H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Início da descarga após atingir o E_{rep} (-0,96 V), utilizando i_{dch}= 1,6 mA cm⁻².

O critério utilizado foi a condição do E_c ter a diferença de 0,25 V em relação ao E_{rep} , para que não ocorresse a descarga profunda das placas formadas durante a determinação de capacidade das mesmas realizadas, conforme descritas a seguir no **ITEM 3.2.5**.

3.2.5 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE EXPERIMENTAL DAS PLACAS NEGATIVAS FORMADAS

A capacidade experimental ($C_{20,exp}$) foi obtida através de descargas galvanostáticas até o E_c da placa negativa *versus* Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹.

É importante destacar que anterior ao processo de descarga, o sistema permaneceu sob circuito-aberto até a estabilização no E_{rep} da placa negativa *versus* Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, determinado anteriormente.

A partir do valor da capacidade nominal das placas (C_N = 9,0 Ah) e do potencial de corte determinado após formação da placa, foi calculada a densidade de corrente

dupla face de descarga (i_{dch}) para um regime de descarga de 20 horas. Assim, utilizouse uma i_{dch} de 1,6 mA cm⁻². Em seguida, os sistemas foram recarregados sob aplicação de uma densidade de corrente dupla face de carga (i_{ch}) de 0,4mA cm⁻², sendo o fator de sobrecarga igual a 1,5 vezes.

Devido ao fato que após cada processo de carga e descarga, um novo filme de PbSO₄ é formado, optou-se pela não realização de mais ensaios de determinação de $C_{20,exp}$ para possível obtenção de reprodutibilidade deste valor de cada amostra. Para confirmação deste procedimento, foi realizado um experimento em um sistema PNP em solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ *versus* Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, constituído de placas formadas anteriormente em pH_{form} 0,0, submetendo-o a diversas etapas de carga e descarga intercaladas. Os resultados das capacidades obtidas para a placa negativa, a cada processo de carga e descarga, são mostrados na **FIGURA 11**.



FIGURA 11 – Capacidades experimentais (Ah) em placa negativa formada sob condição padrão (pH 0,0) por longo período de estabilização, sem *soaking* (H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹; i_f= 5 mA cm⁻²; t_f + t_{estab}= 96h). Sistema de descarga: PNP; eletrólito H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Processos de descargas e cargas intercalados. Descargas realizadas a partir do E_{rep} (-0,96 V), utilizando i_{dch}= 1,6 mA cm⁻² até E_c (-0,71 V). Cargas com i_{ch} 0,4 mA cm⁻² e fator de sobrecarga de 1,5 vezes (pós-descarga).

Portanto, cada placa utilizada neste trabalho, foi submetida apenas a uma única descarga galvanostática.

3.2.6 MACROPOROSIDADE POR ÁGUA RETIDA

Os principais tipos de poros pertencentes ao sistema de placas de baterias chumbo-ácido, são macroporos e mesoporos. Os macroporos permitem o transporte de massa através do sistema poroso e apresentam um diâmetro médio entre 0,05 e 5,0 μ m. Uma pequena fração do total da porosidade do sistema é representada pelos mesoporos (2 – 50 nm), os quais são compostos por rachaduras e fissuras. [6]

Após a determinação da capacidade nas placas formadas, foram realizados ensaios de determinação de macroporosidade. Este procedimento deve ser realizado no grupo de placas formadas que não serão submetidas à caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

A metodologia utilizada para determinação de macroporosidade das placas negativas formadas foi a mesma descrita no **ITEM 3.2.1.2**.

É importante ressaltar que se deve retirar ao máximo o ácido sulfúrico presente na placa negativa, antes do ensaio de macroporosidade. Para isto, a amostra foi submetida a diverso banhos de imersão em água deionizada/destilada realizados até obtenção do pH inicial da água de lavagem (pH 5,5).

Outro fato importante, é a oxidação do chumbo esponjoso em exposição ao ar. Entretanto, considerou-se que a influência desta reação nos macroporos não possui efeito significativo para este ensaio.

3.2.7 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO DE B.E.T.

A análise de área superficial do MAN retirado das amostras foi realizada utilizando a técnica de adsorção física pelo método de B.E.T.. [47] Esta técnica permite a investigação de irregularidades em superfícies e no interior dos poros. O processo de adsorção física baseia-se no recobrimento de um substrato (adsorvente) por moléculas gasosas (adsorbato), através de interações de van der Waals entre o gás e a superfície em análise. A adsorção ocorre em equilíbrio dinâmico entre o gás livre e o gás adsorvido, sendo um processo reversível. A quantidade adsorvida do gás é função da temperatura absoluta, da pressão e da energia de interação entre adsorbato e substrato. A partir do volume de gás adsorvido (número de sítios ocupados) e do volume de adsorbato correspondente à uma monocamada completa (número de sítios avaliados para adsorção) obtém-se a taxa de adsorção (θ_{ads}). Para a determinação da quantidade de moléculas gasosas adsorvidas no substrato, o processo de adsorção é realizado a temperatura constante, obtendo-se assim isotermas de adsorção. A isoterma de adsorção é obtida pela relação entre a taxa de adsorção e a variação da pressão do gás adsorvido, em uma determinada temperatura ($d\theta_{ads}/dP_{gas}$)_T.

Em 1938, BRUNAUER, EMMETT e TELLER [47] extenderam a teoria cinética de adsorção de monocamadas desenvolvida por LANGMUIR, [48] assumindo que se a camada adsorvida inicialmente pode agir como substrato para aumentar a adsorção e fixado o nível da isoterma em alguns valores saturados em altas pressões, ela pode aumentar indefinidamente e como consequência ocorre a adsorção de multicamadas. Esta teoria recebeu o nome de Teoria de B.E.T. devido às iniciais dos nomes de seus autores. Porém, na realidade, não existe nenhuma pressão na qual a superfície é recoberta com exatamente uma monocamada adsorvida fisicamente completa e a ineficiência da teoria de B.E.T. é que permite uma determinação experimental do número de moléculas requeridas para formar uma monocamada, desconsiderando o fato que esta nunca é formada. A equação (13) apresenta a equação de B.E.T..

$$\frac{1}{W\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right]} = \frac{1}{W_m c} + \frac{c-1}{W_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$
(13)

onde: $W = massa de gás adsorvido na pressão relativa P/P_0;$

 W_m = massa de adsorbato constituinte de uma monocamada de cobertura de superfície;

C = constante de B.E.T.

A equação de B.E.T. e discussão de seus parâmetros será detalhada no **ITEM 4.2.4**, pertencente aos **RESULTADOS E DISCUSSÃO**, a seguir. Para a realização dos ensaios de área superficial das amostras de Pb esponjoso obtidas em diferentes soluções de formação, foi realizadao o mesmo procedimento de lavagem das placas para retirar ao máximo o ácido sulfúrico presente nos poros da placa necessário, citado no ensaio de macroporosidade (**ITEM 3.2.6**). Porém, para evitar a possível oxidação do MAN em contato com ar durante a etapa de secagem, o material foi secado em atmosfera inerte de N₂, seguido de vácuo.

Após a secagem da placa negativa, foram retiradas amostras de diferentes regiões da mesma com o auxílio de uma espátula de aço inox e colocadas em um porta-amostras, previamente calibrado no equipamento de medição de área superficial.

O equipamento utilizado nas análises das amostras foi um medidor de área superficial *Quantachrome* modelo Nova 1200, acoplado em uma bomba de alto vácuo *Edwards* modelo E2M8. O gás utilizado como adsorbato foi o N_2 4.6 (pureza 99,996 %).

O preparo das amostra consiste em uma nova secagem realizada na estação de secagem do equipamento, sob condições de vácuo e em temperatura de 110°C, por 2 horas. Em seguida, a massa da amostra seca é determinada em uma balança analítica a temperatura ambiente. Com o valor da massa da amostra determinado, o porta-amostras é conectado novamente no equipamento para início da análise, a qual é realizada isotermicamente mantendo o porta-amostras imerso em um frasco de Dewar contendo nitrogênio líquido (N₂).

3.2.8 CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS FORMADAS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

3.2.8.1 ESTUDO DO COMPORTAMENTO LINEAR DO SISTEMA

A impedância (Z) ou admitância (Y) são somente definidas dentro da Teoria dos Sistemas Lineares, conforme citado no **ITEM 2.6.1**.

Pela medida da variação do módulo da impedância (|Z|) e/ou do ângulo de fase (ϕ) com respeito à variação de amplitude do sinal de perturbação de potencial aplicado, é possível checar qual amplitude deste sinal é suficientemente pequena para as condições lineares. A medida que a quantidade avaliada (|Z| ou ϕ) não varia mais com o aumento do sinal de perturbação aplicado, a medida está em um regime linear [44].

O sistema utilizado para o estudo da região linear foi um sistema PNP em solução H_2SO_4 4,6 mol L^{-1} versus $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6 mol L^{-1} , constituído de placas formadas anteriormente em pH_{form} 0,0. As medidas de EIS foram realizadas, após o tempo de repouso (t_{rep}) de 1h, em diferentes amplitudes de sinal de perturbação sempre na mesma faixa de frequência (10^4 a 10^{-3} Hz) e 10 pontos por década. Dois conjuntos de medidas foram obtidos: controle potenciostático e controle galvanostático. No controle potenciostático, além do sinal alternado, foi aplicado um sinal de potencial contínuo de -0,96 V. As frequências utilizadas para plotagem dos gráficos foram escolhidas aleatoriamente, conforme mostram as figuras a seguir (**FIGURA 12** e **FIGURA 13**).



FIGURA 12 – Estudo do comportamento linear, controle potenciostático, do sistema PNP em solução H_2SO_4 4,6 mol L^{-1} *vs.* $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6 mol L^{-1} (sem correntes laterais, inferiores e superiores). Placa negativa (ET) formada sob condição padrão com um longo período de estabilização, sem *soaking;* H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} ; $i_f = 5mA$ cm⁻²; $t_f = 96h$. Intervalo de repouso de 1h anterior à EIS. Ensaios realizados com as diferentes amplitudes de potencial alternado: 5, 10, 25 e 50mV/rms, na faixa de frequência 10^4 a 10^{-3} Hz. Frequências escolhidas aleatoriamente para plotagem do gráfico. $E_{CONTÍNUO} = -0,96$ Volts.



FIGURA 13 – Estudo do comportamento linear, controle galvanostático, do sistema PNP em solução H_2SO_4 4,6 mol L^{-1} vs. $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 4,6 mol L^{-1} (sem correntes laterais, inferiores e superiores). Placa negativa (ET) formada sob condição padrão com um longo período de estabilização, sem *soaking*; H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} ; $i_f = 5mA \text{ cm}^{-2}$; $t_f = 96h$. Intervalo de repouso de 1h anterior à EIS. Ensaios realizados com as diferentes amplitudes de corrente alternada: 5, 10, 25 e 50mV/rms, na faixa de frequência 10^4 a 10^{-3} Hz. Frequências escolhidas aleatoriamente para plotagem do gráfico.

Os resultados obtidos corroboram com a necessidade do uso de um sinal de pertubação de baixa amplitude. Entretanto, nota-se que para a faixa de baixas frequências, 10^{-3} e 10^{-2} Hz, mesmo com a aplicação de sinais de amplitudes baixas, não observa-se uma lineraridade dos dados coletados. Apesar da dispersão observada nestas regiões (10^{-3} e 10^{-2} Hz), os resultados obtidos através da aplicação de sinais de baixa de baixa amplitude de perturbação serão considerados pertencentes à região linear.

Supõe-se que esse comportamento visto em baixas frequências, pode estar associado a um efeito capacitivo desprezível e a ocorrerência do domínio da impedância interfacial devido à contribuição faradaica (Z_f), na região em análise. Assim, os efeitos lineares são mais significantes em baixas frequências. [44] Por ser considerado uma ferramenta não invasiva para observações periódicas em intervalos de tempo, [44] o controle galvanostático foi escolhido para as medidas de EIS realizadas neste trabalho.

A amplitude do sinal de perturbação galvanostático escolhida para as medidas de EIS na caracterização das placas negativas formadas em diferentes pHs de solução

de formação foi 5 mA/rms, sendo este valor pertencente à região linear, conforme mostrado na **FIGURA 13**.

3.3.7.2 AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DA TEORIA DOS SISTEMAS LINEARES NO SISTEMA EM ESTUDO

Entre os quatro requerimentos para a aplicação da Teoria dos Sistemas Lineares [48] em um sistema eletroquímico: princípio de superposição entre os sinais de entrada e resposta, observalidade de fenômenos na faixa de frequência utilizada, causalidade e estabilidade do sistema, foram avaliados experimentalmente os dois últimos requerimentos.

A causalidade, na qual verifica-se que o sistema não gera perturbação anterior à aplicação do sinal de entrada (t < 0, sinal de saída = 0), foi avaliada através do comportamento do sistema em medidas de EIS realizadas com diferentes tempo de repouso (t_{rep}) sob condições de circuito-aberto, anteriores à cada medida de EIS, como mostra a **FIGURA 14**.

Cada medida de EIS, neste experimento, durou aproximadamente 1,75h. Assim, para a primeira medida, considerou-se o t_{rep} equivalente a 1h e para a realização da segunda medida esperou-se 3,75h.

Analisando os espectros ira seg, para os diferentes t_{rep} , notou-se uma sobreposição dos dados quase total para altas e médias frequências. Porém ocorre uma dispersão em baixas frequências. Este comportamento, observado em baixas frequências, pode estar relacionado a um possível aumento na espessura do filme de PbSO₄ durante o decorrer do tempo de repouso (**FIGURA 14**).

Para a análise da estabilidade do sistema, medidas consecutivas de EIS em um mesmo sistema de placas formadas, sem alteração do estado de carga deste foram efetuadas para verificar a não dependência da ordem da medidas, isto é, a não ocorrência de "memória" do sistema da história de experimentos ao quais foi submetido.



FIGURA 14 – Avaliação da influência do tempo de repouso (t_{rep}) sob condições de circuito-aberto, anterior à medida de EIS. Ambas as medidas foram feitas para Q_d 100% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 3,0 (H₂SO₄ 0,001 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,999 mol L⁻¹), sem *soaking;* $i_f = 5,0$ mA cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp}= 0,025 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch}= 1,6 mA cm⁻².

A **FIGURA 15** apresenta duas medidas de EIS (faixa de frequência 10^4 a 10^{-3} Hz, 5 mA/rms) consecutivas em placas formadas em solução de trabalho pH 3,0, realizadas em um sistema PNP, imerso em H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ e utilizando o Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, como ER. O sistema permaneceu em repouso durante um intervalo de 1h de repouso anterior à primeira medida e em seguida, realizada a segunda etapa do experimento, assim não havendo tempo de repouso entre as duas medidas.

Notou-se novamente, uma sobreposição dos espectros obtidos para os dois experimentos apresentados na **FIGURA 15** e dispersão dos dados em baixas frequências. Entretanto, considerou-se que a aplicação de sinal de perturbação senoidal



não influenciou nas características do sistema em estudo, no decorrer da faixa de frequência analisada.

FIGURA 15 – Avaliação da influência de medidas de EIS na "memória" do sistema. Conjunto de medidas realizadas sequencialmente. Ambas as medidas foram feitas para Q_d 100% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 3,0 (H₂SO₄ 0,001 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,999 mol L⁻¹), sem *soaking*; $i_f = 5,0$ mA cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp}= 0,025 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².

3.2.8.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA POSIÇÃO DO ELETRODO DE REFERÊNCIA NO SISTEMA EM ESTUDO

A impedância relacionada ao eletrodo de referência (Z_{ER}) utilizado no sistema eletroquímico em estudo pode causar erros em medidas de EIS, em regiões de altas frequências, como também gerar instabilidade no sinal de saída do equipamento [46].

A **FIGURA 16**, a seguir, mostra a influência da posição do ER na cela eletroquímica em duas medidas de EIS em um sistema de PNP formado em pH 13,0, consecutivas, dentro da região de altas frequências (10^4 a 1 Hz) sob aplicação de sinal pertubante senoidal de 5 mA/rms.

Observou-se que a posição do ER no sistema tem influência sobre os resultados de impedância obtidos em altas frequência. Assim, para a algumas análises do comportamento do sistema PNP em diferentes quantidades de descarga, como descrito no decorrer do texto a seguir, foram realizadas correções por deslocamento para que os espectros de EIS avaliados possuíssem a mesma origem em $Z^{,*} = 0$.



FIGURA 16 – Estudo da influência da posição do eletrodo de referência (ER) na cela eletroquímica, para altas frequências. Ambas as medidas foram feitas para $Q_d 0\%$ da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 13,0 (NaOH 0,1 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,95 mol L⁻¹), sem *soaking;* i_f = 5,0 mA cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 1 Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp} = 0,031 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².

3.2.8.4 MEDIDAS DE EIS EM DIFERENTES QUANTIDADES DE DESCARGA DE PLACAS NEGATIVAS FORMADAS

Foram realizadas medidas de EIS nas placas negativas formadas em diferentes pH de solução de formação, após a determinação de suas respectivas capacidades experimentais ($C_{20,exp}$). Em todas as análises de EIS, nesta etapa, a amplitude da perturbação senoidal de corrente (controle galvanostático) utilizada foi 5,0 mA/rms em uma faixa de freqüência de 10⁴ a 10⁻³ Hz e 10 pontos por década.

Para a obtenção de medidas de EIS com diferentes quantidades de descarga (Q_d) das placas negativas formadas, estas foram descarregadas sucessivamente utilizando i_{dch} de 1,6 mA cm⁻². As descargas foram efetuadas a cada 20% da $C_{20,exp}$ da placa em análise.

Um fator importante a ressaltar foi a utilização de celas eletroquímicas individuais para as etapas de descarga e EIS. O objetivo deste procedimento foi obter resultados nas medidas de EIS referentes somente à quantidade de descarga da placa negativa, uma vez que ao descarregar um sistema, tanto ET como CE são descarregados e a concentração do eletrólito diminui [42]. Portanto, as medidas de EIS foram realizadas sempre com CE carregados e concentração do eletrólito constante $(H_2SO_4 4,6 \text{ mol } L^{-1})$.

Anterior à cada medida de EIS, a placa negativa (ET) foi transferida da cela de descarga com sua determinada Q_d e após a inserção do ER (Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹) na mesma cela, um intervalo de tempo de repouso de 1 hora era deixado para o sistema montado atingir o equilíbrio. Ao final de cada medida de EIS, a placa negativa foi novamente colocada na cela de descarga e iniciado este novo processo apenas após atingir o potencial de repouso da placa (E_{rep}) *versus* o ER.

Assim, após a primeira medida de EIS com Q_d 0%, as descargas foram realizadas e intercaladas com as medidas de EIS correspondentes à quantidade de carga retirada, sucessivamente e sem etapas de recargas entre as medidas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas diferentes condições de formação da placa negativa são apresentados neste capítulo.

4.1 FORMAÇÃO DE PLACAS NEGATIVAS

Conforme citado no **ITEM 3.1.1**, a composição estimada do material precursor presente na pasta curada foi 80% PbO e 20% 3BS (3PbO.PbSO₄.H₂O). Assim, através da relação estequiométrica entre o material precursor e o ácido sulfúrico, foram calculadas as quantidades de mol de elétrons consumidos na produção do Pb esponjoso, segundo as reações de formação dada pelas equações (14) e (15).

$$PbSO_{4(s)} + 2 H^{+}_{(aq)} + 2 e^{-}_{(m)} \rightarrow Pb_{(m)} + H_2SO_{4(aq)}$$
(14)

$$PbO_{(s)} + 2 H^{+}_{(aq)} + 2 e^{-}_{(m)} \rightarrow Pb_{(m)} + 2 H_2O_{(l)}$$
 (15)

A relação entre carga e quantidade de produto formado é dada pela Lei de Faraday, na qual a passagem de 96485 C gera 1 equivalente de reação, isto é, o consumo de 1 mol de reagente ou produção de 1 mol do produto em uma reação envolvendo 1 elétron. [5] Aplicando esta Lei, calculou-se a quantidade de carga teórica (q_t) necessária para a conversão total dos reagentes no material ativo.

Para a determinação da carga experimental aplicada $(q_{exp,ap})$ no processo de formação, considerou-se a densidade de corrente de formação dupla face $(i_f = 5 \text{ mA} \text{ cm}^{-2})$ e o tempo de formação $(t_{f+}t_{estab} \ge 96h)$, ambos estabelecidos anteriormente.

A partir da relação entre as cargas $q_t e q_{exp,ap}$, obteve-se um fator de sobrecarga na formação de 11,5 vezes, conforme mostra a equação (16).

Fator de sobrecarga na formação
$$= \frac{q_{exp,ap}}{q_t}$$
 (16)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS NEGATIVAS FORMADAS

4.2.1 DEFINIÇÃO DO POTENCIAL DE REPOUSO DAS PLACAS NEGATIVAS FORMADAS

O potencial de repouso (E_{rep}) é uma medida de potencial de um eletrodo contra um eletrodo de referência, quando por ele não passa corrente. O E_{Rep} é resultado das diferentes reações que ocorrem no eletrodo, sendo considerado um potencial misto. [5]

A FIGURA 17 mostra o acompanhamento do E_{rep} versus tempo (t_{rep}), das placas negativas formadas pertencentes a sistemas PNP, após imersão em solução H_2SO_4 4,6 mol L⁻¹, sob condições de circuito-aberto. Na FIGURA 17 (a), são apresentadas as curvas de E_{rep} versus t_{rep} durante 1 hora. O acompanhamento do E_{rep} por 10 horas, FIGURA 17 (b), foi realizado em outras duas amostras para confirmação dos valores obtidos em (a). Cada curva apresentada na figura abaixo representa uma placa



FIGURA 17 – Potencial de repouso (E_{rep}), em circuito aberto, para placas negativas formadas em diferentes pH de solução de formação, sem *soaking* (pH_{form}= 0,0; 1,0; 3,0 e 13,0; i_f= 5,0 mA cm⁻²; t_f+ t_{estab} \geq 96 h). (a) tempo de repouso de 1,0 hora; (b) tempo de repouso de 10 horas (pH_{form} 0,0 e 1,0). Sistema PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹. Cada curva representa uma única placa.

Observa-se a variação do potencial da placa negativa (ET), em direção a potenciais mais positivos, logo após o início tempo de repouso em circuito-aberto. Esta variação deve-se ao fato que o sistema PNP inicialmente carregado (t = 0), quando submetido a condições de circuito-aberto sofre reações de auto-descarga, ocorrendo a formação de um filme fino de PbSO₄ na superfície das placas seguido da estabilização do potencial.

A partir dos patamares observados nas curvas apresentadas na FIGURA 17, definiu-se o valor médio de $E_{rep} = -0.96$ V, para todos os sistemas em análise.

4.2.2 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE EXPERIMENTAL DAS PLACAS NEGATIVAS FORMADAS

Os diferentes sistemas PNP, imersos em solução H_2SO_4 4,6 mol L⁻¹, foram submetidos a processos de descargas galvanostáticas, sob aplicação de densidade de corrente dupla face (i_{dch}) de 1,6 mA cm⁻² até o $E_c = -0,71$ V. Essas descargas foram somente realizadas após o sistema atingir o E_{rep} , sob circuito-aberto, determinado anteriormente.

Para avaliar a influência do t_{rep} na perda de capacidade da placa, foram realizadas descargas galvanostáticas em sistemas PNP (pH_{form} 0,0) após diferentes períodos de circuito-aberto (**FIGURA 18**).

Nota-se nos sistemas deixados em circuito-aberto, por um período de 1h até o valor de E_{rep} (-0,96 V), que os processos de descargas tiveram maior duração, isto é, as placas apresentaram maiores capacidades. Para as curvas de descarga obtidas após o tempo de repouso de 10h, os valores de capacidade obtidos são menores, devido ao processo de auto-descarga do sistema por um longo período em circuito-aberto.



FIGURA 18 – Curvas de descargas galvanostáticas realizadas em placas negativas formadas sob condição padrão (pH 0,0), sem *soaking* (i_f = 5,0 mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h). Sistema de descarga: PNP; eletrólito H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Descargas únicas a partir do E_{rep} (-0,96 V), utilizando i_{dch} = 1,6 mA cm⁻² até E_c (-0,71 V). Cada curva representa uma única placa.

As descargas realizadas nos sistemas PNP, formados em diferentes pH de solução de formação, são representadas na **FIGURA 19**. Cada curva de descarga representa uma única placa. As curvas apresentadas nesta figura referem-se às amostras utilizadas para a posterior caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

A determinação da capacidade das placas formadas em diferentes meios foi realizada em duplicata. Entretanto, não foi determinado um valor médio de capacidade para cada pH_{form} pois, após a realização das medidas de EIS, estas serão comparadas aos valores de capacidade da placa utilizada em cada medida.

A partir do comportamento das descargas mostradas anteriormente, é possível notar a existência de picos no potencial do ET logo ao início da descarga (**FIGURA 18** e **FIGURA 19**). Esses picos não podem ser erroneamente considerados como picos de nucleação do PbSO₄, uma vez que ao existir um tempo de repouso anterior ao início do processo de descarga, este elimina a possibilidade de um pico de nucleação. Esse fenômeno só ocorreria a partir de uma descarga de um sistema totalmente carregado, que não tivesse sofrido reações de auto-descarga durante condições de circuito-aberto. [33]



FIGURA 19 – Descargas galvanostáticas realizadas em placas negativas formadas em diferentes pH de solução de formação, sem *soaking* (pH= 0,0; 1,0; 3,0 e 13,0; i_f = 5,0 mA cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h). Sistema de descarga: PNP; eletrólito H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Descargas únicas a partir do E_{rep} (-0,96 V), utilizando i_{dch}= 1,6 mA cm⁻² até E_c (-0,71 V). Cada curva representa uma placa.

O tempo de repouso permite a formação de uma camada de PbSO₄ sobre a superfície da placa. Este filme age como um filme de passivação. Neste caso, quando se aplica uma corrente galvanostática anódica aparece um pico de potencial nos primeiros estágios. Este pico não corresponde a um processo de nucleação pois já existe o filme formado previamente. O fenômeno é conhecido como super-polarização. [49] Autores procuram descrever este fenômeno em termos basicamente de efeitos de relaxação dos transportadores de carga com relação ao novo campo aplicado, incluindo uma região de carga espacial. [50-53]

KIRCHHEIM [54] descreveu as situações transientes após a mudança na densidade de corrente. A explicação para o excesso de potencial foi dada em termos de

um modelo de variação descontínua da concentração de defeitos gerados na interface filme/solução e o tempo de relaxação necessário para distribuição desses defeitos pontuais dentro do filme.

A seguir, os dados de capacidade experimental ($C_{20,exp}$) obtidos das placas formadas em diferentes pH de solução de formação e utilizadas nas medidas de EIS, são representados na **FIGURA 20**.



FIGURA 20 – Capacidades experimentais (Ah.g⁻¹) determinadas em placas negativas formadas em diferentes pH, sem *soaking* (pH_{form}= 0,0; 1,0; 3,0 e 13,0; i_f = 5,0 mA.cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h). Sistema de descarga: PNP; eletrólito H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Descargas únicas a partir do E_{rep} (-0,96 V), utilizando i_{dch} = 1,6 mA cm⁻² até E_c (-0,71 V). Cada ponto representa uma única placa.

Os resultados apresentados na **FIGURA 20**, mostram a influência do pH da solução de formação na capacidade da placa negativa. A partir do pH_{form} 0,0, nota-se uma queda da capacidade, seguida de valores praticamente constantes em pH_{form} 3,0 e 13,0. Este comportamento indica que o aumento do pH_{form} reduz o processo de sulfatação da superfície interna do poro do material precursor não convertido em material ativo, causando a perda de capacidade da placa. [21]

4.2.3 MACROPOROSIDADE DAS PLACAS NEGATIVAS FORMADAS

Após a determinação de $C_{20,exp}$ das placas formadas em diferentes pH_{form} , os sistemas PNP foram em seguida recarregados ($i_{ch} = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$) e lavados em banhos de água para a determinação de macroporosidade das placas negativas. Os valores obtidos de macroporosidade são representados na **FIGURA 21**.



FIGURA 21 – Valores de macroporosidade (%) obtidos a partir de placas negativas formadas em diferentes pH, sem *soaking* (pH_{form}= 0,0; 1,0; 3,0 e 13,0; i_f = 5,0 mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h). Ensaios de macroporosidade realizados após descarga galvanostática única em cada, seguida de carga com fator sobrecarga de 1,5 vezes e sucessivos banhos em água destilada+deionizada para retirada do ácido presente na placa.

Analisando a **FIGURA 21**, observa-se que os resultados de macroporosidade obtidos nas diferentes placas não são afetados pelo pH_{form} . O valor médio de macroporosidade obtida para as diferentes formações foi 48,90 %. Pela literatura, [6,55] a porosidade típica do material ativo formado e curado usado em baterias chumbo-ácido está na faixa de 40 a 60%, dependendo do processo de produção e aplicação.

Segundo, PAVLOV E COLABORADORES, [55] a macroporosidade do material ativo negativo é determinada pela macroporosidade do material precursor durante a etapa de empastamento da placa, em processos de formação metassomáticos. Assim, o comportamento constante da macroporosidade do MAN pode ser explicado devido às amostras analisadas serem provenientes de um mesmo lote de placas não-formadas empastadas.

Portanto, as mudanças nos valores de capacidade das placas negativas formadas em diferentes meios não devem ser correlacionadas com a macroporosidade do material ativo negativo, [21] confirmando a necessidade de medidas de área superficial por B.E.T para explicação destes dados experimentais.

Durante o procedimento do ensaio de macroporosidade nas amostras citadas anteriormente, foram também determinadas as quantidades de MAN presentes nestas placas. Os valores obtidos são apresentados na **TABELA 3**.

TABELA 3 – Quantidades de material ativo negativo (MAN) obtidas nas placas formadas em diferentes pH de solução de formação.

pH _{form}	Quantidade de MAN (g)	
0,0	67,01	
1,0	68,75	
3,0	64,83	
13,0	65,82	

4.2.4 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO DE B.E.T.

Para a determinação da área superficial, os resultados de adsorção de N_2 nas amostras obtidas de placas negativas formadas em diferentes pH_{form} foram tratados através da aplicação da equação de B.E.T. (**ITEM 3.2.7.**).

$$\frac{1}{W\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$
(13)

onde: W = massa de gás adsorvido na pressão relativa P/P₀;

 W_m = massa de adsorbato constituinte de uma monocamada de cobertura de superfície;

C = constante de B.E.T.

Através da construção do gráfico linear de $1/[W_m(P_0/P)-1]$ versus P/P₀, dentro da região da isoterma de adsorção na qual se aplica a equação de B.E.T. (0.05 e 0.35), e a partir dos coeficientes linear e angular do gráfico, obtém-se o valor da massa de gás adsorvido (W_m) e da constante de B.E.T. (C).

A área superficial (S_t) é obtida através da equação (17), apresentada a seguir.

$$S_t = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{CS}}{M} \tag{17}$$

onde: W_m = massa de gás adsorvido

N = número de Avo grado (6.10^{23} moléculas.mol⁻¹) A_{cs} = área transversal para o nitrogênio (16,2 Å²) M = massa molecular do adsorbato

A area superficial específica B.E.T. (m² g⁻¹) é obtida pela relação entre a área superficial total (S_t) e a massa da amostra utilizada na análise. Os resultados de área superficial específica B.E.T. para as placas negativas formadas em diferentes pH_{form} são mostrados na **FIGURA 22**.

Analisando os resultados apresentados na **FIGURA 22**, nota-se um decréscimo na área superficial B.E.T. a medida que os pH_{form} tornam-se menos ácidos, seguido de valores constantes a partir do pH_{form} 3,0.

Os resultados obtidos de capacidades experimentais ($C_{20,exp}$) podem ser correlacionados com as áreas superficiais B.E.T. obtidas para os mesmos pH_{form} (



FIGURA 23). Observa-se nesta figura, que o aumento da capacidade obtida em placas negativas formadas em diferentes pH_{form} pode ser relacionado ao aumento de área superficial B.E.T.. O comportamento observado corrobora com a literatura. [21]



FIGURA 22 – Áreas superficiais pelo método B.E.T. obtidas em placas negativas formadas em diferentes pH, sem *soaking* (pH_{form}= 0,0; 1,0; 3,0 e 13,0; i_f = 5,0 mA cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h). Ensaios de área superficial BET realizados após descarga galvanostática (i_{dch} = 1,6 mA.cm⁻²) única em cada,

seguida de carga ($i_{ch} = 0,4 \text{ mA.cm}^{-2}$) com fator sobrecarga de 1,4 vezes e sucessivos banhos em água deionizada+destilada para retirada do ácido presente na placa. Secagem das placas, após lavagem, em atmosfera inerte de N₂, seguido de vácuo.



FIGURA 23 – Capacidade experimetal ($C_{20,exp}$) *versus* área superficial B.E.T. para placas negativas formadas em diferentes pH, sem *soaking* (pH_{form} = 0,0; 1,0; 3,0 e 13,0; i_f = 5,0 mA cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h).

4.2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS FORMADAS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Os diagramas de impedância podem ser representados no plano de Bode (log |Z| *versus* log frequência e ângulo de fase *versus* log frequência), ou mais usualmente, no plano de Nyquist (parte real *versus* imaginária). [5]

A apresentação do diagrama de Nyquist, em impedância eletroquímica, é realizada contendo o eixo imaginário invertido, isto é, inicia-se em valores positivos para valores negativos a fim de que os arcos capacitivos pertençam aos quadrantes superiores. [36]

Para o caso das baterias chumbo-ácido, o diagrama de Nyquist típico em celas parcial ou totalmente descarregadas apresenta um arco indutivo em altas frequências, seguido de dois arcos capacitivos distribuídos, em médias e baixas freqüências. Esse comportamento pode ser esquematizado conforme mostra a **FIGURA 24**, segundo os parâmetros propostos pela literatura $R_s e R_p$. [40]



FIGURA 24 – Representação esquemática de resultados de EIS em baterias chumbo-ácido que incluem todos os fenômenos observados em placas parcial ou totalmente descarregadas [56].

A detecção do arco indutivo em altas frequências nos diagramas nem sempre é possível, sendo este comportamento apenas observado em baterias primárias e secundárias. [56] Quando presente nesta região, a indutância existente pode ser relacionada a uma série de conectores, coletores de corrente internos e externos, conforme proposto em [56]. HAMPSON E COLABORADORES relacionam a componente indutiva com a estrutura porosa dos eletrodos de baterias. [57]

No início de cada arco capacitivo são representados os parâmetros $R_{s,i}$. Este parâmetro está associado a exitência de resistências em séries e é dependente de diversos fatores, como a relação geométrica entre contra-eletrodo e eletrodo de trabalho, a natureza e concentração do eletrólito e consequentemente, da geometria da cela usada. Durante o processo de descarga, o comportamento de $R_{s,i}$ não pode ser somente relacionado à mudança na concentração do eletrólito, sugerindo a influência do filme de PbSO₄ na superfície da placa. [40]

Em regiões de alta frequência, a resistência $R_{s,1}$ pode ser atribuída à presença de conexões dentro e fora da cela, separadores, resistividade do eletrólito e cobertura superficial dos eletrodos pelo filme de PbSO₄. [36]

Os resultados de $R_{p,1}$ e $R_{p,2}$ representam resistências de polarização atribuídas aos processos ocorridos nas superfícies externa e interna dos poros. Através de um ajuste (*fitting*) não linear dos dados obtidos em médias e baixas frequências, os valores das resistências de polarização ($R_{p,i}$) podem ser determinados. [56]

Nesta dissertação, os dados resultantes das medidas de EIS foram tratados com o uso do software **ORIGIN 7.5**. A partir dos diagramas de Nyquist obtidos para os diferentes meios de formação dos sistemas PNP avaliados, foram determinados os parâmetros $R_{s,i} e R_{p,i}$.

A seguir, os diagramas resultantes para cada sistema PNP formado em diferentes pH_{form} são apresentados separadamente.

Conforme visto anteriormente (**ITEM 2.5**), a reação zonal de descarga da placa negativa possui início na superfície e segue em direção ao interior dos poros.

A análise dos dados de EIS para determinado sistema PNP foi dividida em distintas condições de descarga, sendo avaliados os comportamentos da placa totalmente carregada ($Q_d = 0\%$), parcialmente descarregada ($Q_d = 20$ a 80%) e em estado de descarga total ($Q_d = 100\%$). Essa separação foi utilizada para verificar a possível influência do processo de descargas sucessivas, e consequentemente da formação e crescimento do filme de PbSO₄ no comportamento dos diagramas obtidos.

EIS em sistemas PNP com formação pH 0,0

A **FIGURA 25** mostra as medidas de EIS para a placa negativa totalmente carregada ($Q_d 0\%$). Após a presença do arco indutivo existente em altas frequências, nota-se a sobreposição de dois arcos capacitivos dificultando a identificação de cada um separadamente.

Embora este sistema seja considerado totalmente carregado, uma fina camada de sulfatação pode existir, devido às reações de auto-descarga que ocorrem durante o tempo de repouso e a realização da medida em circuito-aberto.



FIGURA 25 – EIS realizada para Q_d 0% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em condição padrão, pH 0,0 (H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹), sem *soaking;* i_f = 5 mA.cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20,exp}= 0,154 Ah.g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹,6M; i_{dch}= 1,6 mA.cm⁻².

Os dados apresentados para os valores da placa negativa (p H_{form} 0,0) de Q_d 40 a 80% foram modificados a partir das medidas originais. Baseando-se no valor de R_{s,1} encontrado no diagrama referente à Q_d 20%, os R_{s,1} relacionados aos demais Q_d deste conjunto, foram corrigidos através da soma ou subtração de resistências. Esta correção por deslocamento teve como finalidade a sobreposição dos dados para avaliação do comportamento de EIS em Q_d intermediárias (**FIGURA 26**).



FIGURA 26 – (a) Correção por deslocamento, em relação ao Q_d 20%, das EIS realizadas em diferentes Q_d (20 a 80%), da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. (b) Ampliação. Placa formada em condição padrão, pH 0,0 (H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹), sem *soaking;* i_f = 5 mA.cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente da 5 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20,exp}= 0,154 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².

Na **FIGURA 26**, observa-se um comportamento indutivo praticamente constante para as diferentes Q_d , em regiões de alta frequência. Com o aumento da quantidade de descarga, a sobreposição dos arcos capacitivos, em médias e baixas frequências, torna-se menor quando comparada ao Q_d 0%. Entretanto, podem existir erros para a determinação dos valores de $R_{s,2}$ e $R_{p,2}$, referentes ao segundo arco capacitivo de cada Q_d .

No diagrama obtido para a placa após descarga profunda (Q_d 100%), a dispersão de dados presente nos dados para Q_d intermediários continua. Observa-se um aumento da componente imaginária, possuindo maior grau em relação aos casos intermediários (Q_d 20 a 80%) (**FIGURA 27**).


FIGURA 27 – EIS realizada para Q_d 100% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em condição padrão, pH 0,0 (H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹), sem *soaking;* i_f = 5 mA cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20,exp}= 0,154 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².

A partir dos resultados para o sistema PNP formado sob condição padrão $(pH_{form} 0,0)$, foram determinados os parâmetros $R_{s,i}$ e $R_{p,i}$ referentes ao primeiro e segundo arco capacitivo, obtidos nos diferentes diagramas.

Na **FIGURA 28** são apresentados os valores de $R_{s,1}$ e $R_{s,2}$ em função das diferentes quantidades de descarga da placa negativa formada em pH_{form} 0,0. Neste caso, nenhuma influência significativa de Q_d foi observada para as resistências em séries obtidas.



FIGURA 28 – Resistências em série, $R_{s,1} e R_{s,2}$, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 0,0 (H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹), sem *soaking;* i_f = 5,0 mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20,exp}= 0,154 Ah.g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA.cm⁻².

O comportamento suposto constante para os valores de $R_{s,i}$ (FIGURA 28) corroboram com a explicação de que estas resistências em série não podem ser atribuídas somente à concentração do eletrólito na placa, uma vez que a concentração do eletrólito varia com o processo de descarga.

Os valores obtidos para $R_{p,1}$ e $R_{p,2}$ versus Q_d , da placa negativa formada em pH_{form} 0,0, são apresentados **FIGURA 29**.

O comportamento analisado na **FIGURA 29** é caracterizado por uma queda nos valores de $R_{p,i}$ a partir de Q_d 20%, mantendo-se constantes até a total descarga da placa.

A resistência de polarização referente ao segundo arco capacitivo $(R_{p,2})$ apresenta, na maioria das vezes, valores maoires que os encontrados para $R_{p,1}$. Este fato ocorre devido à área reacional do interior do poro da superfície da placa ser maior

do que a área externa do poro, causada pela possibilidade da existência de microporosidade no interior do poro.



FIGURA 29 – Resistências de polarização, $R_{p,1} e R_{p,2}$, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em condição padrão, pH 0,0 (H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹), sem *soaking*; i_f = 5 mA cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: $C_{20,exp} = 0,154$ Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; $i_{dch} = 1,6$ mA cm⁻².

A diminuição em $R_{p,1}$ e $R_{p,2}$ após o início da descarga, pode ser relacionada com a diminuição da área reacional, à medida que a placa vai sofrendo sulfatação. Assim, após a descarga inicial do placa, não ocorreriam mais processos reacionais nas superfícies interna e externa do poro, explicando o fato dos valores de $R_{p,i}$ manteremse constantes com o aumento da quantidade de descarga (Q_d).

EIS em sistemas PNP com formação pH 1,0

Os diagramas de EIS resultantes da placa negativa formada em pH_{form} 1,0 para os diferentes Q_d são apresentados em seguida (FIGURAS 30 – 32).



FIGURA 30 – EIS realizada para $Q_d 0\%$ da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 1,0 (H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,9 mol L⁻¹), sem *soaking*; i_f = 5,0 mA cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20,exp}= 0,154 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².

Nos diagramas obtidos para a placa negativa formada em pH_{form} 1,0, a tendência observada nos diferentes Q_d é semelhante à apresentada nas medidas de EIS para o pH_{form} 0,0. Neste caso, a sobreposição dos arcos capacitivos para o Q_d 0% ainda dificulta a detecção dos mesmos (**FIGURA 30**). Em seguida, são apresentados os valores de R_{s,i} *versus* Q_d (**FIGURA 33**) e R_{p,i} *versus* Q_d (**FIGURA 34**).



FIGURA 31 – Correção por deslocamento, em relação ao Q_d 20%, das EIS realizadas em diferentes Q_d (20 a 80%), da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. placa formada em pH 1,0 (H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,9 mol L⁻¹), sem *soaking*; i_f = 5,0 mA cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: $C_{20,exp}$ = 0,154 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².



FIGURA 32 – EIS realizada para Q_d 100% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 1,0 (H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,9 mol L⁻¹), sem *soaking*; i_f = 5,0 mA cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20,exp}= 0,154 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch}= 1,6 mA cm⁻².



FIGURA 33 – Resistências em série, $R_{s,1} e R_{s,2}$, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 1,0 (H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,9 mol.L⁻¹), sem *soaking*; i_f = 5,0 mA cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20,exp}= 0,109 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².



FIGURA 34 – Resistências de polarização, $R_{p,1} e R_{p,2}$, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 1,0 (H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,9 mol L⁻¹), sem *soaking*; i_f = 5,0 mA cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{20,exp}= 0,109 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².

As magnitudes de $R_{s,i}$ apresentadas na **FIGURA 33** indicam uma queda acentuada para $R_{s,2}$ a partir de Q_d 20%. Um suave aumento tanto em $R_{s,1}$ quanto em $R_{s,2}$ é observado no decorrer das descargas sucessivas da placa negativa formada em pH 1,0.

EIS em sistemas PNP com formação pH 3,0

A **FIGURA 35** mostra os resultados de EIS obtidos para a placa negativa formada em solução de formação pH 3,0. Após o arco indutivo em altas frequências, a sobreposição dos dois arcos capacitivos (médias e baixas frequências) induz à análise da existência de apenas um arco para este caso. Entretanto, considerou-se novamente dois arcos capacitivos para os cálculos dos valores de $R_{s,i}$ e $R_{p,i}$.



FIGURA 35 – EIS realizada para $Q_d 0\%$ da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 3,0 (H₂SO₄ 0,001 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,999 mol.L⁻¹), sem *soaking*; i_f = 5,0 mA cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp}= 0,025 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch}= 1,6 mA cm⁻².



FIGURA 36 – Correção por deslocamento, em relação ao $Q_d 20\%$, das EIS realizadas em diferentes Q_d (20 a 80%), da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 3,0 (H₂SO₄ 0,001 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,999 mol L⁻¹), sem *soaking;* i_f = 5,0 mA cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente da 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp} = 0,025 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².

Os diagramas apresentados em relação aos Q_d 20 a 80% da placa negativa formada em pH 3,0 mostram que apenas os dados obtidos após a primeira descarga (Q_d 20%) diferem dos demais Q_d deste conjunto, na região de médias frequências. Porém, este fato poderia ser atribuído também a erros durante a medida, pois em baixas frequências, os diagramas sobrepõem-se novamente (**FIGURA 36**).

Em seguida, na **FIGURA 37**, os dados apresentados referentes à placa após descarga profunda apresentam o aumento no módulo da impedância para baixas frequências, sendo o comportamento nas regiões de altas e médias frequências comum aos demais Q_d apresentados na **FIGURA 36**.



FIGURA 37 – EIS realizada para Q_d 100% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 3,0 (H₂SO₄ 0,001 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,999 mol L⁻¹), sem *soaking*; i_f = 5,0 mA cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp}= 0,025 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².

Nesta placa negativa (pH_{form} 3,0), as quantidades de $R_{s,i}$ obtidas apresentam um novo comportamento quando comparadas às resultantes dos pH_{form} anteriores. Na **FIGURA 38**, tanto em $R_{s,1}$ como para $R_{s,2}$, os valores sofrem aumento a partir de Q_d 80%.

Na **FIGURA 39**, os valores de $R_{p,i}$ seguem a tendência observada para as medidas realizadas nas placas de formação pH_{form} 0,0 e 1,0, apresentando um decréscimo nos valores a partir da primeira descarga (Q_d 20%), seguido de $R_{p,i}$ constantes tanto em $R_{p,1}$ quanto para $R_{p,2}$.



FIGURA 38 – Resistências em série, $R_{s,1} e R_{s,2}$, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 3,0 (H₂SO₄ 0,001 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,999 mol.L⁻¹), sem *soaking;* i_f = 5,0 mA.cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp} = 0,025 Ah.g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA.cm⁻².



Figura 39 – Resistências de polarização, $R_{p,1} e R_{p,2}$, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 3,0 (H₂SO₄ 0,001 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,999 mol.L⁻¹), sem *soaking;* i_f = 5,0 mA cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp} = 0,025 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².

EIS em sistemas PNP com formação pH 13,0

Os diagramas de EIS resultantes da placa negativa formada em pH_{form} 13,0 para os diferentes Q_d são apresentados em seguida. As FIGURA 40, FIGURA 41 e FIGURA 42.

Como também observado no diagrama apresentado para placa negativa formado em pH_{form} 3,0 (**FIGURA 35**), as medidas para o $Q_d 0\%$ indicam a existência de apenas um arco capacitivo. Porém na análise deste diagrama considerou-se a presença de dois arcos, como realizado nos diagramas apresentados nas medidas anteriores.



FIGURA 40 – EIS realizada para Q_d 0% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 13,0 (NaOH 0,1 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,95 mol L⁻¹), sem *soaking*; i_f = 5,0 mA cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp} = 0,031 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².

Nas **FIGURA 41** e **FIGURA 42**, apresentadas a seguir, mantém-se o comportamento observado para as mesmas Q_d das placas formadas nos pH_{form} anteriores.



FIGURA 41 – Correção por deslocamento, em relação ao Q_d 20%, das EIS realizadas em diferentes Q_d (20 a 80%), da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 13,0 (NaOH 0,1 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,95 mol L⁻¹), sem *soaking;* i_f = 5,0 mA cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp} = 0,031 Ah.g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol.L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².



FIGURA 42 – EIS realizada para Q_d 100% da placa negativa, durante uma única descarga, sem etapas intermediárias de carga. Placa formada em pH 13,0 (NaOH 0,1 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,95 mol L⁻¹), sem *soaking*; i_f = 5,0 mA cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp}= 0,031 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².

Neste caso, $R_{s,1} e R_{s,2}$ para a placa formada em p H_{form} 13,0 voltam a apresentar valores constantes (**FIGURA 43**).



FIGURA 43 – Resistências em série, $R_{s,1} e R_{s,2}$, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 13,0 (NaOH 0,1 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,95 mol L⁻¹), sem *soaking;* i_f = 5,0 mA cm⁻²; t_f + t_{estab} = 96 h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp} = 0,031 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².

Na **FIGURA 44**, permanece o comportamento observado nos demais pH_{form} apresentados para $R_{p,i}$.

Os valores obtidos para as resistências em série $R_{s,1}$ e $R_{s,2}$ mostram o mesmo comportamento para as diferentes placas negativas formadas em distintos meios, isto é, mantém-se constantes com o aumento da quantidade de descarga que a placa é submetida. Por representarem significados diferentes, era suposto que estes apresentassem tendências distintas. Entretanto, os dados experimentais estão em desacordo esta suposição.



FIGURA 44 – Resistências de polarização, $R_{p,1} e R_{p,2}$, para a placa negativa em diferentes Q_d (0 a 100%). Placa formada em pH 13,0 (NaOH 0,1 mol L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,95 mol L⁻¹), sem *soaking;* i_f = 5,0 mA cm⁻²; $t_f + t_{estab} = 96$ h. Medidas EIS: PNP; solução H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹, ER: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹ (com uma cela que inibe correntes laterais, inferiores e superiores). Intervalo de repouso de 1 h anterior à cada EIS. Amplitude de corrente de 5,0 mA/rms, faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻³ Hz. Cela de EIS (solução e CE positivos) diferente da ultilizada para as descargas galvanostáticas. Características da placa: C_{exp} = 0,031 Ah g⁻¹; H₂SO₄ 4,6 mol L⁻¹; i_{dch} = 1,6 mA cm⁻².

Analisando as resistências de polarização $R_{p,1}$ e $R_{p,2}$, a diminuição dos valores com o aumento de Q_d pode estar relacionada à diminuição da área reacional no decorrer das descargas, conforme explicado nos resultados obtidos para pH_{form} 0,0 referentes à **FIGURA 29**. Porém, novamente, não houve diferença nos comportamentos observados para $R_{p,1}$ e $R_{p,2}$, ambos sofrem queda a partir da primeira descarga (Q_d 20%) e mantém seus valores praticamente constantes.

Devido ao fato que o primeiro arco capacitivo refere-se à superfície porosa externa e o segundo arco capacitivo, à superfície interna dos poros, as tendências observadas para as resistências ($R_{s,i} \in R_{p,i}$) deveriam ser diferentes para cada região. Supunha-se que a técnica de EIS permitisse obter informações sobre a estrutura interna dos poros, este desacordo pode estar relacionado à dificuldade da determinação do segundo arco capacitivo. Entretanto, o método de determinação dos valores de $R_{s,i} \in R_{p,i}$ demonstrou-se reprodutível em todos os resultados analisados.

O comportamento observado poderia ser explicado pelas hipóteses i) um fenômeno existente dentro dos poros que impossibilitaria a distinção entre as estruturas interna e externa da superfície porosa; ii) após o início da descarga da placa, a formação de $PbSO_4$ poderia fechar a estrutura interna, impossibilitando a passagem de corrente em seguida.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

As placas negativas formadas em pHs mais ácidos apresentaram melhores capacidades quando comparadas àquelas obtidas em pHs maiores. Estes resultados demonstram a influência da solução de formação nos valores de capacidade destes sistemas.

O comportamento constante das macroporosidades determinadas nos sistemas formados indica que a variação da capacidade não pode ser correlacionado com esta propriedade. Entretanto, o aumento da capacidade obtido em pHs ácidos para a placa negativa pode ser relacionado diretamente ao acréscimo de área superficial B.E.T., também obtido nestas formações.

Através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, foi verificada uma possível influencia no comportamento valores obtidos de resistências de polarização, caracterizados pelo decréscimo a partir da primeira descarga e seguido de valores constantes. Este fato experimental pode ser esclarecido pela diminuição da área reacional que ocorre no início do processo de descarga. Porém, somente com os valores de resistências em série e resistências de polarização não foi possível verificar comportamentos distintos para as estruturas externa e interna da placa porosa.

O presente trabalho corroborou para o desenvolvimento da metodologia e no estudo inicial da estrutura porosa de placas negativas, os quais possibilitam entender os processos ocorridos neste sistema, como também correlacioná-los às placas positvas de baterias-chumbo ácido.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da proposta desta dissertação de estudar as superfícies interna e externa da estrutura porosa negativa, obtida para diferentes soluções de formação, destaca-se a necessidade de uma investigação mais detalhada no comportamento dos diagramas obtidos para as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Para um melhor entendimento dos processos eletroquímicos ocorridos durante a formação do filme de $PbSO_4$ na placa porosa negativa, estes devem ser correlacionados com estudos de medidas de EIS em eletrodos planos de chumbo.

Medidas de área superficial B.E.T. em placas negativas com diferentes quantidades de descarga podem auxiliar no conhecimento da estrutura interna dos poros.

Através da compreensão da estrutura da placa negativa e dos processos ocorridos nesta, a correlação com os estudos da estrutura da placa positiva demonstrase de extrema importância para o entendimento dos sistemas de baterias chumboácido.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Linden, D. Basic Concepts. In: **Handbook of batteries**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2004, p. 1.3-1.18.

[2] Bocchi, N.; Ferracin, L.C.; Biaggio, S.R. **Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental**. Química Nova na Escola, v. 11, p. 3-9, 2000.

[3] **BATTERIES. In: Uninterruptible Power Supplies and Standby Power Systems.** Nova Iorque: McGraw-Hill, 2004, p. 28.

[4] Linden, D.; Reddy, T. B. Secondary Batteries Introduction. In: LINDEN, D. Handbook of Batteries. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2004, p. 187-202.

[5] Bard, A. J.; Falkner, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, N.Y., 2a ed., 2001.

[6] Bode, H. Lead Acid Batteries. Nova Iorque: Wiley-Interscience, 1977.

[7] Americans Electricians Handbook. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2004, p. 206.

[8] Piller, S.; Perrin, M.; Jossen, A. Methods for state-of-charge determination and their applications. Journal Power Sources. V. 96, p. 113-120, 2001.

[9] Cardoso, P.E.R. **Estudo de correlação de parâmetros elétricos terminais com características de desempenho em baterias**. 2005. 65 p. Dissertação (Mestrado em Eletrônica) – Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2005.

[10] Prout, L. Aspects of lead/acid battery technology I. Pastes and paste mixing. Journal of Power Sources, v. 41, p. 107-161, 1993.

[11] Salkind, A. J.; Cannone, A.G.; Trumbure, F. A. Lead-Acid Batteries. In: LINDEN, D. Handbook of Batteries. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2004, p. 23.1-23.98.

[12] Laruelle, S.; Grugeon-Dewaele, S.; Torcheux, L.; Delahaye-Vidal, A. **The curing reaction study of the active material in the lead-acid battery.** Journal of Power Sources, v. 77, p. 83–89, 1999.

[13] Boden, D. P.; Loosemore, D. V.; Botts, G.D. SureCure®—A new material to reduces curing time and improve curing reproducibility of lead-acid batteries. Journal of Power Sources, v. 158, p. 1133–1139, 2006.

[14] Palov, D.; Iliev, V.; Papazov, G.; Bashtavelova, E. Formation processes of the lead-acid battery negative plates. J. Electrochem. Soc, v. 121, p. 854-860, 1974.

[15] Dimitrov, M.; Pavlov,D.; Rogachev, T.; Matrakova, M.; Bogdanova, L. **Processes taking place in the paste of lead-acid battery plates during soaking prior to formation and their influence on battery performance.** Journal of Power Sources, v. 140, p. 168, 2005.

[16] Dodson, V.H. Some Important Factors That Influence the Composition of the Positive Plate Material in the Lead-Acid Battery. J. Electrochem. Soc., v. 108, p. 401, 1961.

[17] Burbank, J. Anodic Oxidation of the Basic Sulfates of Lead. J. Electrochem. Soc., v. 113, p. 10, 1966.

[18] Dreier, I.; Saez, F.; Scharf, P.; Wagner, R. Investigation on soaking and formation of leadracid battery plates with different mass structure. Journal of Power Sources, v. 85, p. 117, 2000.

[19] Grugeon-Dewaele, S.; Leriche, J.B.; Tarascon, J.M.; Delahaye-Vidal, A.; Torcheux , L.; Vaurijoux, J.P.; Henn, F.; De Guibert, A. **Soaking and formation of tetrabasic lead sulfate.** Journal of Power Sources, v. 64, p. 71, 1997.

[20] Kanamura, K.; Takehara, Z. Microscopic reaction site model for cathodic reduction of lead sulfate to lead. J. Electrochem. Soc., v. 139, p. 345-351, 1992.

[21] D'Alkaine, C.V.; Brito, G.A.O. Negative plate macropore surfaces in leadacid batteries: Porosity, Brunauer-Emmett-Teller area, and capacity. Journal of Power Sources, v. xxx, p. xxx, 2009.

[22] Ferg, E.E.; Loyson, P.; Rust, N. **Porosity measurement of electrodes used in lead-acid batteries.** Journal of Power Sources, v. 141, p. 316-325, 2005.

[23] D'Alkaine, C.V.; Souza, L.M.M.; Impinnisi, P.R.; Andrade, J. **Processes involved in charging of discharged lead-acid battery electrodes by pulse methods I. Qualitative analysis for flat negative electrodes.** Journal of Power Sources, v. 158, p. 997–1003, 2006.

[24] D'Alkaine, C.V.; Carubelli, A.; Lopes, MC. The kinetic mechanism of the **PbO₂ discharge of the lead/acid positive plates.** Journal of Power Sources, v. 64, p. 111, 1997.

[25] Varela, F.E.; Codaro, E.N., Vilche, J.R. **Reaction and system modeling for Pb** and **PbO₂ electrodes.** J. Applied Electrochem., v.27(48), p. 1232-1244, 1997.

[26] Varela, F.E.; Gassa, L.M.; Vilche, J.R. Kinetics and mechanism of the electroreduction of anodic layers formed on lead in 5M H_2SO_4 at 25oC. Electrochimica Acta, v. 37(6), p. 1119-1127, 1992.

[27] Varela, F.E.; Vela, M.E.; Vilche, J.R.; Arvia, A.J. A Kinetics and mechanism of PbSO₄ electroformation on Pb in H₂SO₄ aqueous solutions. Electrochimica Acta, v. 38(11), p. 1513-1520, 1993.

[28] Varela, F.E.; Vilche, J.R.; Arvia, A.J. A computer simulation of voltammograms describing the active-passive transition of Pb in sulphuric acid. Electrochimica Acta, v. 39(3), p. 401-406, 1994.

[29] Espinoza-Ramos, L.I.; Ramirez, C.; Hallen-Lopez, J.M.; Arce, E.; Palomar-Pardavé, M.; Romero-Romo, M. Electrochemical study of passive layer formation on lead-base alloys immersed in 5,31M H_2SO_4 solution. J. Electrochem. Soc., v. 149(12), p. B543-B550, 2002.

[30] Takehara, Z. On the reaction in the lead-acid battery (as the special reviewarticle by the 2005' Gaston Plant'e Medal recipient). Journal of Power Sources, v. 158, p.825-830, 2006.

[31] D'Alkaine, C.V.; Impinnisi, R.P.; Rocha, J.R. **Pasted positive plate of lead**– acid battery General analysis of discharge process. Jornal of Power Sources, v. 116, p. 203, 2003.

[32] D' Alkaine, C.V.; Carubelli, A.; Lopes, MC. The kinetic mechanism of the **PbO₂ discharge of the lead/acid positive plates.** Journal of Power Sources, v. 64, p. 111, 1997.

[33] Palov, D.; Iliev, V.; Papazov, G.; Bashtavelova, E. Formation processes of the lead-acid battery negative plates. J. Electrochem. Soc, v. 121, p. 854-860, 1974.

[34] VISWANATHAN, V. V.; SALKIND, A. J.; KELLEO, J. J.; OCKERMAN, J. B. Effect of state of charge on impedance spectrum of sealed cells. Part II: Lead acid batteries. J. Applied Electrochem., v. 25, p. 729-739, 1995.

[35] Huet, F. A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries. Journal of Power Sources, v. 70, p. 59-69, 1998.

[36] Karden, E. A frequency-domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources. Journal of Power Sources, v. 85, p. 72-78, 2000.

[37] Macdonald, D.D. **Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy.** Electrochemica Acta, v. 51, p. 1376-1388, 2006.

[38] Kardem, E.; Buller, S.; Doncker, R.W. A frequency-domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources. Electrochimica Acta, v. 47, p. 2347-2356, 2002.

[39] Kardem, E.; Buller, S.; Doncker, R.W. A frequency-domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources. Electrochimica Acta, v. 47, p. 2347-2356, 2002.

[40] Keddam, M.; Rakotomavo, C.; Takenouti, H. In: **An Impedance study of the positive plate of lead acid battery: Identification of the electrode polarizations.**The Electrochemical Soc. INC., Pennington, N.J., USA, p. 277-287, 1984.

[41] Fleming, A. N. **The Impedance of a lead acid battery negative plate**. Electrochemical Acta, v. 22, p. 1371-1374, 1977.

[42] D'ALKAINE, C. M.; GARCIA C. M.; BRITO G. A. O.; IMPINNISI P. R.; trabalho publicado <u>http://accessimpedance.iusi.bas.bg/</u>, publicação "on line", (2008).

[43] Willihnganz, E. **Resistence and Polarization in a Storage Battery**. J. Electroch. Soc., v.102, p. 99, 1955.

[44] Orazem, M. E.; Tribollet, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, John Wiley & Sons, N.Y., 2008.

[45] Shi, Yixiang ; Cai, Ningsheng ; Çi, Chen ; Bao, Cheng ; Croiset, Eric ; Qian, Jiqin ; Hu, Qiang ; Wang, Shaorong. **Simulation of electrochemical impedance spectra of solid oxide fuel cells using transient physical models.** Journal of the Electrochemical Society, v. 155(3), p. B270-B280, 2008.

[46] Technical report 31 of Solartron. **Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development.**

[47] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. ??, v. 60, p.309-319, 1938.

[48] Adamson, A. W.; Gast, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. John Wiley & Sons, N.Y., 6a ed., 1997.

[49] Tulio, P.C. Crescimento de filmes passivantes em condições de transientes galvanostáticos. Tese de doutorado - Universidade Federal de São Carlos. 2001
50 Williams, D.E. Structure ans electronic properties of bismuth anodic oxide films – II. Galvanostatic transients. Electrochimica Acta, v. 27, p. 411 – 419, 1982.

[51] Hurlen, T.; Bentzen, H.; Hornkjol, S. **Passive behaviour of niobium.** Electrochimica Acta, v. 32, p. 1613 – 1617, 1987. [52] Hurlen, T.; Hornkjol, S. Anodic growth of passive films on titanium. J. Electrochem. Soc., v. 36, p. 189 – 195, 1987.

[53] Hurlen, T. Anodic growth of passive films on tin. Electrochimica Acta, v. 39, p. 2125 – 2127, 1987.

[54] Kirchheim, R. **The growth kinetics of passive films and the role of defects**. Corrosion Science, v. 29, p. 183 – 190, 1989.

[55] Pavlov, D.; Dimitrov, M.; Rogachev, T.; Bogdanova, L. Influence of paste composition and curing program used for the production of positive plates with PbSn Ca grids on the performance of lead acid batteries. Journal of Power Sources, v. 114, p. 137-159, 2003.

[56] D'Alkaine, C. V.; Mengarda, P.; Impinnisi, P.R. **Discharge mechanisms and electrochemical impedance spectroscopy meansurements of a single negative and positive lead-acid battery plates**. Journal of Power Sources, v.191, p. 28-35, 2009.