

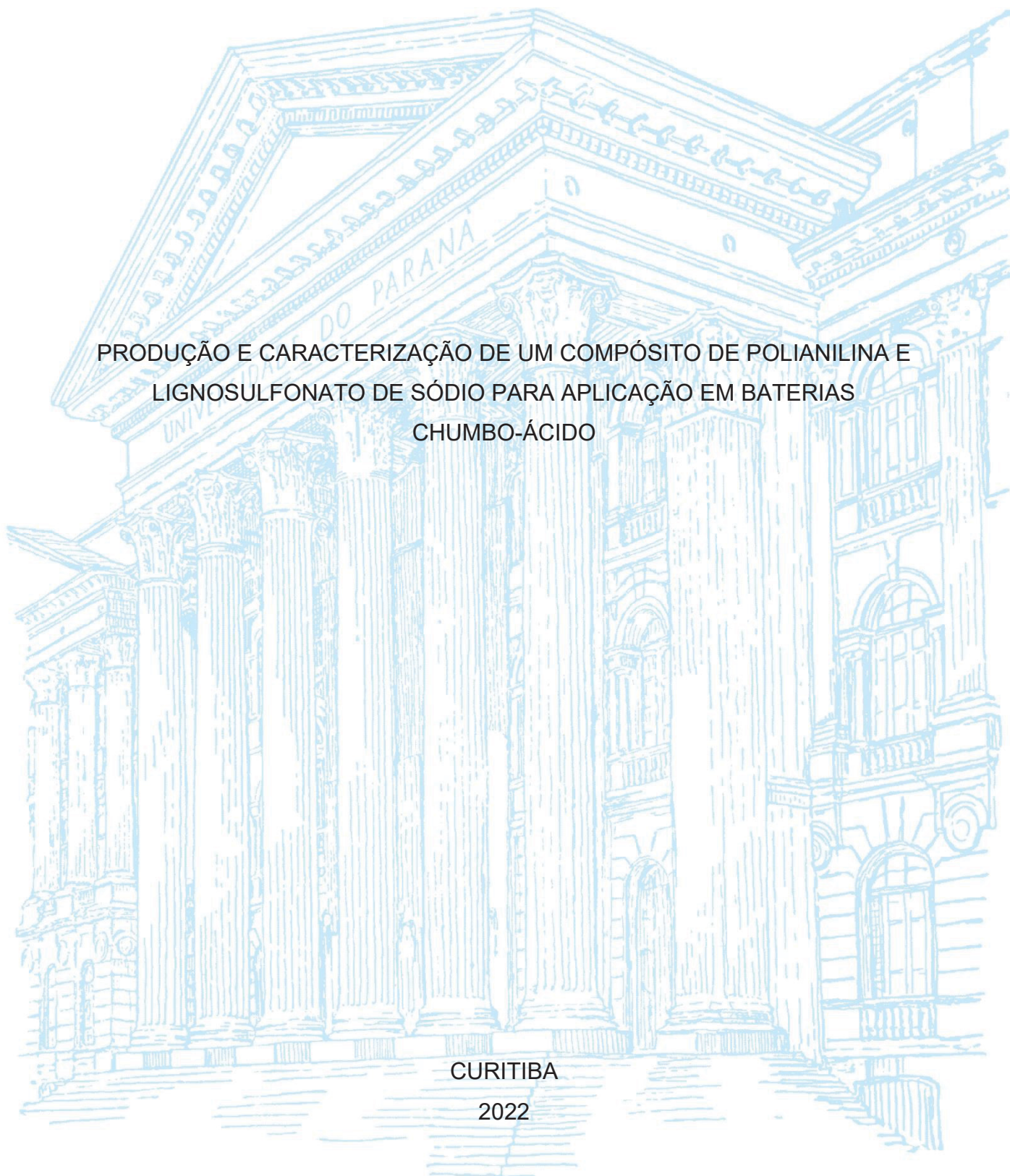
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GUILHERME PANINI

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO DE POLIANILINA E
LIGNOSULFONATO DE SÓDIO PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS
CHUMBO-ÁCIDO

CURITIBA

2022



GUILHERME PANINI

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO DE POLIANILINA
E LIGNOSULFONATO DE SÓDIO PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS
CHUMBO-ÁCIDO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Linha de Pesquisa: Tecnologia de Superfícies, Filmes e Interfaces. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dra. Lucimara Stolz Roman

Co-orientador: Dr. Heverson Renan de Freitas

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Panini, Guilherme.

Produção e caracterização de um compósito de Polianilina e Lignosulfonato de sódio para aplicação em baterias chumbo-ácido. / Guilherme Panini. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman.

Coorientador: Prof. Dr. Heverson Renan de Freitas.

1. Ciências dos materiais. 2. Bateria de ácido e chumbo. 3. Polímeros condutores. 4. Gases. I. Roman, Lucimara Stolz. II. Freitas, Heverson Renan de. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior CRB-9/1797



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **GUILHERME PANINI** intitulada: **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO DE POLIANILINA E LIGNOSULFONATO DE SÓDIO PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**, sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 07 de Julho de 2022.

Assinatura Eletrônica
12/07/2022 16:20:21.0
LUCIMARA STOLZ ROMAN
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
12/07/2022 16:21:52.0
MAIARA DE JESUS BASSI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ -
DEPARTAMENTO DE FÍSICA)

Assinatura Eletrônica
12/07/2022 16:22:06.0
CAROLINA FERREIRA DE MATOS JAURIS
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA)

Assinatura Eletrônica
18/07/2022 14:44:35.0
HEVERSON RENAN DE FREITAS
Coorientador(a) (INSTITUTO SENAI DE INOVAÇÃO EM
ELETROQUÍMICA)

RESUMO

A redução de emissões de gases poluentes tem sido buscada pelas grandes potências do mundo, passando pela diminuição das emissões por veículos com a utilização de sistemas híbridos e totalmente elétricos. Neste contexto a bateria chumbo-ácido se apresentou como uma fonte de armazenamento de energia para esses sistemas, mas para isto é necessário que as baterias alcancem melhores performances para atender ao mercado. Dentre os vários estudos para a busca de um novo aditivo para as placas negativas, que gerem este ganho de desempenho se deixou de lado o estudo dos expansores orgânicos. Esta dissertação tem como objetivo a síntese, caracterização, estudo de performance e comportamento na bateria de um substituto para o lignosulfonato de sódio (LS) que é utilizado nas baterias, um compósito de Polianilina (PANI) e LS. Duas rotas de sínteses foram testadas com diferentes meios reacionais, ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Com o auxílio de técnicas como MEV/EDS, FRX, FTIR e testes eletroquímicos, foi realizada uma caracterização dos materiais e definição de continuidade dos testes. Massa de placas de baterias chumbo-ácido negativas foram preparadas com diferentes proporções de compósito, PANI e LS. Análises das características obtidas na massa e nas placas curadas produzidas mostram que o aditivo não apresentou diferença significativa nas suas características em comparação as amostras convencionais. Os testes de performance indicam um ganho com o fator capacitivo da placa com a utilização do compósito.

Palavras-chaves: Bateria Chumbo-ácido; Polímeros condutores; Expansores orgânicos

ABSTRACT

The reduction of pollutant gas emissions has been sought by the great powers of the world through the reduction of emissions by vehicles with the use of hybrid and fully electric systems. In this context, the lead-acid battery is presented as a source of energy storage for these systems, but for this it is necessary that the batteries reach better performances to meet the market. Among the various studies to search for a new additive for negative plates which generate this performance gain, the study of organic expanders was left out. This dissertation aims at the synthesis, characterization, performance and behavior study in the battery of a substitute for sodium lignosulfonate (LS) used in batteries, a composite of Polyaniline (PANI) and LS. Two synthesis routes were tested with different reaction media, sulfuric acid and hydrochloric acid. With the help of techniques such as SEM/EDS, FRX, FTIR and electrochemical tests, a characterization of the materials was carried out and the continuity of the tests was defined. Mass of negative lead-acid battery plates was prepared with different proportions of composite, PANI and LS. Analysis of the characteristics obtained in the mass and the cured plates produced show that the additive did not present a significant difference in its characteristics compared to conventional samples. The performance tests indicate a gain with the capacitive factor of the board with the use of the composite.

Keywords: Lead-acid battery; Conductive Polymers, Organic Expanders

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PRIMEIRA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO PRODUZIDA POR GASTÓN PLANTÉ	20
FIGURA 2 - BATERIA CHUMBO-ÁCIDO ATUAL	21
FIGURA 3 - PARTÍCULA DE LEADY OXIDE.....	23
FIGURA 4 - MOINHO DE BOLAS	23
FIGURA 5 - MOINHO DE BARTON	24
FIGURA 6 - FUNCIONAMENTO DO LIGNOSULFONATO DE SÓDIO NA BATERIA.....	28
FIGURA 7 - COMPARAÇÃO DE OPERAÇÕES EM HRPSOC.....	29
FIGURA 8 - ESTRUTURA DE POLÍMEROS CONJUGADOS	30
FIGURA 9 - ESTRUTURA DA POLIANILINA.....	31
FIGURA 10 - PROPOSTA DE ESTRUTURA DE COMPÓSITO PANI - LIGNOSULFONATO DE SÓDIO.....	33
FIGURA 11 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO APARATO EXPERIMENTAL PARA DESTILAÇÃO DA ANILINA.....	34
FIGURA 12 - APARATO MONTADO PARA A DESTILAÇÃO DA ANILINA.....	35
FIGURA 13 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO APARATO PARA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO.....	36
FIGURA 14 - MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DOS ADITIVOS.....	36
FIGURA 15 - PRINCÍPIO DA DIFRAÇÃO A LASER.....	43
FIGURA 16 - TINTA PREPARADA PARA PRODUÇÃO DO ELETRODO DE CARBONO	44
FIGURA 17 - ELETRODO DE CARBONO PINTADO	45
FIGURA 18 - CAIXA DE ACRÍLICO PARA TESTES NOS ELETRODOS DE CARBONO	45

FIGURA 19 - CÉLULA DE TESTE DO ELETRODO DE CARBONO PINTADO	46
FIGURA 20 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE APARATO PARA PRODUÇÃO DE MASSA.....	49
FIGURA 21 - APARATO EXPERIMENTAL DE PREPARO DAS MASSAS	49
FIGURA 22 - ANALISADOR DE UMIDADE	51
FIGURA 23 - COPINHO PARA MEDIÇÃO DE DENSIDADE DAS MASSAS...	51
FIGURA 24 - FERRAMENTAS PARA EMPASTE MANUAL.....	52
FIGURA 25 - PLANTA PILOTO DE PRODUÇÃO DE PLACAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO.....	53
FIGURA 26 - ROLO PARA COMPRESSÃO DAS PLACAS APÓS EMPASTE	53
FIGURA 27 - TÚNEL DE SECAGEM DE PLACAS DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO.....	54
FIGURA 28 - ESTUFA DE CURA	55
FIGURA 29 - CALANDRA UTILIZADA PARA A PRODUÇÃO DOS FIOS DE CHUMBO	56
FIGURA 30 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO ELETRODO DE MASSA	57
FIGURA 31 - ELETRODOS PRODUZIDOS PARA AVALIAÇÃO DAS MASSAS	57
FIGURA 32 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO CONJUNTO DE PLACAS TESTADOS.....	60
FIGURA 33 - PENTE PARA SOLDA DAS PLACAS	61
FIGURA 34 - PENTE COM AS PLACAS ALOCADAS PARA SOLDA	61
FIGURA 35 - PENTE COM AS PLACAS ANTES DA SOLDA.....	61
FIGURA 36 - SOLDA DAS PLACAS POSITIVAS E NEGATIVAS	62
FIGURA 37 - PLACAS ALOCADAS NO VASO PARA TESTES	62
FIGURA 38 - FURO PARA COLOCAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO..	68
FIGURA 39 - ELETRODO DE TRABALHO.....	68

FIGURA 40 - CONTRA ELETRODO DE GRADE DE CHUMBO	69
FIGURA 41 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE TESTE ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS DE MASSA	69
FIGURA 42 - SISTEMA DE TESTE ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS DE MASSA.....	70
FIGURA 43 - ANILINA ANTES DA PURIFICAÇÃO	71
FIGURA 44 - ANILINA PURIFICADA.....	72
FIGURA 45 - SOLUÇÃO DE PERSULFATO DE AMÔNIO PARA PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE PANI.....	73
FIGURA 46 - SOLUÇÃO DE PERSULFATO DE AMÔNIO COM LIGNOSULFONATO DE SÓDIO PARA PRODUÇÃO DE LSPANI.....	73
FIGURA 47 - INÍCIO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DA PANI	74
FIGURA 48 - MORFOLOGIA DOS MATERIAIS NA MAGNIFICAÇÃO DE 300X	77
FIGURA 49 - MORFOLOGIA DOS MATERIAIS NA MAGNIFICAÇÃO DE 2000X	78
FIGURA 50 - ESPECTRO DE FTIR DAS AMOSTRAS.....	82
FIGURA 51 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DE DIFERENTES AMOSTRAS NA VELOCIDADE DE 2MV	85
FIGURA 52 - MATERIAIS SEPARADOS PARA O PREPARO DAS MASSAS	89
FIGURA 53 - PREPARO DA MASSA PARA EMPASTE DAS PLACAS	89
FIGURA 54 - DIFRATOGRAMA DE TODAS AS AMOSTRAS PRODUZIDAS	92
FIGURA 55 - DRX PICOS PRINCIPAIS.....	92
FIGURA 56 - MICROGRAFIAS DE MEV DAS PLACAS CURADAS COM MAGNIFICAÇÃO DE 400X	94
FIGURA 57 - MICROGRAFIAS DE MEV DAS PLACAS CURADAS COM MAGNIFICAÇÃO DE 1800X	95
FIGURA 58 - CURVAS DE FORMAÇÃO DOS VASOS DE 2V.....	96

FIGURA 59 - GRÁFICO DE BARRAS DA DIFERENÇA DE CAPACIDADES ENTRE AS AMOSTRAS	98
FIGURA 60 - RETAS PROJETADAS DAS MEDIDA.....	100
FIGURA 61 - CURVAS DE DESCARGA DE ALTA TAXA DE TENSÃO	103
FIGURA 62 - PERFIL DE CARGA DO TESTE DE ACEITAÇÃO DE CARGA - AMOSTRA 0,2LSPANI.....	105
FIGURA 63 - GRÁFICO DE AH CARREGADO POR % DE DESCARGA	107
FIGURA 64 – TESTE DE ALTA TAXA DE DESCARGA APÓS O ENVELHECIMENTO	114
FIGURA 65 - CURVAS DE ACEITAÇÃO DE CARGA DA AMOSTRA 0,2LS APÓS O ENVELHECIMENTO	117
FIGURA 66 - COMPARAÇÃO ENTRE AS DIFERENTES AMOSTRAS EM UM MESMO ESTÁGIO DE CARGA	118
FIGURA 67 - GRÁFICO DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO DAS PLACAS NEGATIVAS.....	119
FIGURA 68 - VOLTAMETRIA CÍCLICA EM DIFERENTES VELOCIDADES - AMOSTRA 0,2LS	121
FIGURA 69 - RETA PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACITÂNCIA - AMOSTRA 0,2LS.....	122

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - REAGENTES UTILIZADOS PARA A REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO.....	37
TABELA 2 - REAGENTES E MODO DE UTILIZAÇÃO NA POLIMERIZAÇÃO PANI-CL	38
TABELA 3 - REAGENTES UTILIZADOS NA POLIMERIZAÇÃO LSPANI-CL .	39
TABELA 4 - REAGENTES UTILIZADOS NA POLIMERIZAÇÃO PANI-S	39
TABELA 5 - REAGENTES UTILIZADOS NA POLIMERIZAÇÃO LSPANI-S....	39
TABELA 6 - PREPARO DA TINTA DOS ELETRODOS	44
TABELA 7 - MASSA NEGATIVA PADRÃO.....	47
TABELA 8 - PROPORÇÃO DE ADITIVOS UTILIZADOS E NOMENCLATURA DAS MASSAS	47
TABELA 9 - PARÂMETROS DE CURA 3BS.....	55
TABELA 10 - CORRENTES MÍNIMAS DE CARGA NO TESTE DE ACEITAÇÃO DE CARGA.....	66
TABELA 11 - CORRENTES UTILIZADAS NO TESTE DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO	67
TABELA 12 - AMOSTRAS PREPARADAS NA POLIMERIZAÇÃO.....	72
TABELA 13 - MASSAS OBTIDAS NAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO (colocar as %)	74
TABELA 14 – AMOSTRAS UTILIZADAS PARA AS CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	75
TABELA 15 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DETERMINADA POR EDS - LS	79
TABELA 16 - QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS POR FRX	80
TABELA 17 - ESTIMATIVA DE % DE LIGNOSULFONATO DE SÓDIO INCORPORADO	81

TABELA 18 - VALORES DE GRANULOMETRIA POR % DA AMOSTRA.....	83
TABELA 19 - VALORES DE OCP ASSUMIDOS PARA OS ELETRODOS PINTADOS.....	84
TABELA 20 - VALORES DE CAPACITÂNCIA PARA OS ELETRODOS PINTADOS.....	85
TABELA 21 - RESULTADO DE GRANULOMETRIA DO LO	88
TABELA 22 - RESULTADOS DE DENSIDADE APARENTES DAS MASSAS PRODUZIDAS.....	90
TABELA 23 - RESULTADOS DE UMIDADE DAS MASSAS PRODUZIDAS ...	90
TABELA 24 - VALORES DE UMIDADE DAS PLACAS ANTES E APÓS O TÚNEL DE SECAGEM	91
TABELA 25 - TESTES DE PERFORMANCE REALIZADOS NOS VASOS DE 2V	97
TABELA 26 - RESULTADOS DE C20 DOS CONJUNTOS DE 2V	98
TABELA 27 - VALORES DOS COEFICIENTES ANGULARES DAS RETAS PROJETADAS DAS MEDIDAS DE C20	99
TABELA 28 - % DE UTILIZAÇÃO DE MATERIAL ATIVO DAS PLACAS PRODUZIDAS.....	101
TABELA 29 - TEMPO DE DESCARGA ATÉ ATINGIR A TENSÃO LIMITE...	102
TABELA 30 - VALORES DE CORRENTES DO TESTE DE ACEITAÇÃO DE CARGA	104
TABELA 31 - RESULTADOS DE AH CARREGADO PARA CADA ESTÁGIO DE CARGA	106
TABELA 32 - RESULTADOS DE AH TOTAL A CADA 40 CICLOS	110
TABELA 33 - VALORES DE CAPACIDADE APÓS O ENVELHECIMENTO .	113
TABELA 34 - TEMPO DE DESCARGA DO TESTE DE ALTA TAXA DE DESCARGA APÓS ENVELHECIMENTO DOS CONJUNTOS	113
TABELA 35 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DE ACEITAÇÃO DE CARGA ANTES E APÓS ENVELHECIMENTO	116

TABELA 36 - MASSA DE PLACAS NEGATIVAS UTILIZADAS NO TESTE DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO	119
TABELA 37 - MASSA DE MATERIAL ATIVO NOS ELETRODOS DE MASSA	121
TABELA 38 - VALORES DE CAPACITÂNCIA DOS ELETRODOS DE MASSA	122

LISTA DE SIGLAS

HRPSoC	-	<i>High Rate Pacial State of Charge</i>
LO	-	<i>Leady Oxide</i>
LS	-	Lignosulfonato de sódio
LSPANI	-	Compósito de PANI e Lignosulfonato de sódio
PA	-	Poliacetileno
PANI	-	Polianilina
PbSO ₄	-	Sulfato de Chumbo
PF	-	polifurano
PPy	-	Polipirrol
PSoc	-	Estado parcial de carga
PTH	-	Politiofeno
PPP	-	Poli (<i>para</i> - fenileno)
PPV	-	Poli (fenilenevinileno)
SLI	-	<i>Starting Lighting Ignition</i>
SoC	-	Estado de carga

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
1.1.	OBJETIVO.....	19
1.2.	OBJETIVOS ESPECIFICOS	19
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1.	A BATERIA CHUMBO-ÁCIDO	20
2.1.1.	Reações de carga e descarga.....	21
2.1.2.	Fabricação e elementos da bateria chumbo-ácido atual	22
2.1.3.	FUNCIONAMENTO DA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO	27
2.2.	POLÍMEROS CONDUTORES.....	29
2.2.1.	Polianilina	31
3.	MATERIAS E MÉTODOS.....	34
3.1.	PREPARAÇÃO DA ANILINA.....	34
3.2.	PRODUÇÃO DA PANI E DO COMPÓSITO LSPANI	35
3.3.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ADITIVOS PANI, LS E LSPANI.....	40
3.3.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV / EDS)	40
3.3.2.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – reflectância total atenuada (FTIR-ATR).....	41
3.3.3.	Fluorescência de Raio-X (FRX).....	42
3.3.4.	Granulometria à Laser	42
3.4.	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO LS, PANI E LSPANI	43
3.4.1.	Preparação do eletrodo de trabalho	43
3.4.2.	Voltametria Cíclica nos eletrodos pintados.....	46
3.5.	PRODUÇÃO DAS MASSAS PARA AS PLACAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO	46
3.6.	CARACTERIZAÇÃO DO <i>LEADY OXIDE</i>	47

3.6.1.	Determinação de Chumbo Livre no óxido.....	48
3.6.2.	Preparo da massa	49
3.6.3.	Determinação de umidade da massa	50
3.6.4.	Densidade aparente da massa.....	51
3.7.	PRODUÇÃO DAS PLACAS PARA BATERIAS	52
3.7.1.	Produção do eletrodo de massa.....	56
3.8.	CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS CURADAS.....	57
3.8.1.	Difração de Raio-X das placas curadas.....	57
3.8.2.	Chumbo livre de placas curadas	59
3.8.3.	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) placas curadas	59
3.9.	MONTAGEM DAS CÉLULAS DE 2V.....	60
3.10.	FORMAÇÃO E TESTES DE PERFORMANCE	62
3.10.1.	Formação dos conjuntos	63
3.10.2.	Teste de performance.....	63
3.10.2.1.	Capacidade real em regime de 20 horas (C20).....	64
3.10.2.2.	Descarga de alta corrente	65
3.10.2.3.	Aceitação de carga	65
3.10.2.4.	Durabilidade	66
3.10.2.5.	Teste de Evolução de Hidrogênio.....	67
3.10.3.	Teste nos eletrodos de massa.....	67
3.10.3.1.	Determinação da capacitância dos eletrodos de massa.....	70
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1.	PURIFICAÇÃO DA ANILINA	71
4.2.	REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	72
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E COMPÓSITOS	75
4.3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / EDS dos materiais	76

4.3.2.	Fluorescência de Raio-X dos materiais	80
4.3.3.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – reflectância total atenuada (FTIR-ATR).....	81
4.3.4.	Granulometria a laser dos materiais	82
4.4.	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS	83
4.4.1.	Voltametria Cíclica.....	84
4.5.	AVALIAÇÃO DA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	86
4.6.	PRODUÇÃO DAS PLACAS DE BATERIA CHUMBO-ÁCIDO	87
4.6.1.	Caracterização do <i>Leady Oxide</i>	87
4.6.2.	Chumbo Livre do <i>Leady Oxide</i>	87
4.6.3.	Granulometria a Laser do <i>Leady Oxide</i>	87
4.7.	PREPARO DA MASSA DE MATERIAL ATIVO	88
4.8.	CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS CURADAS	91
4.8.1.	Difração de Raio-X das placas curadas.....	91
4.8.2.	MEV das placas curadas	93
4.9.	TESTES DE PERFORMANCE.....	96
4.9.1.	Formação dos conjuntos de 2V	96
4.9.2.	Teste de performance dos conjuntos de 2V	97
4.9.2.1.	Capacidade em regime de 20 horas.....	98
4.9.2.2.	Teste de alta taxa de descarga	101
4.9.2.3.	Aceitação de carga	104
4.9.2.4.	Durabilidade	108
4.9.3.	Teste nos eletrodos de massa.....	120
4.9.3.1.	Voltametria cíclica nos eletrodos de massa.....	120
4.10.	AVALIAÇÃO TESTE COM OS MATERIAIS NA MASSA.....	123
5.	CONCLUSÃO	124

6.	TRABALHOS FUTUROS.....	125
7.	REFERÊNCIAS	126
8.	ANEXOS.....	130

1. INTRODUÇÃO

As baterias chumbo-ácido possuem mais de 150 anos de existência, e são hoje a principal fonte de armazenamento de energia utilizada no planeta (KARDEN, 2017).

Um dos principais mercados que esta bateria atende é o automotivo, e com o surgimento de novas tecnologias e conseqüentemente maior uso da bateria nas funções do veículo, a bateria chumbo-ácido precisou melhorar o seu desempenho.

Soma-se a isso a maior preocupação com as emissões de gases poluentes oriundos dos veículos à combustão que com as baterias chumbo-ácido atendendo as demandas para o setor cria uma boa perspectiva de demanda do produto.

Os países vêm implementando normas que exigem a diminuição das emissões dos veículos, e isto só é possível com a implementação de sistemas híbridos de funcionamento, onde a bateria do veículo é utilizada também para movimentar o carro, e não somente para a ignição do motor de arranque como nos veículos à combustão convencionais.

Estudos apresentados por Karden (2017), no livro *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*, mostram projeções que apontam que até 2025, aproximadamente 60 % dos carros comercializados nos mercados europeu, norte-americano e chinês, terão tecnologia micro híbrida embarcada em seus veículos.

Ao ser utilizada em veículo micro-híbridos e “*Start-Stop*” a bateria é submetida a altas taxas de carga e descarga. O sistema também exige uma operação em estágio parcial de carga. Combinando estas duas condições temos o “*High Rate Pacial State of Charge*” chamado de HRPSoC. (KURZWIEL; GARCHE, 2017). Quando a bateria opera nesta condição de ciclagem, há uma quantidade grande de cristais de sulfato de chumbo ($PbSO_4$) na placa. Os cristais de $PbSO_4$ pequenos se recombinaem e formam cristais maiores e menos solúveis, formando uma camada de $PbSO_4$ irreversível na superfície da placa negativa, sendo uma barreira para as reações de carga e descarga, ocasionando sua morte prematura. Este fenômeno é chamado de sulfatação. (HAO *et al.*, 2017).

Para evitar a sulfatação e melhorar a operação da bateria, aditivos são incrementados na massa ativa negativa da bateria. Esta adição tem como objetivo uma melhora significativa no desempenho da bateria, atendendo aos requisitos exigidos para veículos micro híbridos. (HAO *et al.*, 2017).

Inúmeros estudos foram publicados nos últimos anos na busca de aditivos que melhorem a operação da placa negativa nestas condições apresentadas. O foco principal tem sido na obtenção de novos carbonos, mas os estudos com o lignossulfonatos não avançaram na mesma proporção. Os últimos estudos publicados com investigação de diferentes tipos de expansores orgânicos são dos anos 2000.

Com o crescimento das pesquisas utilizando polímeros condutores em fontes de armazenamento de energia, o uso destes componentes em baterias chumbo-ácido se tornou uma alternativa interessante para a melhora do desempenho. Entre os polímeros condutores a PANI se apresenta como um candidato viável para aplicação industrial, pois seu método de produção é relativamente simples e de fácil escalonamento.

A melhora de desempenho para as aplicações em veículos micro-híbridos passa por uma aceitação de carga maior e um aumento da vida útil da bateria em comparação à SLI. (LACH *et al.*, 2019).

Outras tecnologias de baterias têm encontrado terreno na aplicação em veículos devido a sua densidade maior de carga. Entretanto, a taxa de reciclagem das baterias chumbo-ácido é praticamente 100%, tornando-se um fator favorável para a sua sustentabilidade e longevidade (MAY *et al.*, 2018).

Tendo em vista todo o potencial de inovação e o tamanho do mercado de baterias chumbo-ácido, o trabalho em questão tem como objetivo avaliar a produção e desempenho na aplicação de um novo aditivo a partir da polimerização de polianilina com lignosulfonato de sódio, que propicie uma melhora na performance elétrica da bateria chumbo-ácido.

1.1. OBJETIVO

Esta dissertação tem como objetivo principal verificar a influência de um novo aditivo de Polianilina e lignosulfonato de sódio (LSPANI), para substituição do lignosulfonato de sódio utilizado no eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido, otimizando a proporção de aditivo, avaliando o desempenho elétrico das placas produzidas quando submetidas a HRPSoC.

1.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

Como objetivos específicos desta dissertação estão a determinação da melhor condição de produção de LSPANI, assim com a comparação das propriedades, físico-químicas e eletroquímica entre os materiais LS e PANI, além de verificar o rendimento de produção dos compósitos e de polianilina. Avaliação da influência dos materiais no envelhecimento das placas, verificando a influência dos aditivos testados em cada análise.

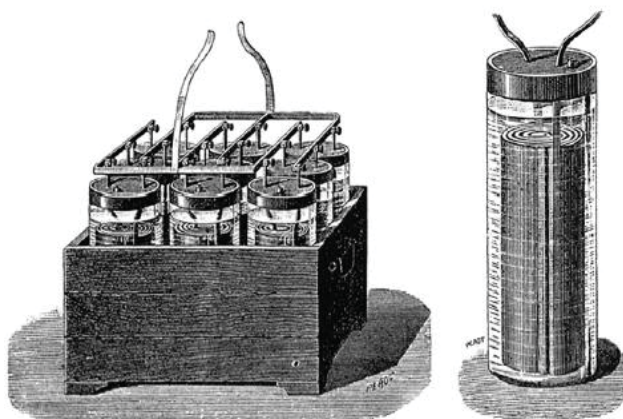
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.A BATERIA CHUMBO-ÁCIDO

A primeira bateria chumbo-ácido foi desenvolvida pelo físico Raymond Gaston Planté em 1859, ela era composta por lâminas de chumbo enroladas e imersas em uma solução de ácido sulfúrico. Desde a primeira bateria montada por Planté, até os dias atuais, muitas modificações estruturarias e de desempenho ocorreram (JUNG *et al.*, 2016).

Na FIGURA 1 está apresentado o primeiro modelo montado por Gaston Planté.

FIGURA 1 - PRIMEIRA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO PRODUZIDA POR GASTÓN PLANTÉ



FONTE: PAVLOV, 2017

Com o passar dos anos a bateria se modificou bastante, hoje ela pode ser dividida em 3 componentes principais, a caixa, o eletrólito, os separadores e as placas.

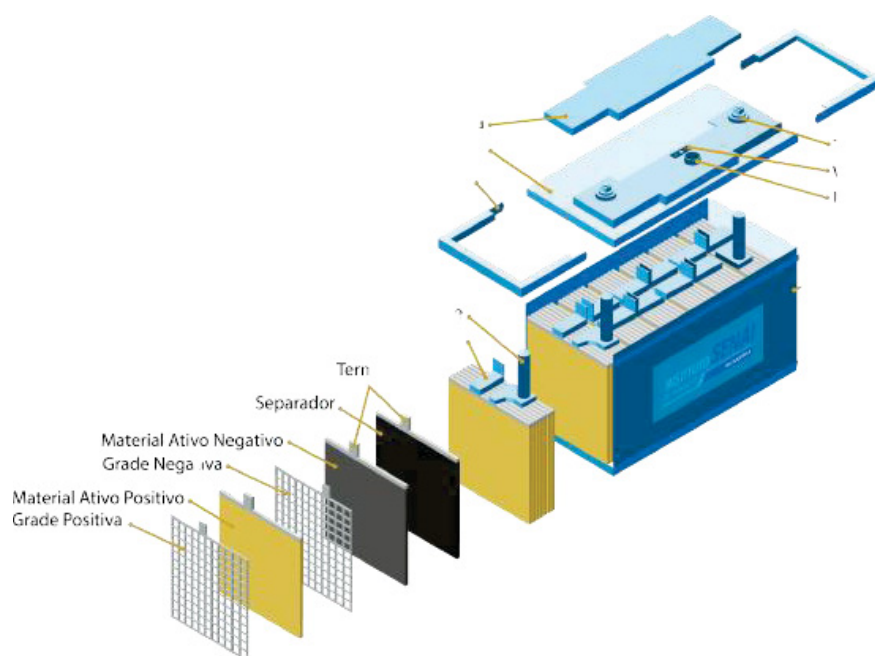
As caixas são produzidas de polipropileno, possuem uma tampa que faz a selagem da bateria no final, que também é de polipropileno, está selagem é realizada com a fusão da tampa na caixa. (JUNG *et al.*, 2016).

O eletrólito é ácido sulfúrico, são utilizadas soluções em diferentes concentrações, dependendo da aplicação. Para bateria de arranque, utilizada para a ignição dos motores a combustão a solução utilizada é de 4,95M que representa uma densidade da solução de 1,28 kg/L, já para baterias de

estacionárias a solução é de densidade de 1,30 kg/L, enquanto para baterias de aviação a densidade utilizada é de 1,32 kg/L. Esta densidade é determinada no dimensionamento da bateria, para que não haja falta de íons sulfatos para a reação de descarga. (PAVLOV, 2017).

As placas possuem duas variações, podem ser positivas e negativas, tendo algumas diferenças entre elas, com relação a formulação e aditivos utilizados. A placa é constituída por dois principais elementos, o coletor de corrente e o material ativo. Na FIGURA 2 está apresentada como é a montagem de uma bateria chumbo-ácido atual.

FIGURA 2 - BATERIA CHUMBO-ÁCIDO ATUAL



FONTE: POTKER, A. (2020)

2.1.1. Reações de carga e descarga

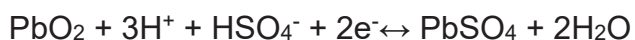
A bateria chumbo-ácido é constituída por dois eletrodos imersos em uma solução de ácido sulfúrico, sendo que no estágio carregado o eletrodo negativo é de Pb^0 , e o positivo é de PbO_2 , ambos os eletrodos quando descarregados são

convertidos para PbSO₄ (RAND; MOSELEY, 2017). A seguir são apresentadas as reações nos eletrodos que constituem a bateria.

Reação do eletrodo negativo



Reação do eletrodo positivo



2.1.2. Fabricação e elementos da bateria chumbo-ácido atual

Para se fabricar uma bateria chumbo-ácido são necessários vários processos, desde a obtenção do chumbo metálico puro, até a formação dos eletrodos da bateria.

O processo inicial é a preparação do chumbo metálico, a maior parte do chumbo utilizado na montagem de novas baterias é proveniente da reciclagem de baterias usadas, estas baterias são moídas, havendo a separação de 3 componentes básicos, os elementos com chumbo, o ácido e o plástico das caixas. O ácido é neutralizado para descarte ou purificado para utilização novamente nas baterias, o plástico é direcionado para reciclagem, e os componentes de chumbo vão para o refino de chumbo.

Estes resíduos de chumbo são compostos por pedaços de chumbo metálicos proveniente das grades, travessas e placa negativa, PbO₂ da placa positiva, PbSO₄ do produto de descarga, estes componentes são direcionados para um forno com uma chama redutora, que faz com que todos os elementos sejam reduzidos a chumbo metálico. O chumbo produzido passa então por processos de purificação para retirada de impurezas, atingindo um elevado grau de pureza. Nesta etapa uma parte do chumbo é direcionado para a produção de *Leady Oxide* (LO), que é uma mistura de PbO e Pb⁰, já a outra parte é destinada a preparação de ligas para a utilização na fundição de grade.

O *Leady Oxide* é o principal componente da massa da bateria, que é adicionada à grade de liga de chumbo (coletor de corrente). O LO é uma partícula de óxido de chumbo com chumbo metálico na proporção que varia de 25 a 35%

de chumbo metálico. Na FIGURA 3 esta apresentada uma partícula de LO em uma magnificação de o 2.000 vezes, sendo a parte mais clara do meio da figura chumbo metálico e a porção mais escura é o óxido de chumbo.

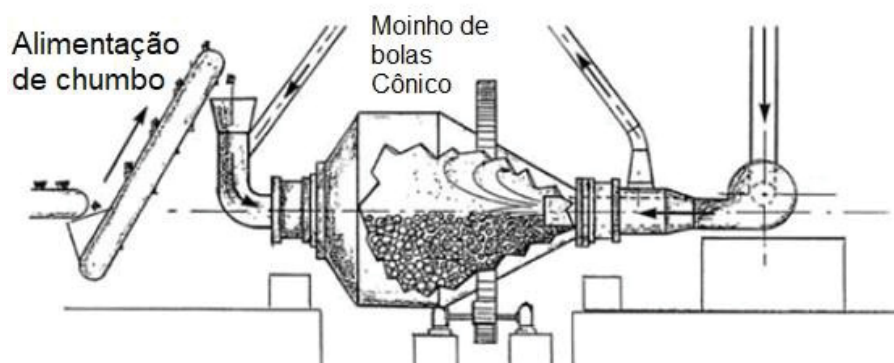
FIGURA 3 - PARTÍCULA DE LEADY OXIDE



FONTE: PAVLOV, 2017

Um dos principais métodos para a produção de *Leady Oxide* é com o moinho de bolas, que através do atrito e diminuição do tamanho de partícula ocorre a oxidação do chumbo puro adicionado na forma de *pellets*. Na FIGURA 4 está apresentado o desenho dos moinhos de bolas utilizados na indústria.

FIGURA 4 - MOINHO DE BOLAS

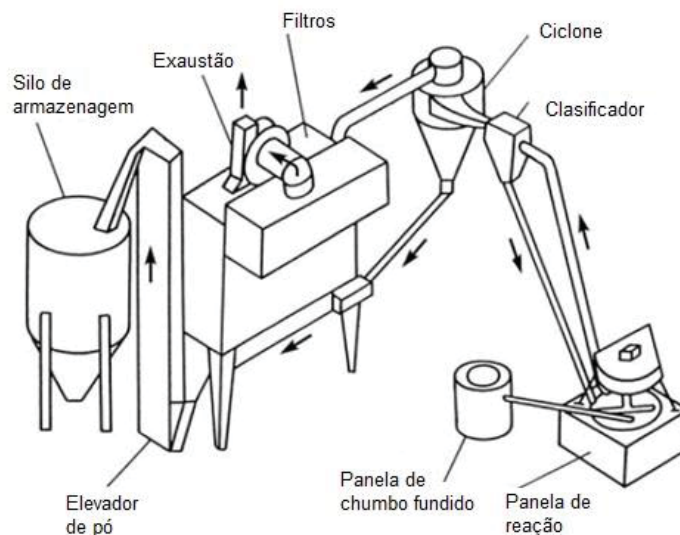


FONTE: Adaptado de PAVLOV (2017)

No moinho de bolas se obtém um LO que é composto por partículas com PbO tetragonal na superfície e por chumbo puro no interior. Segundo Pavlov, D. (2017) para que o LO esteja em condições boas de uso é necessário que a quantidade de chumbo metálico seja entre 20 e 35 %.

Outro método de produzir o LO é através do moinho de Barton, onde o chumbo fundido é bombeado até uma panela que trabalha com alta rotação, este chumbo é pulverizado na panela a 470 °C e é oxidado pelo O₂ e umidade do ar. Na FIGURA 5 está apresentado o desenho de um moinho de Barton (PAVLOV, 2017).

FIGURA 5 - MOINHO DE BARTON



FONTE: Adaptado de PAVLOV (2017)

No moinho Barton cerca de 70 a 80 % do chumbo é oxidado, desta fração oxidada cerca de 15 % se organizam na forma de PbO ortorrômbico, devido à alta temperatura da reação de oxidação. O PbO ortorrômbico é menos reativo que o PbO organizado em uma estrutura tetragonal, pois sua geometria não favorece as reações de oxidação e redução. (PAVLOV, 2017).

Placas positivas e negativas possuem diferentes composições. A massa da placa positiva é composta por LO, água, ácido sulfúrico e fibra de vidro, já na placa negativa alguns aditivos a mais são adicionados para melhoria de

desempenho como negro de fumo, sulfato de bário e lignosulfonato de sódio (JUNG, 2011).

O lignosulfonato de sódio é um material que é originário da indústria de papel e celulose e é um dos expansores utilizados na bateria chumbo-ácido. Segundo Pavlov (2017) o lignosulfonato de sódio age favoravelmente para a não passivação da placa negativa, retardando a formação de uma camada compacta de $PbSO_4$. Em contrapartida a etapa de carga da bateria é prejudicada.

Para o preparo da massa, inicialmente todos os materiais sólidos são misturados, sendo adicionada em seguida a água. Após a mistura se tornar uma pasta e estar bem homogênea, é iniciada a adição de ácido. Nesta etapa ocorre a reação de formação dos cristais de sulfatos básicos. Quando o ácido entra em contato com o PbO reage e forma estruturas conhecidas como sulfatos básicos de chumbo.

Existe três tipos de sulfatos básicos estáveis, o 1BS ($PbO.PbSO_4$), 3BS ($3PbO.PbSO_4.H_2O$) e o 4BS ($4PbO.PbSO_4$).

O sulfato básico que será formado está relacionado as condições de preparo da massa. O sulfato básico que normalmente está presente na formulação das placas atuais de baterias é o 3BS, esta fase é a que possui melhor desempenho de capacidade para a bateria, ele é obtido em uma faixa de pH de 9,6 a 14,4, e a uma temperatura inferior a $60\text{ }^\circ\text{C}$, outro fator para a sua obtenção é a quantidade de ácido sulfúrico em relação ao LO, que deve ser inferior a 8 % em massa (PAVLOV, 2017).

O 1BS é obtido quando a quantidade de $PbSO_4$ disponível para a formação dos cristais é grande, esta condição é alcançada quando o pH da mistura está em 8,4 a 9,6, e a relação de ácido sulfúrico e LO é superior a 8 % e crescente até 12 % conforme apresentado por Pavlov (2017). O 1BS possui um formato acicular, e acaba por reduzir a resistência mecânica do material ativo.

A formação dos cristais de 4BS na pasta é possível através de duas formas, uma é na masseira, na etapa de produção da massa, que será discutida neste parágrafo, e outra na etapa de cura, que será exposta posteriormente. A obtenção do 4BS ocorre na masseira de forma efetiva a temperaturas superiores a $80\text{ }^\circ\text{C}$, e % em massa de H_2SO_4 inferior a 8% (em relação ao LO). A formação ocorre em duas etapas, primeiramente o 3BS é formado, em seguida o 3BS

reage com outra molécula de PbO formando o 4BS. Os cristais de 4BS são maiores fornecendo assim uma maior durabilidade para as placas com esta fase. Entretanto, na placa negativa esta fase não é observada nas condições de preparo descritas acima, pois o lignosulfonato de sódio inibe a formação do 4BS (PAVLOV, 2017).

Após preparo da massa, é realizado o empaste na grade de chumbo, e direcionada para a etapa de cura.

A cura é dividida em duas etapas, primeiramente uma etapa úmida, com uma atmosfera com 100% de umidade, seguida por uma etapa seca, com umidade abaixo de 30%. Na etapa úmida dois fenômenos fundamentais ocorrem, um deles é a formação da camada de corrosão entre a massa e a grade, gerando aderência e contato elétrico. Outro é a oxidação do Chumbo livre presente no LO. Nesta etapa é possível realizar também a conversão dos cristais de 3BS para 4BS. Para isso é necessário que a umidade esteja próxima de 100 % e a uma temperatura acima de 80 °C, para que os cristais não se recombinaem em cristais grandes de 4BS, o que traria uma perda de capacidade para a bateria. Pequenas partículas de 4BS, chamadas de sementes, são adicionadas no preparo da massa. Estas partículas servirão de ponto de nucleação para a conversão do 4BS. Na etapa seca é formado o esqueleto da placa, com a retirada da umidade ocorre a precipitação do material ainda solúvel nos pescoços já formados, aumentando a resistência do material precursor, formando as ligações para a condução da energia pelo material ativo da placa (PAVLOV, 2017).

Após a cura é realizada a montagem e formação das baterias. Na montagem a quantidade de placas utilizadas irá fornecer a capacidade da bateria, quanto mais placas em paralelo, maior a capacidade. Já na etapa de formação as placas são imersas em ácido sulfúrico. É fornecida uma corrente, com a passagem desta corrente os cristais de sulfatos básicos e PbO que estão nas placas são reduzidos a Pb^0 na placa negativa e oxidados a PbO_2 na placa positiva.

2.1.3. FUNCIONAMENTO DA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO

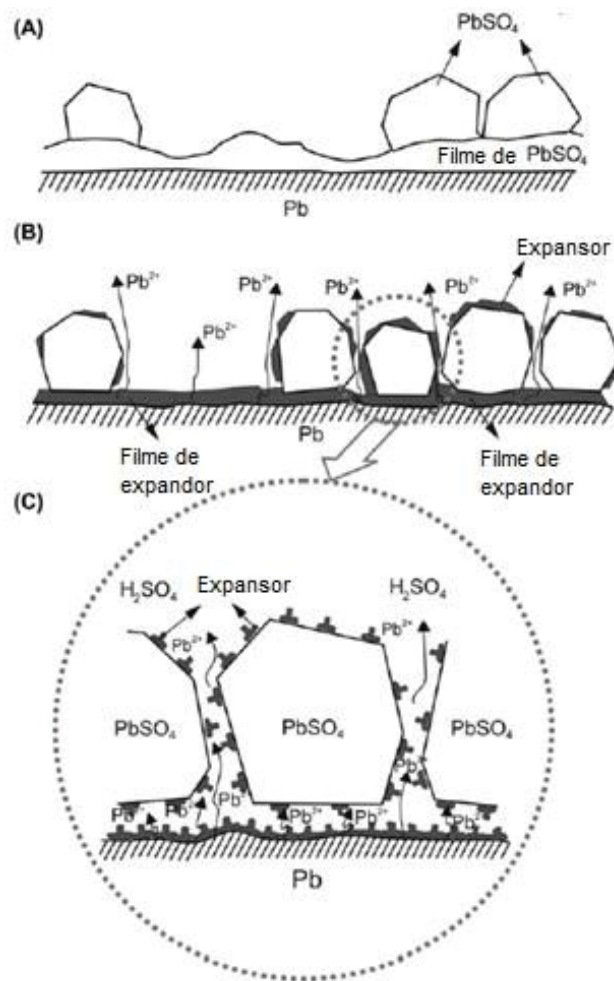
As baterias possuem diversas aplicações entre elas a *Starting Lighting Ignition* (SLI), que são as baterias utilizadas para acionar o motor de arranque do carro e as demais funções eletrônicas, operam em um estágio de carga que varia de 90 à 85 %. Com o advento dos veículos micro-híbridos e sistemas de operação como o *Start-Stop*, a bateria foi forçada a trabalhar em estado parcial de carga (PSoC), operando entre 50 e 70 % de SoC. Com isso o modo de falha da bateria mudou, passou de problemas na placa positiva, como corrosão da grade e desprendimento de massa ativa, para problemas na placa negativa, com o fenômeno de sulfatação. (MOSELEY, 2004)

Quando a bateria é operada em estados de carga parciais, os sulfatos presentes nos eletrodos negativos formam uma camada que impede que as reações de carga e descarga ocorram. Esta camada é formada por cristais grandes que na etapa de carga não são carregados a Pb^0 , permanecendo como material ativo descarregado. Com o aumento do tamanho e da quantidade de cristais de sulfatos é formada uma barreira no eletrodo negativo que impede que as reações ocorram, este fenômeno é denominado sulfatação (LACH *et al.*, 2019).

A bateria chumbo-ácido sofreu várias alterações em sua forma de montagem. As últimas foram a inclusão de aditivos nas placas negativas para melhoria de desempenho, entre estes aditivos estão os expansores orgânicos, como o lignosulfonato de sódio, e os carbonos.

Pavlov (2017) traz uma análise do efeito da adição de lignosulfonatos de sódio na sulfatação das placas, segundo o autor esta adição faz com que ocorra um efeito retardante da passivação dos eletrodos, isto ocorre devido à estrutura da molécula, trazendo também uma rugosidade para o material ativo. Na FIGURA 6 está apresentado um esquema que explica o funcionamento de uma placa sem e com lignosulfonato de sódio.

FIGURA 6 - FUNCIONAMENTO DO LIGNOSULFONATO DE SÓDIO NA BATERIA

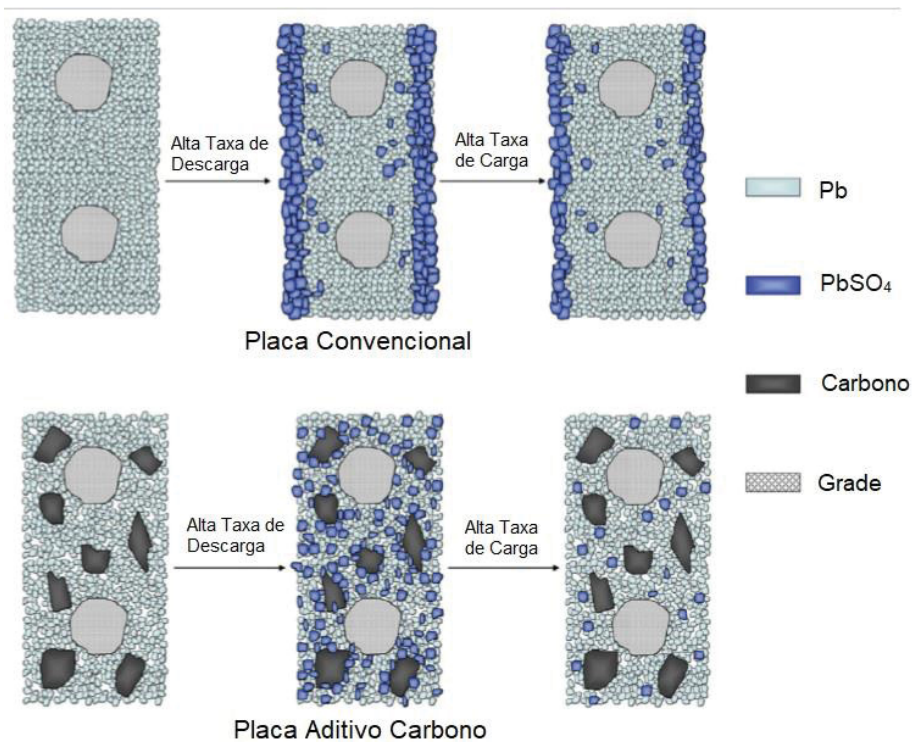


FONTE: Adaptado de PAVLOV (2017).

O lignosulfonato de sódio age como uma camada protetora, evitando que os cristais de $PbSO_4$ se recristalizem em cristais maiores e formem uma camada contínua de passivação.

Xiang *et. al.*, (2013) propõem um funcionamento de como ocorre a sulfatação em uma placa convencional e como a adição de carbono pode ajudar para que isso não ocorra, como podemos ver na FIGURA 7.

FIGURA 7 - COMPARAÇÃO DE OPERAÇÕES EM HRPSOC



FONTE: Adaptado de Xiang *et al.*, (2013).

Como a operação de HRPSoC ocorre com altas taxas de carga e descarga, as reações ocorrem superficialmente na placa convencional. Realizando a adição de carbono a reação ocorre em uma área maior da placa, isto se deve pelo fato de o carbono aumentar a área superficial do eletrodo e facilitar a entrada de ácido no interior da placa.

As principais pesquisas atualmente na área de baterias chumbo-ácido estão relacionadas a obtenção de aditivos que possam melhorar o desempenho do eletrodo negativo em condições de HRPSoC (LABAT'2021, 2021).

2.2. POLÍMEROS CONDUTORES

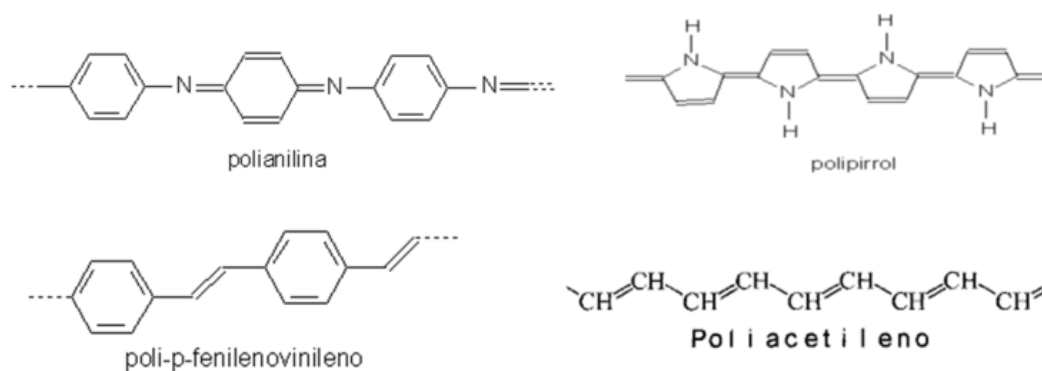
Até pouco tempo atrás acreditava-se que polímeros eram materiais isolantes, isto até a descoberta de que alguns polímeros se tornam condutores quando produzidos em condições específicas (por exemplo em meios ácidos). Dentro desta classe de polímeros condutores estão poliacetileno (PA), polianilina (PANI), polipirrol (PPy), politiofeno (PTH), poli (*para*-fenileno) (PPP), poli

(fenilenevinileno) (PPV) e polifurano (PF). No ano de 2000, Alan G. MacDiarmid e Alan J. Heeger foram premiados com o prêmio Nobel, com um trabalho com polímeros condutores, desenvolvendo um poliacetileno dopado com bromo, com alta condutividade.

Todos os polímeros condutores possuem uma característica em comum, ligação π , ou um par de elétrons livres, que possibilitam o transporte de elétrons por sua cadeia. Outro ponto que é avaliado na seleção de um polímero condutor, é a facilidade deles em serem reduzidos e oxidados, isso possibilita que a escolha de polímeros que possuam insaturações conjugadas, com a alternância de ligações simples (σ) e duplas (σ e π). Os elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. (MATTOSO L. H. C., 2006)

Alguns exemplos de estruturas de polímeros conjugados estão apresentados na FIGURA 8.

FIGURA 8 - ESTRUTURA DE POLÍMEROS CONJUGADOS



FONTE: MATTOSO L. H. C., (2006)

Dentre todos os polímeros citados anteriormente, a PANI é a que apresenta um custo menor e uma facilidade maior para a sua produção (K e ROUT, 2021).

por contra-íon, polimerização em emulsão, emulsão de inversão processo, método de mistura de polimerização por dispersão, mistura de solução, mistura a seco, polimerização interfacial, processamento por fusão e método de fluxo (CHAUHAN e MOZAFARI, 2019).

Além da PANI pura, trabalhos com a obtenção de compósitos de PANI também vem sendo publicados. Mostafaei A. e Zolriasatein A. (2012) Desenvolveram um compósito PANI/ZnO para utilização em tintas comerciais através do método oxidativo químico, já Deshpande, N.G. *et. Al* (2009) produziram um compósito de PANI e SnO₂ intercalados para aplicação em sensores de gás amônia. Gou, H. *et. al* (2015) sintetizou e caracterizou as propriedades elétrica de um compósito de Celulose/Ag/PANI, fabricando-o pelo método ultrassônico.

Somente nos três artigos mencionado acima é possível observar compósitos diferentes, com aplicações diferentes e métodos de produção diferentes.

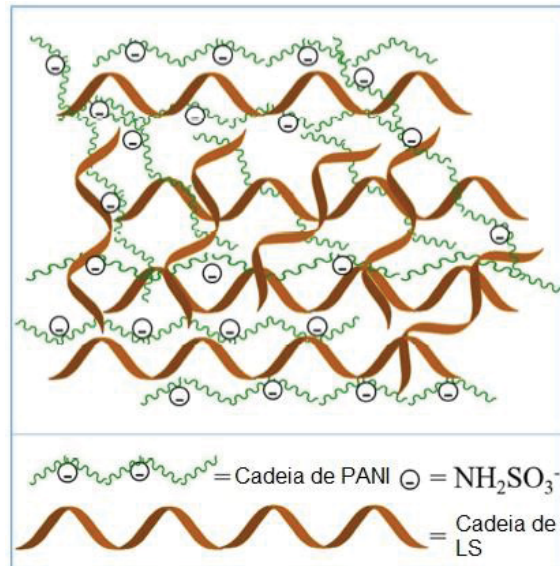
Mais especificamente na utilização da PANI em baterias chumbo-ácido Chengwei Chen *et al.* (2020) propôs um compósito de PANI e lignosulfonato de sódio como um substituto para o lignosulfonato puro utilizado nas placas negativas, a produção desse compósito foi realizada por uma rota química, em meio de ácido clorídrico e utilizado permanganato de amônio como agente oxidante. Nos resultados obtidos com essa substituição foi verificado um ganho significativo de desempenho da bateria, como um aumento da capacidade e da durabilidade.

Outros autores também realizaram a produção de compósitos de PANI e lignosulfonato de sódio para outras aplicações, Shao *et. al* (2009) produziu um compósito de PANI e lignosulfonato de sódio utilizando ácido sulfúrico como meio reacional, o objetivo dele era verificar a influência do lignosulfonato de sódio na condutividade do compósito, chegando a uma melhor condição de 11,4% em massa de lignosulfonato de sódio para o precursor de Anilina.

Os dois autores apresentam dados em comum, que com a adição de lignosulfonato de sódio o tamanho das partículas polimerizadas é menor, além de os dois autores sustentarem a hipótese que a molécula de lignosulfonato de

sódio fica presa no meio da cadeia de PANI que foi polimerizada, conforme FIGURA 10.

FIGURA 10 - PROPOSTA DE ESTRUTURA DE COMPÓSITO PANI - LIGNOSULFONATO DE SÓDIO



FONTE: Adaptado de CHENGWEI *et al.* (2020)

Lü *et. al* (2010) também realizou a polimerização da PANI na presença de lignosulfonato de sódio, da mesma forma foi verificada a diminuição do tamanho das partículas, mas o autor propõe que na etapa de lavagem da PANI, todo o lignosulfonato de sódio é retirado do polímero, devido a sua solubilidade em água.

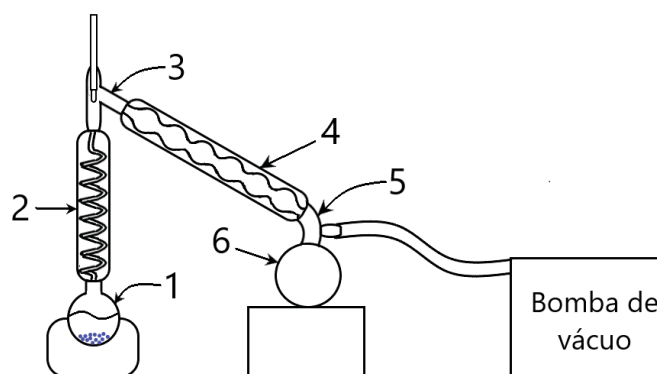
3. MATERIAS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento dessa dissertação com o objetivo de facilitar o entendimento e permitir a reprodução dos experimentos.

3.1. PREPARAÇÃO DA ANILINA

A Anilina é o precursor para a produção do polímero condutor chamado de Polianilina, mas para que a reação ocorra de forma eficiente a anilina precisa passar por processos de destilação à vácuo, assim obtendo a anilina pura, sem contaminantes oriundos da sua degradação. Na FIGURA 11 está apresentado o esquema da montagem do aparato utilizado para realizar a destilação da anilina, e na FIGURA 12 o aparato que foi utilizado para a destilação.

FIGURA 11 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO APARATO EXPERIMENTAL PARA DESTILAÇÃO DA ANILINA



FONTE: O Autor (2022)

FIGURA 12 - APARATO MONTADO PARA A DESTILAÇÃO DA ANILINA



FONTE: O autor (2022).

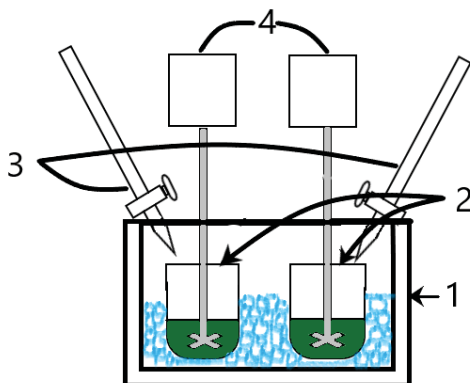
Na FIGURA 11 está apresentado o desenho esquemático do aparato de teste para a produção da PANI, o aparato funciona da seguinte forma, no Balão, identificado com o número 1, é adicionada a anilina junto a pérolas de vidro, que é aquecida, seu vapor passa pela coluna de destilação, número 2, esta coluna não foi utilizado fluido para resfriamento, mantendo ela a temperatura ambiente. No topo desta coluna, uma conexão, identificado com o número 3, é conectada com outra coluna de destilação, número 4, direcionando o vapor gerado para a coluna onde ocorre a condensação da anilina. Nesta coluna foi circulado água gelada com o auxílio de uma bomba de aquário. No topo da conexão 3 um termômetro foi acoplado para determinação da temperatura do vapor gerado, que foi de 110 °C. A coluna 4 é conectada na conexão 5, que possui duas finalidades: uma é direcionar o condensado de anilina para captação no balão 6, e outra é realizar o vácuo em todo o sistema, que com o auxílio de uma bomba de vácuo ficou com uma pressão de -20 inHg. Na FIGURA 12 está apresentado o aparato experimento montado.

A anilina passou por 3 processos de destilação a vácuo, saindo de uma cor marrom escuro, chegando a um líquido incolor, este último foi utilizado para a produção da PANI.

3.2. PRODUÇÃO DA PANI E DO COMPÓSITO LSPANI

Para a realização da produção da PANI e do LSPANI foi elaborado um aparato experimental esquematizado na FIGURA 13, e montado conforme FIGURA 14.

FIGURA 13 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO APARATO PARA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO



FONTE: O Autor (2022)

FIGURA 14 - MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DOS ADITIVOS



FONTE: O Autor (2022)

A montagem do aparato experimental foi realizada conforme apresentado na FIGURA 13. Sendo o Item 1 uma caixa de isopor, utilizada para

condicionar os itens 2, béqueres de 600 mL, em um banho de gelo, fazendo com que a reação de polimerização ocorresse a uma temperatura próxima de 0 °C, nos béqueres a reação de polimerização ocorre, com a adição de um dos reagentes ocorrendo com o auxílio de uma bureta, Item 3, que proporciona uma adição lenta e controlada dos reagentes. Por fim, toda a reação ocorre sobre constante agitação, com uma haste com hélice na ponta acoplada a um motor de rotação (item 4).

A reação de polimerização da PANI e da LSPANI proposta por Chengwei Chen *et al.* (2020) foi utilizada. Na TABELA 1 são apresentados os reagentes utilizados e a marca.

TABELA 1 - REAGENTES UTILIZADOS PARA A REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Reagentes	Marca
Ácido Sulfúrico P. A	Alphatec
Ácido Clorídrico 37% P.A.	Alphatec
Anilina P.A.	Neon
Persulfato de amônio P.A.	Alphatec
Lignosulfonato de sódio	Bouregard

FONTE: O Autor (2022)

A reação de polimerização foi realizada da seguinte forma, preparou 100 mL de uma solução de 1,0 mol/L de Ácido Clorídrico, dividiu esta solução em dois montantes de 50 mL, no qual um deles adicionou 1,82 mL de Anilina previamente destilada, e nos outros 50 mL dissolveu 4,56g de persulfato de amônio, os dois recipientes foram mantidos por 30 minutos em um banho de gelo antes de iniciar a reação de polimerização. Em seguida a solução de persulfato de amônio foi adicionada na solução de que continha a Anilina, e agitada em banho de gelo por um período de 24 horas.

Para a produção do compósito de PANI e lignosulfonato de sódio, Chengwei Chen *et al.* (2020) utilizou o mesmo procedimento e soluções, sendo que na solução onde a anilina foi adicionada, também foi adicionado uma quantidade de lignosulfonato, Chengwei Chen estudou 3 diferentes proporções de lignosulfonato de sódio na polimerização, 2:1, 1:1 e 1:2 na relação em massa de Anilina:Lignosulfonato de sódio, Ani:LS, como a densidade da anilina é de

1,04 g/cm³, os valores de massa de lignosulfonato de sódio utilizado pelos pesquisadores foram, 0,92g, 1,86g, 3,64g, respectivamente.

Após todo o estudo realizado Chengwei Chen *et al.* (2020) chegaram à conclusão de que a formulação 2:1 de Ani:LS foi a que proporcionou melhores resultados, tendo isso como base o presente estudo partirá desta formulação.

Para esta dissertação um escalonamento da reação foi realizado, com um aumento de 5 vezes em relação ao volume, além de uma comparação entre a rota apresentada, utilizando como meio ácido o ácido clorídrico, e a polimerização utilizando como meio ácido uma solução de ácido sulfúrico, conforme utilizado pelos pesquisadores Shao, L.*et al.* (2009).

A principal motivação para a realização da polimerização utilizando dois diferentes meios ácidos é que o elemento Cloro é extremamente prejudicial ao funcionamento da bateria chumbo-ácido. Segundo Pavlov (2017) em baixas concentrações de ácido sulfúrico o cloro reage com o chumbo formando sais solúveis e degradando os materiais ativos positivos e negativos.

As reações de polimerização seguiram os mesmos procedimentos apresentado anteriormente, com algumas alterações em relação aos volumes e massas utilizados, decorrentes do escalonamento da reação e do meio ácido utilizado. Conforme comentado anteriormente, as reações foram identificadas como PANI-Cl, LSPANI-Cl, PANI-S e LSPANI-S. A identificação segue a seguinte lógica: composto sintetizado – Ácido Utilizado, sendo que “Cl” seria a utilização de ácido Clorídrico e “S” Ácido Sulfúrico. Nas TABELA 2, TABELA 3, TABELA 4, TABELA 5, estão apresentados os reagentes, soluções e quantidades utilizados para cada uma das rotas de síntese.

TABELA 2 - REAGENTES E MODO DE UTILIZAÇÃO NA POLIMERIZAÇÃO PANI-CL

Reagente	Onde foi utilizado	Forma de adição	Quantidade
Ácido Clorídrico	Preparo da solução ácida de 1,0M	Meio de reação	49,3 g
Anilina	Adicionado em metade da solução ácida preparada	Mantida em agitação em banho de gelo	9,1 mL
Persulfato de Amônio	Adicionado a outra metade da solução ácida	Foi gotejado na solução contendo Anilina	22,8 g

Fonte: O Autor (2022)

TABELA 3 - REAGENTES UTILIZADOS NA POLIMERIZAÇÃO LSPANI-CL

Reagente	Onde foi utilizado	Forma de adição	Quantidade
Ácido Clorídrico	Preparo da solução ácida de 1,0M	Meio de reação	49,3 g
Anilina	Adicionado em metade da solução ácida preparada	Mantida em agitação em banho de gelo	9,1 mL
Persulfato de Amônio	Adicionado a outra metade da solução ácida	Foi gotejado na solução contendo Anilina	22,8 g
Lignosulfonato de sódio	Adicionado na mesma solução ácida junto com a Anilina	Mantida em agitação em banho de gelo	4,6 g

FONTE: O Autor (2022)

TABELA 4 - REAGENTES UTILIZADOS NA POLIMERIZAÇÃO PANI-S

Reagente	Onde foi utilizado	Forma de adição	Quantidade
Ácido Sulfúrico	Preparo da solução ácida de 1,0M	Meio de reação	51,1
Anilina	Adicionado em metade da solução ácida preparada	Mantida em agitação em banho de gelo	9,1 mL
Persulfato de Amônio	Adicionado a outra metade da solução ácida	Foi gotejado na solução contendo Anilina	22,8 g

FONTE: O Autor (2022)

TABELA 5 - REAGENTES UTILIZADOS NA POLIMERIZAÇÃO LSPANI-S

Reagente	Onde foi utilizado	Forma de adição	Quantidade
Ácido Sulfúrico	Preparo da solução ácida de 1,0M	Meio de reação	51,1 g
Anilina	Adicionado em metade da solução ácida preparada	Mantida em agitação em banho de gelo	9,1 mL
Persulfato de Amônio	Adicionado a outra metade da solução ácida	Foi gotejado na solução contendo Anilina	22,8 g
Lignosulfonato de sódio	Adicionado na mesma solução ácida junto com a Anilina	Mantida em agitação em banho de gelo	4,6 g

FONTE: O Autor (2022)

Após a reação de polimerização as amostras foram filtradas e lavadas excessivamente com água deionizada e álcool etílico para a retirada dos

componentes que não polimerizaram, em seguida secas em uma estufa à vácuo a uma temperatura de 60 °C e – 600 mmHg de vácuo.

3.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ADITIVOS PANI, LS E LSPANI

Análises foram realizadas para caracterização e diferenciação dos materiais produzidos após a produção dos aditivos. Cada uma delas com um objetivo específico e direcionado para o melhor entendimento dos materiais. Nos próximos tópicos um breve descritivo da técnica utilizada e do objetivo buscado com sua aplicação são descritos.

3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV / EDS)

Por meio da análise de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), uma avaliação da morfologia das amostras é possível, com a espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS) foi possível verificar qualitativamente, os elementos químicos que compõem a amostra.

O MEV é um aparelho que fornece informações sobre a morfologia do material com grande profundidade de foco (aparência tridimensional), o que possibilita a formação de imagem pelo bombardeamento de elétrons na amostra. Essa imagem que pode ser acrescida em 300.000 vezes é formada pela varredura de um feixe eletrônico através da amostra junto com o feixe de varredura dentro do tubo de raios catódicos ao monitor de vídeo, por intervenção de um detector de elétrons secundários ou retroespalhados. A análise por EDS é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois permite ao pesquisador identificar os elementos químicos que compõem a amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem.

O MEV utilizado neste trabalho foi o *Hitachi*, modelo TM 3000, o qual pode realizar ampliação de até 30.000 vezes. As imagens foram feitas em 15 kV.

3.3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

A técnica espectroscópica é utilizada para identificação de um composto, pois oferece informações específicas sobre a estrutura do material. A análise baseia-se nas transições entre os níveis de energia nas moléculas, resultantes de ligações químicas, ou seja, das vibrações moleculares. O processo de vibração das moléculas é quantizado, por isso cada mudança de nível de energia vibracional está associada a diversos níveis rotacionais, por isso, os espectros são apresentados como bandas. Nas amostras analisadas neste trabalho o objetivo desta análise é verificar as ligações características dos componentes, e comparando com os compósitos produzidos.

O funcionamento de um espectrofotômetro é explicado a partir do princípio de que a radiação emitida por uma fonte no infravermelho passa por um interferômetro antes de incidir na amostra. A radiação não absorvida pela amostra incide em um detector, gerando assim um interferograma que mostra a intensidade da radiação em função do deslocamento “x” do espelho móvel (LIMA, 2015).

Para a obtenção do espectro de absorção no infravermelho aplica-se a transformada de Fourier no interferograma produzido, através da Equação (3.3.1):

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda (cm) e $\tilde{\nu}$ o número de onda (cm⁻¹).

Uma das maneiras para configurar a aquisição dos espectros de FTIR é por reflexão total atenuada (ATR), onde a amostra é depositada sobre um elemento de reflexão interna com índice de refração superior ao do material, levando a reflexão interna total da radiação incidente, que é atenuada e entra na amostra como uma onda evanescente. O elemento de reflexão interna pode ser um diamante, ZnSe, Germânio ou Silício.

As medidas no ATR não necessitam de substratos específicos e pouco ou nenhum preparo da amostra, apenas que o material analisado (sólido ou líquido)

esteja em contato direto com o elemento de reflexão interna, o que torna o processo de análise mais rápido e simples.

O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro da Bruker, modelo 70, HTS-XT, acoplado a um acessório de reflexão total atenuada e os dados adquiridos com o auxílio do programa OPUS, versão 7.2. Os espectros obtidos foram na região de 500 a 3000 cm^{-1} .

3.3.3. Fluorescência de Raio-X (FRX)

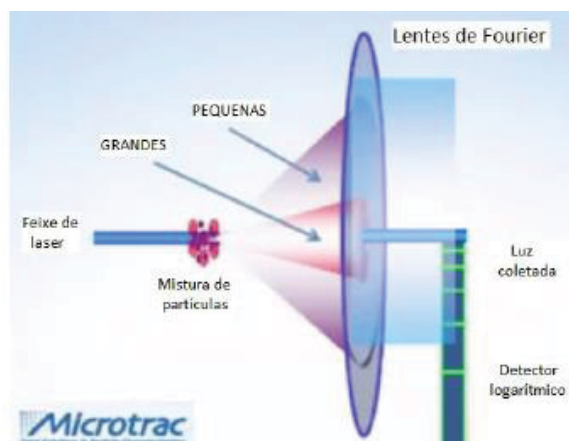
A técnica de FRX permite determinar quantitativamente a presença de elementos na amostra, independente do grau de oxidação em que se encontram. Esta caracterização foi feita para estimar o teor de determinados elementos. Vale destacar que elementos mais leves, como o carbono, não são detectados por FRX devido às limitações da técnica. Assim boa parte dos átomos presentes na PANI e no lignosulfonato de sódio não são visíveis para o FRX, tornando a análise muito mais qualitativa, buscando confirmar a presença de alguns elementos ao invés de quantificação. As condições de análise por FRX, no equipamento EDX-720 Shimadzu, são descritas a seguir. Atmosfera: ar; abertura do colimador: 10mm; porta-amostras: polipropileno; canais: Ti-U(50kV,16uA), Na-Sc(15kV,121uA); tubo de Rh; 100 s por faixa; amostra em pó; resultados em porcentagem.

3.3.4. Granulometria à Laser

Para determinar a distribuição de diâmetros das partículas dos aditivos, foi utilizada a técnica de difração a laser.

Esta técnica mede o diâmetro das partículas de acordo com o ângulo da luz (laser) difratada por elas, sendo que partículas pequenas difratam a luz em ângulos maiores e partículas maiores difratam em ângulos menores, com relação ao feixe de laser incidente. A FIGURA 15 mostra esquematicamente o funcionamento de um difratômetro a laser para determinação da granulometria de uma amostra.

FIGURA 15 - PRINCÍPIO DA DIFRAÇÃO A LASER



FONTE: Adaptado de MICROTRAC (2017).

O aparelho utilizado foi o Bluewave Microtrac, que possui ampliação para determinar tamanhos de partículas desde 0,0128 até 2000 μm ; as análises foram feitas em modo de via úmida, usando água deionizada como solvente. Os parâmetros do equipamento foram ajustados para 3 corridas de 30 segundos cada uma, ou seja, cada resultado é uma média de 3 leituras da amostra. O índice de refração utilizado para a amostra foi 2,1 e para a água, 1,33. O ultrassom foi deixado na potência máxima (40 W). O tempo que a amostra ficou exposta ao ultrassom foi 180 s.

Para se obter uma dispersão mais eficiente a amostra passa por um pré-tratamento antes ser acionada ao equipamento. Em um ultrassom mais potente a amostra é colocada com água e detergente, para então ser levada ao ultrassom do equipamento.

3.4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO LS, PANI E LSPANI

Testes eletroquímicos também foram realizados para caracterizar as propriedades dos materiais produzidos, da mesma forma que anteriormente, um breve descritivo do teste realizado e objetivo a ser alcançado com sua realização foi elucidado.

3.4.1. Preparação do eletrodo de trabalho

Para realizar a caracterização eletroquímica dos materiais produzidos, foi optado por produzir uma tinta e pintar em cima de uma lâmina de chumbo, produzindo assim eletrodos para os testes.

A tinta foi preparada nas proporções de sólido apresentadas na TABELA 6.

TABELA 6 - PREPARO DA TINTA DOS ELETRODOS

Material	% na mistura de sólidos
Material estudado	80%
Carbon Black (LTO Cabot)	10%
PVDF	10%

FONTE: O Autor (2022)

Um grama da mistura de sólidos foi misturado com 3 gramas de solvente NMP, obtendo assim a tinta conforme apresentado na FIGURA 16.

FIGURA 16 - TINTA PREPARADA PARA PRODUÇÃO DO ELETRODO DE CARBONO



FONTE: O Autor (2022)

A tinta foi aplicada e espalhada na superfície de uma lâmina de chumbo conforme a FIGURA 17, e seca a em estufa a uma temperatura de 60 °C. A pintura foi realizada em uma área determinada, e a amostra foi pesada antes e depois da pintura. Assim foi possível determinar a massa de carbono exposta na medida.

FIGURA 17 - ELETRODO DE CARBONO PINTADO

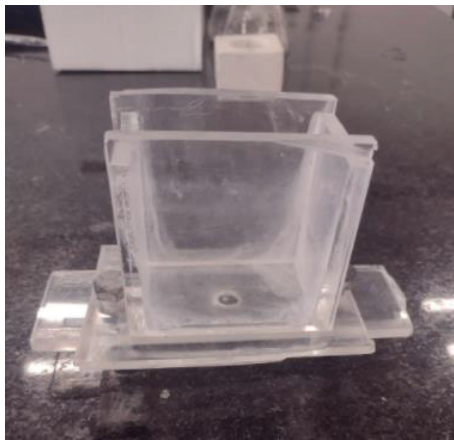


Fonte: O Autor (2022)

A célula para testagem foi elaborada e montada da forma a seguir.

Chapas de acrílico foram cortadas e coladas com a cola acrílica montando a caixa e a tampa na FIGURA 18.

FIGURA 18 - CAIXA DE ACRÍLICO PARA TESTES NOS ELETRODOS DE CARBONO

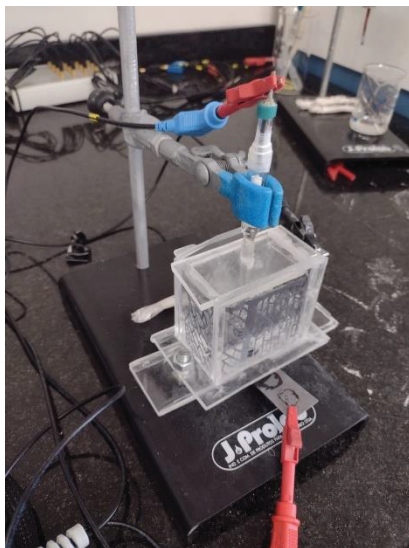


FONTE: O Autor (2022)

Na parte interior da caixa foi feito um furo de 9 mm de diâmetro, neste orifício o eletrodo de tinta é posicionado, um *o'ring* é posicionado entre o eletrodo e a célula para que ocorra a vedação. Uma chapa de acrílico posicionada após o eletrodo foi utilizada para fazer pressão e não deixar vaziar. Esta pressão é exercida por parafusos nas extremidades que são presos na célula de teste. Como contra eletrodo foi utilizado uma grade de chumbo, que fica em todo o perímetro da célula. O eletrodo de referência utilizado foi o Hg/HgSO₄.

Na FIGURA 19 é apresentada a célula montada para a medição.

FIGURA 19 - CÉLULA DE TESTE DO ELETRODO DE CARBONO PINTADO



FONTE: O Autor (2022)

3.4.2. Voltametria Cíclica nos eletrodos pintados

O teste de voltametria cíclica foi realizado com o intuito de determinar a capacitância das amostras pintadas. Para essa determinação foram realizadas voltametrias na região de potencial de circuito aberto (OCP) que cada lâmina obtinha. Neste ponto de OCP foi varrido +300 mV e -10 mV, realizando uma varredura total de de 310 mV, a voltametria foi realizada até a sobreposição da medida anterior, estas medidas foram realizadas em diferentes velocidades de varredura, 2 mV/s, 5 mV/s e 10 mV/s.

A corrente capacitiva é proporcional a velocidade de varredura, podendo ser obtida pelo coeficiente angular do gráfico da corrente pela velocidade de varredura (BARD, 2001).

3.5. PRODUÇÃO DAS MASSAS PARA AS PLACAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

Após a produção e caracterização dos aditivos, eles foram utilizados para a produção da massa que será empastada as grades da bateria.

Como mencionado no item 2.1.2, a massa para empaste das placas negativas é composta por *Lead Oxide*, Água, Ácido Sulfúrico, Sulfato de Bário, Fibras poliméricas, Negro de Fumo e lignosulfonato de Sódio.

O estudo em questão tem como objetivo principal verificar o efeito do aditivo de LSPANI como um substituto do lignosulfonato de sódio, realizando uma comparação entre o lignosulfonato de sódio (Convencional), PANI e LSPANI como aditivos. Um estudo de concentração foi realizado, variando a quantidade de LSPANI. Na TABELA 7 está apresentada a receita base utilizada para a produção das massas sem incluir o aditivo do lignosulfonato de sódio ou substituto. A concentração de tais aditivo estão apresentados na TABELA 8 com a nomenclatura dada a cada massa.

TABELA 7 - MASSA NEGATIVA PADRÃO

Componente	Vs. LO (%)	Massa utilizada (g)
<i>Leady Oxide</i>	100	700
Água	19,1	124
H ₂ SO ₄ (1,4kg/L)	9	63
BaSO ₄	1	7
Negro de Fumo	0,25	1,75
Fibras Poliméricas	0,1	0,7

FONTE: O Autor (2022)

TABELA 8 - PROPORÇÃO DE ADITIVOS UTILIZADOS E NOMENCLATURA DAS MASSAS

Aditivo Utilizado	Vs LO (%)	Quantidade (g)	Nomenclatura da Massa
LS	0,2	1,4	0,2LS
PANI-S	0,2	1,4	0,2PANI
LSPANI-S	0,2	1,4	0,2LSPANI
LSPANI-S	0,1	0,7	0,1LSPANI
LSPANI-S	0,3	2,1	0,3LSPANI

FONTE: O Autor (2022)

3.6. CARACTERIZAÇÃO DO *LEADY OXIDE*

Antes de preparar a massa, é necessário realizar uma caracterização do *Leady Oxide*, que deve estar dentro de um padrão de qualidade, conforme

apresentado por Pavlov (2017), para que o funcionamento da bateria não seja comprometido pelo óxido e seja possível verificar os efeitos do aditivo.

Nos itens seguintes são descritas as duas principais análises realizadas para a caracterização do *Lead Oxide*, uma delas é a granulometria da amostra que deve estar majoritariamente entre a faixa de 5 µm a 50 µm. O procedimento utilizado segue o apresentado no item 3.3.4 - Granulometria à Laser. A outra análise é a determinação de chumbo livre no óxido.

3.6.1. Determinação de Chumbo Livre no óxido

A determinação do chumbo livre por ácido acético permite quantificar a porcentagem de chumbo que não está ligado ao oxigênio formando outros compostos como o PbO. Essa determinação é importante para etapas futuras de produção de placas e, especialmente, o processo de cura.

Para a determinação de chumbo livre no óxido foi pesado 10 g da amostra e colocado em um Becker de 250 mL, adicionando 100 mL de uma solução de ácido Acético 1:1 e homogeneizado.

A solução foi aquecida por alguns minutos até a ebulição em uma chapa de aquecimento. O ácido acético irá reagir com todo chumbo de valência 2+ presente no *Lead Oxide*, formando Acetato de Chumbo. Já o chumbo livre de valência 0, irá se aglomerar no fundo do béquer. Em seguida, por decantação, o líquido sobrenadante foi descartado, lavando várias vezes o precipitado com água destilada e transferindo-o para um vidro de relógio equilibrado com o abatimento do peso da tara. Deixar secar na estufa durante 20 minutos a 105 °C, retirar da estufa e pesar. Aplicando a massa inicial e a massa final obtida de chumbo na Equação (2), temos o teor de chumbo livre do óxido.

$$\% \text{ PB Livre} = \frac{(A - B) \times 100}{P_a} \quad (2)$$

Onde:

A: Peso do vidro de relógio com o precipitado (g).

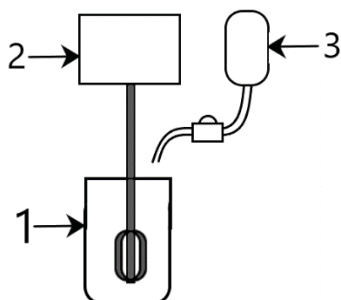
B: Tara do Vidro de relógio

Pa: Peso da Amostra (g)

3.6.2. Preparo da massa

As massas foram preparadas utilizando o aparato experimental esquematizado na FIGURA 20 e montado conforme a FIGURA 21.

FIGURA 20 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE APARATO PARA PRODUÇÃO DE MASSA



FONTE: O Autor (2022)

FIGURA 21 - APARATO EXPERIMENTAL DE PREPARO DAS MASSAS



FONTE: O Autor (2022).

A produção da massa ocorre em um béquer de plástico, Item 1, onde todos os materiais listados na TABELA 7 são adicionados. A mistura da massa se dá com o auxílio de uma furadeira de bancada com uma pá misturadora acoplada, item 2. Já o item 3 é um reservatório com uma mangueira com um controlador de fluxo, para a adição do ácido sulfúrico.

Os materiais foram pesados e medidos conforme detalhado nas TABELA 7 e TABELA 8.

Primeiramente todos os materiais sólidos são misturados no béquer de plástico até a homogeneização, em seguida é adicionada a água, e batido até que não houvesse caroços ou aglomerado de material seco. Então foi realizada a adição de ácido sulfúrico controladamente, nesta etapa a massa começa a reagir formando sulfato e os cristais de sulfatos básicos, ocorrendo assim um aumento da temperatura da massa, esta temperatura deve ser controlada para que não ultrapasse o valor de 60 °C, assim evitando que a formação de fases indesejadas.

Após o preparo foi realizada a determinação da umidade e densidade aparente da massa conforme procedimento descrito nos itens subsequentes.

3.6.3. Determinação de umidade da massa

A determinação da umidade da massa é um padrão de controle no processo. Segundo Pavlov (2011), o valor de umidade deve estar entre 12 e 17 %, para que as etapas subsequentes não sejam afetadas, como empaste e cura. Uma massa com baixa umidade o empaste é dificultado, a placa fica com uma porosidade menor e não há água suficiente para que a conversão dos cristais ocorra na etapa de cura.

A medida de umidade é realizada no equipamento Determinador de Umidade da NZ Philpolymer (FIGURA 22). Esta determinação ocorre através do aquecimento da amostra, que é realizado por uma lâmpada no interior do equipamento. A amostra é alocada em uma balança e pela diferença de massa da amostra no início e após passar pelo aquecimento é obtido a porcentagem de umidade. Foi utilizado cerca de 1 g de massa para obter o valor de umidade e foi realizada em duplicata.

FIGURA 22 - ANALISADOR DE UMIDADE



FONTE: O Autor (2022)

3.6.4. Densidade aparente da massa

Outro parâmetro de controle da produção é a densidade da massa, ela está diretamente relacionada a umidade. A determinação é através do preenchimento de um recipiente com um volume conhecido e medido a massa que foi adicionada. Neste trabalho foi utilizado um copinho igual o da FIGURA 23, que possui um volume de 25,9 mL e uma massa de 34,74 g.

FIGURA 23 - COPINHO PARA MEDIÇÃO DE DENSIDADE DAS MASSAS



FONTE: O Autor (2022)

Para a determinação da densidade foi utilizada a Equação (3).

$$\rho = \frac{(A - 34,74)}{25,9} \quad (3)$$

Onde:

ρ é a densidade em g/cm³

A é a massa da amostra e do copinho.

Tanto os valores de umidade e densidade serão comparados entre as massas produzidas.

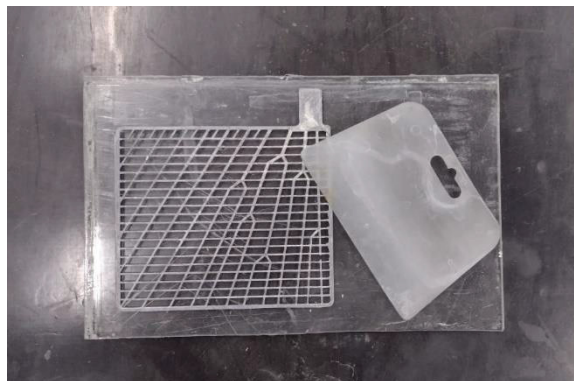
3.7. PRODUÇÃO DAS PLACAS PARA BATERIAS

Tendo a massa preparada, a próxima etapa é o empaste e produção das placas. Este empaste ocorre em uma grade de liga de chumbo, que servirá como condutor de corrente e suporte do material ativo da bateria.

O empaste para esta dissertação ocorreu de forma manual, com um padrão de massa determinado em 90 g de material para cada grade, de todas as massas propostas e elencadas na TABELA 8.

Para o empaste a grade foi colocada sobre uma chapa de acrílico e com o auxílio de uma espátula de passar massa corrida foi espalhada por toda a superfície da grade, tomando o cuidado para que nenhuma área ficasse descoberta ou com excesso de massa, na FIGURA 24 estão apresentados os aparatos para realizar o empaste.

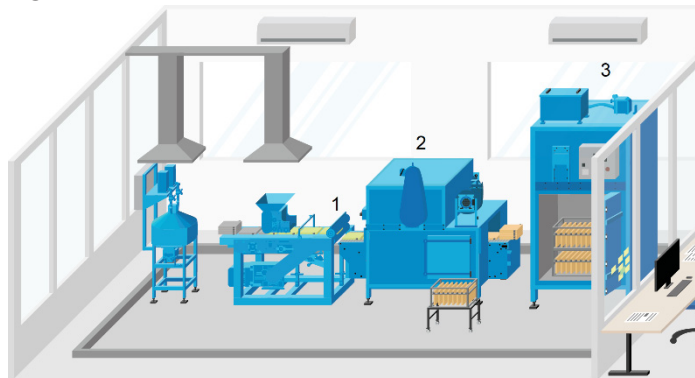
FIGURA 24 - FERRAMENTAS PARA EMPASTE MANUAL



FONTE: O Autor (2022)

Terminado o empaste a placa é levada à planta piloto de produção de placas de baterias chumbo-ácido do ISI-EQ, que é apresentado na FIGURA 25.

FIGURA 25 - PLANTA PILOTO DE PRODUÇÃO DE PLACAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO



FONTE: Adaptado de Pokes A. R. (2019).

O processo em que a placa entra na planta é na prensagem, onde passa por dois rolos que fazem a compactação da massa na grade, indicado com o número 1, na FIGURA 25, e apresentado na FIGURA 26.

FIGURA 26 - ROLO PARA COMPRESSÃO DAS PLACAS APÓS EMPASTE



FONTE: O Autor (2022)

Ao sair deste rolo, as placas passam por um túnel de secagem, parte 2 na FIGURA 25, onde é retirada parte da umidade da placa. A umidade da placa deve estar acima de 10 % e é medida da mesma forma que apresentada no Item 3.6.3 - Determinação de umidade.

FIGURA 27 - TÚNEL DE SECAGEM DE PLACAS DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO



FONTE: O Autor (2022)

A próxima etapa da produção das placas é a Cura, Item 3 na FIGURA 25, a cura é onde ocorre corrosão da grade e gera a aderência massa grade, e a transformação dos cristais básicos, conforme apresentado no item 2.1.2 - Fabricação e elementos da bateria chumbo-ácido atual. Nas FIGURA 28a) FIGURA 28b) é apresentado a estrutura externa e interna da estufa de cura da planta piloto de placas de baterias chumbo-ácido. A estufa de cura é alimentada com vapor de água, que é gerado em uma Sauna, FIGURA 28c) e direcionado para dentro da estufa através da tubulação apresentada na FIGURA 28d).

FIGURA 28 - ESTUFA DE CURA



FONTE: O Autor (2022)

LEGENDA: a) Exterior da estufa de cura.

b) Interior da estufa de cura.

c) Sauna para geração de vapor de água.

d) Tubulação para alimentação do vapor.

Os parâmetros de cura utilizados para a produção das placas estão apresentados na TABELA 9.

TABELA 9 - PARÂMETROS DE CURA 3BS

Etapa	Tempo (h)	Umidade (%)	Temperatura (°C)
Úmida	12	90	60
Úmida	12	65	55
Seca	24	0	50

FONTE: O Autor (2022).

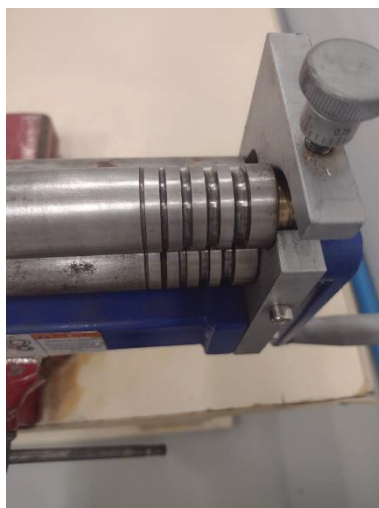
Terminada a cura as placas foram separadas e pesadas para os testes de caracterização e performance.

3.7.1. Produção do eletrodo de massa

Para estudar o comportamento da massa com aditivo frente a um eletrodo de referência, eletrodos de massa foram produzidos.

Um fio de chumbo de aproximadamente 4,5 mm de diâmetro foi moldado a partir de pedaços de chumbo puro, este chumbo foi submetido a um processo de calandragem, onde a calandra utilizada possui marcações para a confecção de fios, conforme FIGURA 29.

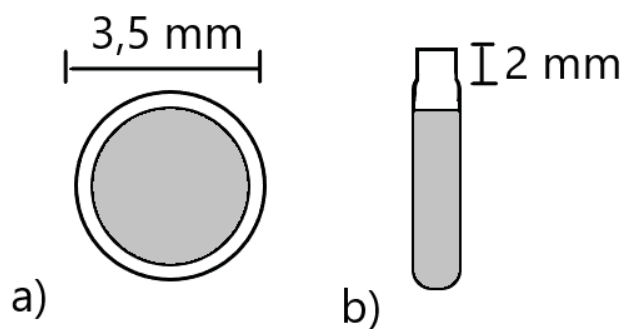
FIGURA 29 - CALANDRA UTILIZADA PARA A PRODUÇÃO DOS FIOS DE CHUMBO



FONTE: O Autor (2022)

Os fios de chumbo foram cortados em tamanho iguais, em uma das pontas um pedaço de canudo de plástico foi adicionado, deixando um espaço vazio de 2 mm de altura em relação ao fio de chumbo. Por fim, o fio de chumbo e parte do canudo foram revestidos com resina epóxi para fixação e proteção do eletrodo. Um desenho esquemático com as dimensões do eletrodo é apresentado na FIGURA 30, já na FIGURA 31 os eletrodos produzidos.

FIGURA 30 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO ELETRODO DE MASSA



FONTE: O Autor (2022)
LEGENDA: a) vista superior.
b) vista lateral.

FIGURA 31 - ELETRODOS PRODUZIDOS PARA AVALIAÇÃO DAS MASSAS



FONTE: O Autor (2022)

Neste eletrodo foi adicionada a massa preparada na ponta do canudo, em seguida foi submetido ao processo de cura, juntamente com as placas produzidas.

3.8. CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS CURADAS

Com o objetivo de fazer uma comparação dos efeitos dos aditivos, caracterizações de morfologia e cristalinidade das placas curadas foram realizadas.

3.8.1. Difração de Raios-X das placas curadas

A técnica de caracterização microestrutural consiste em um feixe de Raios-X que ao ser difratado na amostra é possível obter informações sobre o arranjo atômico e a geometria cristalina do material.

Um difratômetro é utilizado para determinar os ângulos nos quais ocorrem o espalhamento pela amostra. Esse consiste em um gráfico que mostra a intensidade de um feixe espalhado em função de 2θ , onde θ é o ângulo de espalhamento da radiação. Um dos principais empregos da difração de raios-X é a determinação da estrutura cristalina, que é única para cada composto químico, mas também podem ser obtidos o tamanho e a geometria da célula unitária de cada cristal e o arranjo dos átomos no interior dessa célula (DE CARVALHO, 2019).

A técnica da Difração de Raios-X é útil na determinação e quantificação de fases cristalinas. Os materiais cristalinos são compostos por celas unitárias, que contém os átomos que formam certo material. Essas celas unitárias são como “tijolos”, que se repetem no espaço tridimensional e formam um sólido cristalino. Os espaçamentos interatômicos são da ordem do comprimento de onda dos raios-X, permitindo o fenômeno da difração pelos planos atômicos das celas unitárias, e a interferência construtiva ou destrutiva dos raios-X difratados. A difração de raios-X é baseada na lei de Bragg, representada pela Equação (4), escrita como:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (4)$$

Para que a Difração de Raios-X possa ser utilizada, é necessário que essa equação seja satisfeita. Para os ângulos de incidência que satisfazem esta equação têm-se interferências construtivas, e para os outros ângulos têm-se interferências destrutivas. (DE CARVALHO, 2019)

O aparelho utilizado nesse trabalho foi o D2-Phaser, do fabricante Bruker AXS. Para as análises deste estudo, foi empregado tubo de cobre como emissor dos raios X, ângulo de varredura de 10 a 90°, passo de varredura 0,02°/ 0,8s e rotação de 15 rpm. A identificação das fases foi realizada através do programa DIFRAC EVA-Bruker e o banco de dados utilizado foi o ICDD (2015).

Com relação ao preparo das amostras, primeiramente a massa é retida da grade da bateria, são maceradas e peneiradas para a obtenção de um pó muito fino, para serem acomodadas ao porta-amostra. Uma comparação dos perfis de difratogramas das diferentes amostras é realizado, verificando a influência do aditivo na formação das fases das placas curadas.

3.8.2. Chumbo livre de placas curadas

A metodologia utilizada para a determinação de chumbo livre nas placas curadas é praticamente a mesma apresentada no Item 3.6.1, com uma pequena diferença: na etapa de em que a amostra fica na chapa de aquecimento é adicionado, com auxílio de uma pipeta de paster, o reagente Hidróxido de Amônio. O objetivo do hidróxido é ajudar na dissolução dos compostos de Pb^{4+} , que no óxido não estão presentes. Esta adição ocorre até que a cor da solução altere de um tom acinzentado para negro. O decantado que fica no fundo do béquer é o chumbo livre.

3.8.3. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) placas curadas

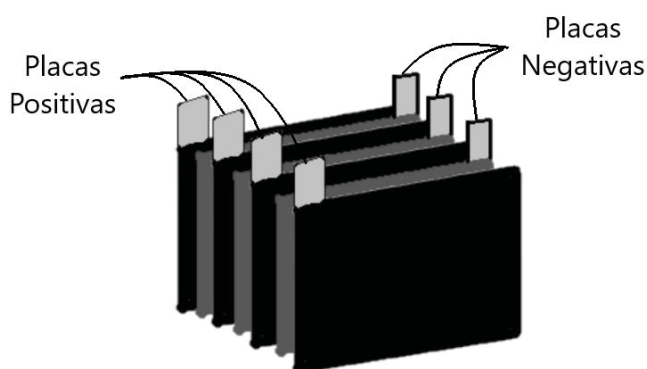
Para avaliação da morfologia das amostras de placas curadas, estas inicialmente passaram por uma preparação da seguinte maneira: de cada placa foi retirada uma pequena porção da área central, de modo que esta porção permanecesse íntegra, a qual foi embutida em resina epóxi EpoCure™ 2 e, após a cura (24 horas), cortada com uma cortadeira de precisão Buehler Isomet 5000, polida com lixas de carbetto de silício na seguinte sequência: grana 400 (mais grossa), 600, 800 e, finalmente, grana 1200 (mais fina); até a superfície se apresentar perfeitamente lisa. Após o polimento, as amostras foram colocadas em água ultrapura por 20 minutos no ultrassom para remoção dos resíduos de carbetto de silício das lixas.

Após todo esse processo as amostras foram levadas ao equipamento de MEV da Hitachi 3000 para avaliar os cristais formados e seus tamanhos.

3.9. MONTAGEM DAS CÉLULAS DE 2V

Dentre as placas produzidas, foram selecionadas as com melhor aparência e mesmo padrão de peso, entre 117 e 119 gramas por placa. Foram então selecionadas 3 placas destas para a montagem de uma célula composta por 3 placas negativas e 4 placas positivas, conforme desenho esquemático apresentado na FIGURA 32.

FIGURA 32 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO CONJUNTO DE PLACAS TESTADOS



FONTE: O Autor (2022).

As placas positivas foram fabricadas por uma empresa de baterias parceira do instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica, sendo utilizadas apenas como contra eletrodo e não são objeto de análise deste estudo, foram utilizadas placas positivas maiores e com mais massa, para que o limitante das análises sejam as placas negativas.

Para fazer a ligação em paralelo das placas, um processo de solda foi utilizado. Com o auxílio de um dispositivo chamado “pente”, FIGURA 33, as placas são alocadas nas fendas do pente aberto, conforme FIGURA 34, em seguida a outra metade é alocada, prendendo as placas conforme FIGURA 35, com um maçarico e chumbo puro é realizada a solda das placas, obtendo um conjunto conforme FIGURA 36.

FIGURA 33 - PENTE PARA SOLDA DAS PLACAS



FONTE: O Autor (2022)

FIGURA 34 - PENTE COM AS PLACAS ALOCADAS PARA SOLDA



FONTE: O Autor (2022)

FIGURA 35 - PENTE COM AS PLACAS ANTES DA SOLDA



FONTE: O Autor (2022)

FIGURA 36 - SOLDA DAS PLACAS POSITIVAS E NEGATIVAS



Fonte: O Autor (2022)

Uma solda foi realizada nas placas positiva e negativa e um separador de polietileno colocado nas placas negativas para evitar o contato com as positivas e gerar um curto-circuito. Os conjuntos foram montados intercalando-se as placas positivas e negativas, colocados dentro de um vaso de uma caixa de bateria e junto com espaçadores para que as placas fiquem bem presas e com certa compressão, conforme FIGURA 37.

FIGURA 37 - PLACAS ALOCADAS NO VASO PARA TESTES



FONTE: O Autor (2022)

3.10. FORMAÇÃO E TESTES DE PERFORMANCE

3.10.1. Formação dos conjuntos

Para realizar a formação das células, foi adicionado 700 mL e ácido sulfúrico com densidade de 1,060 kg/L, a formação com ácido de baixa densidade favorece a obtenção de uma placa com características melhores, devido a um favorecimento do SO_4^{2-} ir para uma solução menos concentrada.

Antes de iniciar a carga das células a passagem pelo processo de *solking* foi realizada, onde as placas ficaram durante 40 minutos na solução de ácido sem a passagem de corrente. Após esse período foi iniciada a formação da célula, com uma passagem de corrente de 0,135 A, por um período de 30 minutos, em seguida a corrente foi aumentada para 1,35 A e permaneceu a carga durante 48 horas.

Alguns cuidados foram tomados durante a formação: a carga total fornecida para as placas foi de 2 vezes a carga teórica do conjunto, garantindo assim a formação completa, e outro cuidado foi com relação a quantidade de ampères fornecido por área geométrica da placa. Segundo Pavlov (2017) para uma formação adequada a corrente de formação deve estar entre 0,7 e 2,5 mA/cm², com as 3 placas negativas a área geométrica é de 900 cm², havendo uma corrente de 1,5 mA/cm².

Após a formação as células foram submetidas aos testes de performance.

3.10.2. Teste de performance

Com a bateria formada, o ácido utilizado inicialmente foi retirado e adicionado outros 700 mL ácido sulfúrico com densidade 1,28 kg/L, que usualmente é utilizado. Na bateria esta densidade é a adequada para que não haja uma falta de SO_4 para a reação de carga e descarga. Nos vasos preparados foi utilizado esta densidade com um excesso de volume de ácido, garantindo assim o limitante ser a placa negativa e não o ácido.

Os testes realizados para verificar o desempenho das células estão apresentados a seguir.

3.10.2.1. Capacidade real em regime de 20 horas (C20)

Segundo Pavlov (2011) uma placa negativa de uma bateria SLI possui uma % de utilização de material ativo entre 45 e 50 %. Neste trabalho para os testes foi considerado uma utilização de 50 % do material. A determinação da capacidade teórica foi realizada através da Equação (5).

$$\text{Capacidade Teórica} = \frac{m \cdot 0,9 \cdot 0,5}{3,866} \quad (5)$$

Onde m é o valor da massa do material ativo presente na placa, o valor de 0,9 é a redução de massa na transição da placa curada para formada, onde há a perda de massa na conversão para Pb^0 , o valor de 3,866 é o equivalente elétrico do Pb^0 , e o valor de 0,5 é referente a 50 % de utilização do material ativo.

A média de massa dos materiais ativos nas placas foi de 77,3 g resultando assim em uma capacidade teórica de cada placa em 9 Ah. Os conjuntos foram montados com 3 placas negativas, então o valor de capacidade do conjunto é de 27Ah.

Com os conjuntos em plena carga, realizou-se a descarga para determinar a capacidade real da bateria no regime de vinte horas. A C20 é o produto do tempo total de descarga, t , em horas (h), pela corrente I_{20} , em ampère (A), segundo a Equação (6). Registrou-se o tempo de descarga de uma célula plenamente carregada, com corrente constante I_{20} , até atingir a tensão final de 1,75 V.

$$C_{20} = I_{20} \cdot t \quad (6)$$

A corrente I_{20} utilizada foi de 1,35 A, obtida a partir da capacidade teórica, conforme Equação (7).

$$I_{20} = \frac{C_{20, \text{Teórico}}}{20} \quad (7)$$

3.10.2.2. Descarga de alta corrente

Um teste usual que é realizado em baterias é o de descarga de alta corrente, conhecido como CCA, ele consiste em realizar uma descarga com uma corrente elevada a uma temperatura de -18 °C, com objetivo de ver se a bateria em ambientes frios teria energia suficiente para dar a partida no carro. Para células de 2 V o instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica tem uma limitação de corrente de descarga de 100 A, sendo essa corrente a utilizada para a mediante de descarga de alta corrente nas células.

Com a Célula em plena carga, uma corrente de descarga de 100 A foi realizada, até que a tensão da placa atingisse o valor de 1,2 V. A resposta do teste é o tempo que as células levaram para atingir a tensão. O objetivo do teste é verificar o comportamento das placas quando submetidas a alta taxas de descarga.

3.10.2.3. Aceitação de carga

Como elucidado anteriormente, cada vez mais uma melhor aceitação de carga das baterias chumbo-ácido vem sendo exigida, pois ela está relacionada a parâmetros diferentes das baterias SLI.

O teste de aceitação de carga utilizado é apresentado na Norma VW75073-2017, com o nome de *Dinamic Curent Draw*.

Partindo de uma célula em estado de plena carga, este teste consiste em realizar a recarga da bateria em diferentes estados de carga, de 90 % até 60 %. Para cada estado de carga (SoC), a corrente de carga deve atender um valor mínimo. Como exemplo, no estado de carga de 90 %, a um segundo de carga, a corrente mínima deve ser de 20 vezes a I₂₀. Os valores dos correntes limites são apresentados na TABELA 10

TABELA 10 - CORRENTES MÍNIMAS DE CARGA NO TESTE DE ACEITAÇÃO DE CARGA

Estágio de carga	Tempo após o início da carga (s)	Corrente mínima de carga (A)
90%	1	10 x I20
	60	8 x I20
80%	1	20 x I20
	60	12 x I20
70%	1	30 x I20
	60	16 x I20
60%	1	40 x I20
	60	20 x I20

FONTE: Adaptado de VW75073:2017

Para que a célula atinja o estágio de 90% de SOC a corrente de descarga utilizada deve ser 2 vezes I20 determinada na Equação (8), por um período de 1 hora.

$$I20 = \frac{C20}{20} \quad (8)$$

Em seguida a bateria deve ser carregada com a tensão constante de 14,8 V (limitada à corrente de 40x I20), para o estado de carga de 90%. Na norma VW75073-2017, inclui-se um repouso de 24h antes da recarga.

A quantidade de energia em Ah fornecida durante a carga anterior deve ser retirada para atingir o próximo estágio de carga, sendo assim levada até o estágio de carga de 80 %.

Com este teste será possível verificar o comportamento das massas na etapa de carga em diferentes estágios de carga.

3.10.2.4. Durabilidade

O teste de durabilidade proposto neste trabalho é uma adaptação do teste de 50 % DoD apresentado na norma VW 75073:2017.

Com as células condicionada a uma temperatura de 40 °C e plenamente carregadas, o teste de durabilidade é iniciado.

A primeira etapa é uma descarga de 2 horas a uma corrente de 5 x I20, seguida por uma carga a uma tensão constante de 2,67 V por um período de 5

horas. Este ciclo de carga e descarga, segundo a norma deveria ser realizado 120 vezes, mas para este estudo realizamos apenas 40 ciclos. Após realizar o quadragésimo ciclo a célula permanece em repouso por 6 horas e a ciclagem é reiniciada. O critério de parada do teste é quando a tensão de descarga atingir o valor de 1,67V.

O objetivo desse teste foi avaliar a degradação das placas com o passar dos ciclos.

3.10.2.5. Teste de Evolução de Hidrogênio

Para avaliar a evolução de hidrogênio um sistema de placas na configuração P-N-P foi utilizado duas positivas e uma negativa com eletrólito de ácido sulfúrico de densidade de 1,28 mg/L. As placas foram submetidas a diferentes correntes de carga por determinado tempo, avaliando o potencial que se estabilizou em cada corrente. Assim foi possível avaliar em qual eletrodo o potencial foi maior, o que representa uma menor taxa de evolução de hidrogênio. Os valores de corrente utilizados estão apresentados na TABELA 11.

TABELA 11 - CORRENTES UTILIZADAS NO TESTE DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Corrente de carga (A)												
0	0,3	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0

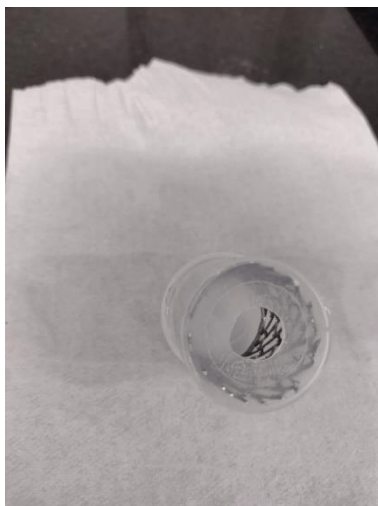
FONTE: O Autor (2022)

3.10.3. Teste nos eletrodos de massa

Os eletrodos que foram preparados junto com as placas, este eletrodo é uma proposta deste trabalho como uma nova forma de avaliar os efeitos capacitivos dos aditivos no material.

Para esse desenvolvimento, além da montagem do eletrodo foi necessário realizar a montagem da célula de teste. Foi utilizado um coletor plástico com volume de 60 mL. Nele foi feito um furo na parte inferior, conforme FIGURA 38, onde o eletrodo de trabalho foi colocado.

FIGURA 38 - FURO PARA COLOCAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

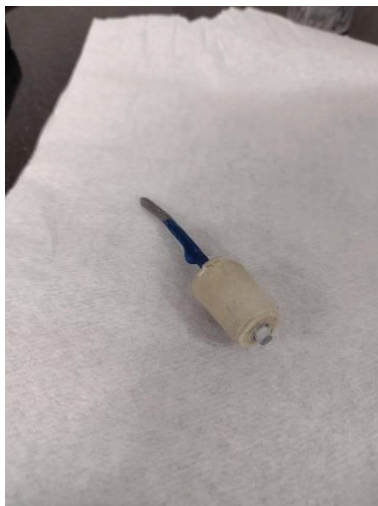


FONTE: O Autor (2022)

Na tampa foram realizadas duas aberturas, uma para a entrada do eletrodo de referência e outra para o contra eletrodo.

Na parte inferior é adicionado o eletrodo de trabalho, ele é inserido dentro de uma rolha de borracha conforme FIGURA 39, desta forma é evitado possíveis vazamento e perda de eletrólito.

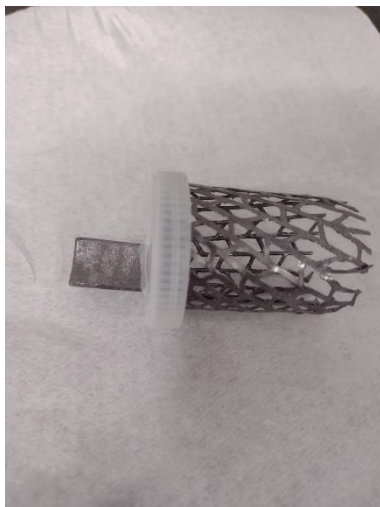
FIGURA 39 - ELETRODO DE TRABALHO



FONTE: O Autor (2022)

O contra eletrodo utilizado foi uma grade de chumbo, que circula todo o perímetro do frasco, a bandeira da grade fica para fora da tampa para o contato com a garra do potenciostato, conforme FIGURA 40.

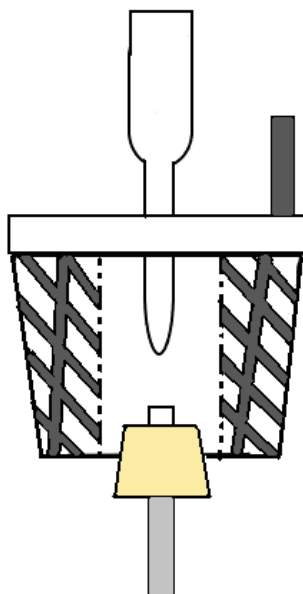
FIGURA 40 - CONTRA ELETRODO DE GRADE DE CHUMBO



FONTE: O Autor (2022)

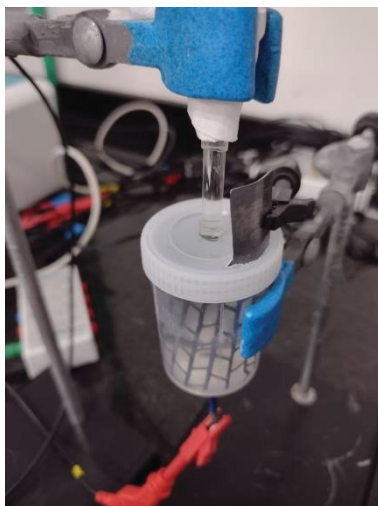
O desenho esquemático do sistema de testes está apresentado na FIGURA 41, na FIGURA 42 o sistema montado.

FIGURA 41 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE TESTE ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS DE MASSA



FONTE: O Autor (2022)

FIGURA 42 - SISTEMA DE TESTE ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS DE MASSA



FONTE: O Autor (2022)

Da mesma forma que na placa, os eletrodos precisam ser formados para a realização do teste de evolução de hidrogênio. Nesta formação a quantidade de ampères fornecida para os eletrodos é equivalente a fornecida nas placas, a diferença está que nos eletrodos foi realizada uma formação de 24 horas, já nas placas esta formação foi de 48 horas. O ácido utilizado foi de densidade de 1,060 kg/L, adicionando 25 ml de solução.

Após a formação foi trocada a solução do recipiente para um ácido de densidade de 1,28 kg/L, e realizado o teste de capacitância.

O eletrodo de referência utilizado durante o teste foi o de Hg/HgSO₄.

3.10.3.1. Determinação da capacitância dos eletrodos de massa

A capacitância dos eletrodos de massa foi determinada com a mesma metodologia utilizada nos eletrodos pintado e apresentada no item 3.4.2.

Da mesma forma a voltametria cíclica partiu do OCP do eletrodo, varrendo a amostras +0,005 V do OCP e -0,155 V, tendo assim uma janela de operação de 160 mV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com a purificação da anilina, a reação de polimerização da PANI e caracterização dos compósitos obtidos, após a apresentação desses resultados uma breve conclusão é elaborada. O preparo das placas de baterias chumbo ácido, com diferentes proporções de aditivos e a determinação das propriedades físico-químicas das placas produzidas, teste de performance das placas antes e após o envelhecimento das placas, seguido de uma conclusão sobre estas etapas.

4.1. PURIFICAÇÃO DA ANILINA

Para realizar a reação de polimerização da anilina, primeiramente foi realizado a purificação da mesma, conforme metodologia apresentada no item 3.1 - PREPARAÇÃO DA ANILINA.

Inicialmente a anilina apresentava uma coloração marrom escura, conforme FIGURA 43.

FIGURA 43 - ANILINA ANTES DA PURIFICAÇÃO



FONTE: O Autor (2022)

Após ser purificada pelo processo de destilação, a anilina fica transparente, indício que todos os contaminantes foram retirados. Na FIGURA 44 é apresentada a anilina após a purificação.

FIGURA 44 - ANILINA PURIFICADA



FONTE: O Autor (2022)

Anilina purificada é utilizada para reação de polimerização.

4.2. REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Com a anilina purificada, foi realizada a reação de polimerização conforme apresentado no Item 3.2 - PRODUÇÃO DA PANI E DO COMPÓSITO LSPANI. Quatro reações diferentes foram realizadas obtendo as amostras apresentadas na TABELA 12.

TABELA 12 - AMOSTRAS PREPARADAS NA POLIMERIZAÇÃO

Amostras
PANI-CI
LSPANI-CI
PANI-S
LSPANI-S

FONTE: O Autor (2022)

As reações para as amostras foram conduzidas conforme a TABELA 2, TABELA 3, TABELA 4 e TABELA 5.

O lignosulfonato de sódio é adicionado no béquer de 600 mL junto a solução de persulfato de amônio para a síntese do LSPANI. Na FIGURA 45 está

apresentada a solução apenas com persulfato de amônio que é utilizada para produzir as amostras de PANI, e na

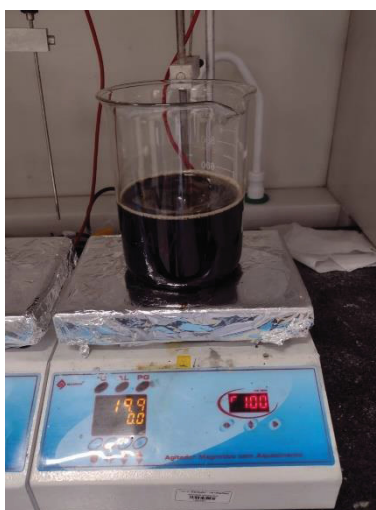
FIGURA 46 está a solução com o lignosulfonato de sódio.

FIGURA 45 - SOLUÇÃO DE PERSULFATO DE AMÔNIO PARA PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE PANI



FONTE: O Autor (2022)

FIGURA 46 - SOLUÇÃO DE PERSULFATO DE AMÔNIO COM LIGNOSULFONATO DE SÓDIO PARA PRODUÇÃO DE LSPANI



FONTE: O Autor (2022)

Nesta solução foi adicionada lentamente a solução com anilina, iniciando assim a reação de polimerização. Na reação de produção da PANI é facilmente verificado este início de polimerização, pois ocorre a mudança de coloração da solução, conforme apresentado na FIGURA 47.

FIGURA 47 - INÍCIO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DA PANI



FONTE: O Autor (2022)

Já na produção de LSPANI, devido à sua cor essa observação de início de reação não é identificada, passando a percepção de a reação de LSPANI ocorre de forma mais lenta. Para que isso seja comprovado seria necessário a realização de um estudo de cinética da reação, o que não é o objetivo desta dissertação.

Após a reação terminada a amostra foi filtrada e lavada várias vezes com água e Etanol, até que o pH estivesse em aproximadamente 6.

Após as amostras serem filtradas lavadas e secas foi determinada a massa obtida ao final de todo o processo. Os valores estão apresentados na TABELA 13.

TABELA 13 - MASSAS OBTIDAS NAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO (colocar as %)

Amostra	Massa (g)
PANI-CI	6,59
LSPANI-CI	9,68
PANI-S	8,89
LSPANI-S	11,29

FONTE: O autor (2022)

É possível verificar que as amostras que foram polimerizadas no meio de reação com ácido sulfúrico obtiveram um melhor rendimento em comparação as amostras preparadas no meio de ácido clorídrico. Outra observação é com relação a quantidade produzida. Comparando as amostras com e sem a adição de lignosulfonato de sódio no meio reacional, nas amostras de “Cl” um aumento de 46,5 % de massa é verificado na rota com lignosulfonato de sódio, já nas amostras “S” esse aumento foi de 26,6 %. Esse aumento de massa é um indício de que o lignosulfonato de sódio fica preso na matriz do polímero, junto com a PANI durante a reação de polimerização, conforme proposto por Chengwei Chen *et al.* (2020).

Com os materiais produzidos foram realizadas caracterizações para comparar as diferentes variações de PANI e LSPANI e o lignosulfonato de sódio puro.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E COMPÓSITOS

A caracterização dos compósitos foi realizada para determinar qual seria o compósito mais adequado para a utilização em baterias chumbo-ácido entre as rotas de produção com ácido clorídrico e ácido sulfúrico. Neste capítulo apresenta-se a caracterização dos materiais produzidos, visando encontrar evidências da incorporação do lignosulfonato de sódio e possíveis efeito na bateria.

Para todos os testes apresentados neste capítulo as amostras analisadas são as apresentadas na TABELA 14.

TABELA 14 – AMOSTRAS UTILIZADAS PARA AS CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

Amostras
Lignosulfonato de Sódio (LS)
PANI-CL
LSPANI-CL
PANI-S
LSPANI-S

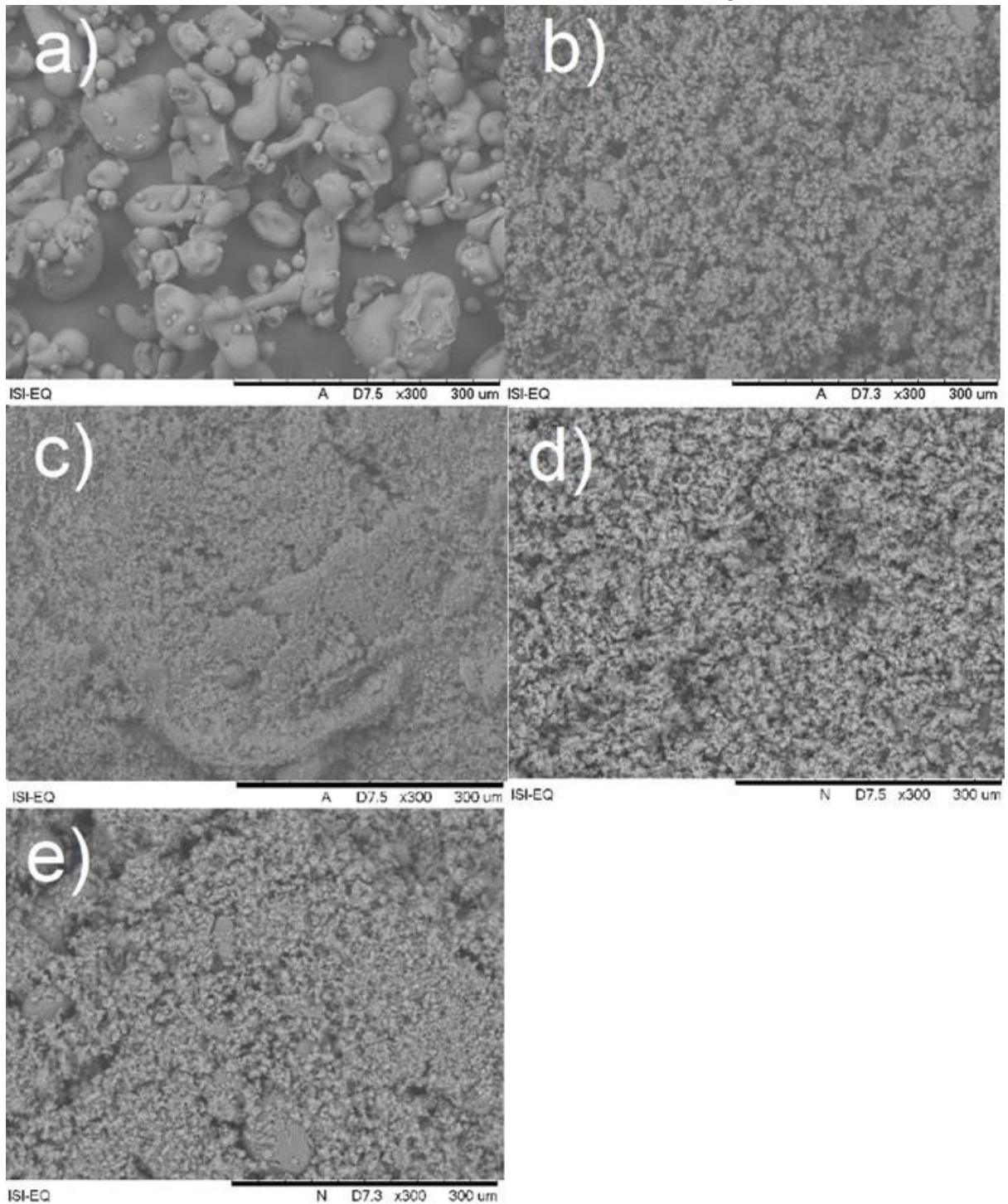
FONTE: O Autor (2022)

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / EDS dos materiais

Todos os materiais apresentados na TABELA 14 foram analisados pelas técnicas de MEV e EDS, para verificar a sua morfologia e sua composição de forma qualitativa.

Na FIGURA 48 é apresentada as morfologias dos materiais estudados na magnificação de 300X.

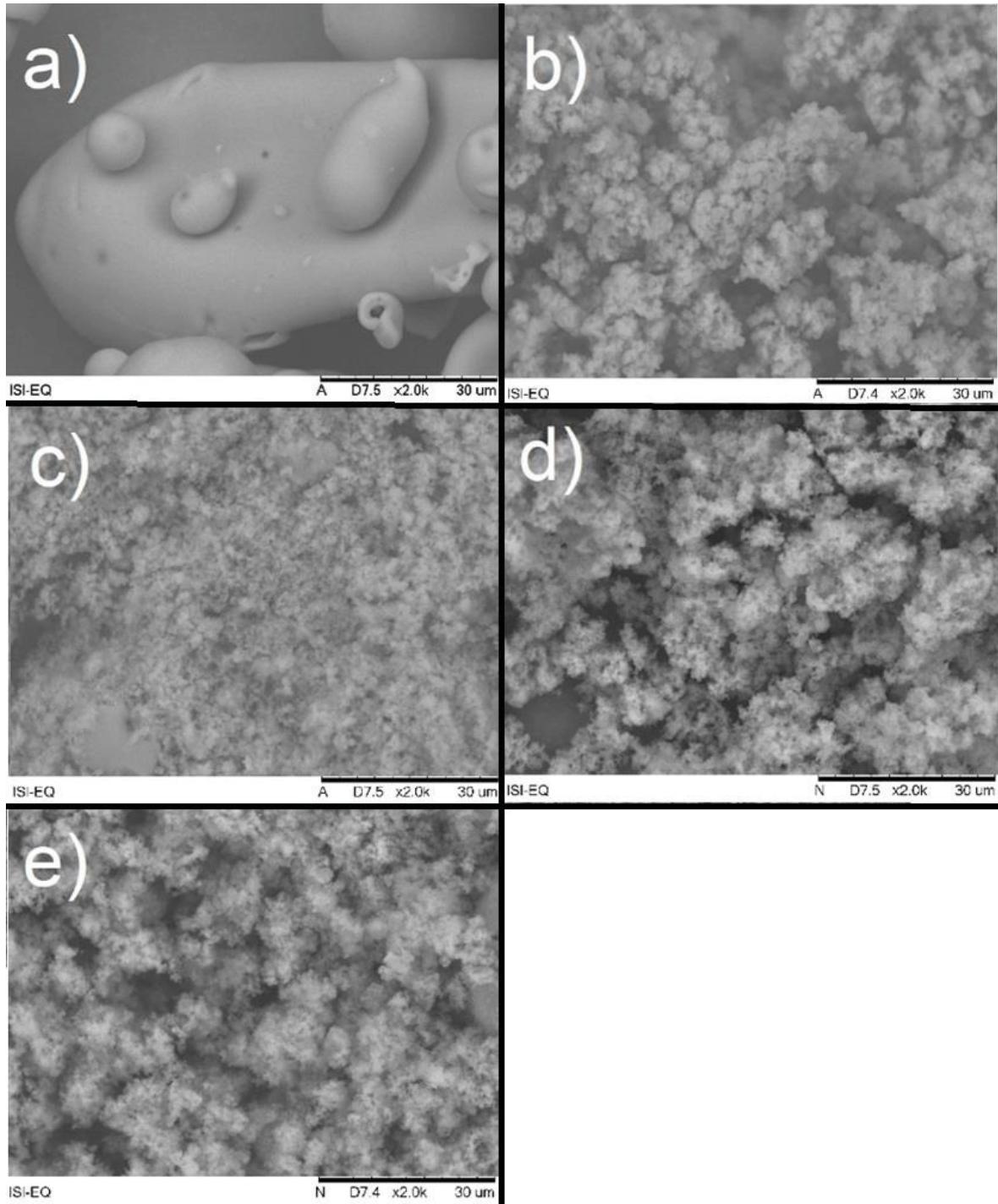
FIGURA 48 - MORFOLOGIA DOS MATERIAIS NA MAGNIFICAÇÃO DE 300X



FONTE: O Autor (2022)
LEGENDA: a) LS.
b) PANI-CI.
c) LSPANI-CI.
d) PANI-S.
e) LSPANI-S.

Na FIGURA 49 está apresentada as morfologias com a magnificação de 2000X.

FIGURA 49 - MORFOLOGIA DOS MATERIAIS NA MAGNIFICAÇÃO DE 2000X



FONTE: O Autor (2022)
LEGENDA: a) LS.
b) PANI-CI.
c) LSPANI-CI.
d) PANI-S.
e) LSPANI-S

Pelas imagens apresentados é possível verificar uma diferença significativa entre o lignosulfonato de sódio e os materiais com PANI. É notável que os materiais com PANI possuem uma área superficial muito maior que o lignosulfonato de sódio. Entre as amostras com PANI, as amostras de PANI-CL e PANI-S, possuem características parecida, e com tamanhos maiores, já a amostras de LSPANI-CL e LSPANI-S aparentemente apresentaram tamanhos de partículas menores, em relação as amostras que foram sintetizadas sem a presença de Lignosulfonato de sódio, essa diferença é extremamente sutil.

Apesar de a amostra de LS se apresentar de um tamanho bem maior que as amostras de PANI, o LS é solúvel em água, então no preparo da massa ela não se manterá neste tamanho, sendo disperso por todo o material ativo da bateria, diferente da PANI que não ocorre esse processo.

Junto com as análises de MEV foi realizada a medição de EDS nas amostras, no Anexo estão apresentadas as micrografias de EDS e as porcentagens em massa de cada elemento encontrado. Na Tabela 15 estão apresentadas as porcentagens em massa de cada elemento para as amostras.

TABELA 15 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DETERMINADA POR EDS - LS

% em massa Amostra	C	N	Cl	O	Na	S	Al
LS	45,84	0	0	37,78	8,58	7,56	0,27
PANI-CL	66,21	11,92	8,67	7,99	0,0	4,75	0,46
LSPANI-CL	62,35	11,90	3,28	17,84	0,15	3,76	0,70
PANI-S	63,35	9,95	0	13,83	0	12,12	0,75
LSPANI-S	59,67	6,36	0	21,70	0	12,16	0,11

FONTE: O Autor (2022).

Pelo EDS é possível verificar que as amostras são compostas majoritariamente por carbono e oxigênio. Nas amostras com PANI também é identificada a presença de nitrogênio proveniente da anilina e o enxofre proveniente do persulfato de amônio também. Nas amostras de LSPANI a presença de sódio também é verificada, entretanto em uma porcentagem inferior ao esperado, para uma quantificação mais precisa será utilizado o FRX.

Um ponto de atenção foi a presença considerável de Cloro nas amostras preparadas pela rota de ácido clorídrico. Conforme apresentado por Pavlov (2017), a presença de Cloro na bateria pode gerar a formação de íons ClO_3^- e ClO_4^- , que em concentrações baixas de ácido sulfúrico formam com o chumbo sais solúveis, que degradam as estruturas dos materiais ativos positivos e negativos. Para evitar isso é necessário um controle rígido dos elementos que estão presente nas baterias. No ácido sulfúrico usado na produção da bateria é permitido apenas uma concentração de 7 ppm de cloro na solução. Considerando a quantificação do Cloro obtida pelo EDS, caso os materiais PANI-Cl e LSPANI-Cl fossem utilizados na concentração de 0,2 %, e todo o cloro presente na amostra migrasse para a solução, a concentração de cloro seria de aproximadamente 50 ppm para a amostra LSPANI-Cl e 125 ppm para a mostra de PANI-Cl.

4.3.2. Fluorescência de Raio-X dos materiais

Com a técnica de fluorescência de raio-X é possível determinar a presença de vários elementos a partir do sódio. Como as amostras são compostas majoritariamente por carbono, oxigênio e nitrogênio, os valores obtidos nas % apresentadas não representam a quantidade real dos elementos na amostra, mas com elas conseguimos confirmar os resultados de EDS e até estimar uma quantidade de lignosulfonato de sódio incorporado na amostra.

As quantificações dos elementos realizadas no FRX estão apresentadas na TABELA 16.

TABELA 16 - QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS POR FRX

Amostra / Elementos	LS	PANI-CL	LSPANI-CL	PANI-S	LSPANI-S
S	69,32	22,67	37,95	100,00	95,25
Cl	0,00	77,33	56,51	0,00	0,00
Na	30,68	0,00	5,54	0,00	4,75

FONTE: O Autor (2022).

O FRX quantifica elementos com peso molecular maior que 11, assim os elementos C, N e O não são quantificados por essa técnica.

Pelos resultados do FRX é possível verificar a presença de sódio nas amostras de LSPANI, comprovando a incorporação do lignosulfonato de sódio no compósito. Com o valor de sódio presente na amostra de LS puro é possível estimar quanto de lignosulfonato de sódio foi incorporado no compósito, uma vez que a única fonte de sódio possível é proveniente do lignosulfonato de sódio.

Considerando que 30,68 % representam 100 % de lignosulfonato, fazendo a relação com os valores encontrados nas amostras de LSPANI-CL e LSPANI-S se estima a quantidade de lignosulfonato de sódio presente na amostra, apresentadas na TABELA 17.

TABELA 17 - ESTIMATIVA DE % DE LIGNOSULFONATO DE SÓDIO INCORPORADO

Amostra	LSPANI-CL	LSPANI-S
% de LS incorporado	18,05	15,47

FONTE: O Autor (2022)

Pela Estimativa houve uma incorporação ligeiramente maior na amostra LSPANI-CL em comparação a LSPANI-S, mas de forma geral os valores são próximos, mostrando que pelas duas rotas é possível realizar a produção do material.

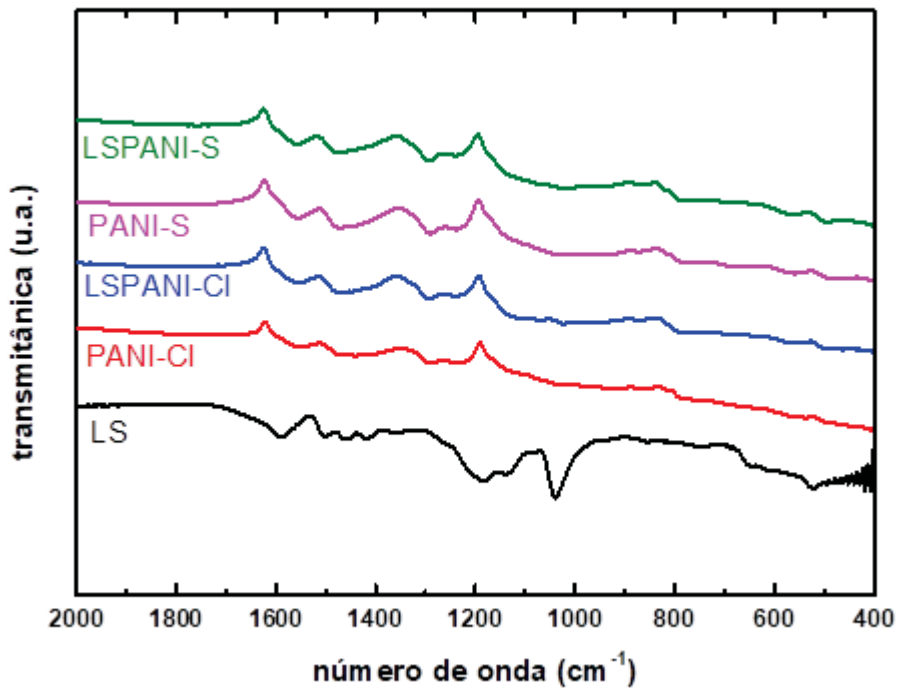
A presença novamente de uma quantidade significativa de Cloro nas amostras da rota com ácido clorídrico se fez presente nesta análise.

4.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

Na técnica de FTIR é possível identificar as vibrações das ligações elementares dos materiais, viabilizando a caracterização das diferenças entre as amostras e suas estruturas.

Na FIGURA 50 está apresentado o espectro dos FTIR das amostras testadas.

FIGURA 50 - ESPECTRO DE FTIR DAS AMOSTRAS



FONTE: O Autor (2022).

Como é possível verificar nos perfis a diferença entre o LS e as amostras de PANI e LSPANI, sendo bem distintos, com a presença de bandas diferentes.

A banda em 1041 cm^{-1} pode ser associada ao grupo $-\text{SO}_3^-$, verificando a FIGURA 50 esta banda é expressiva na amostra LS, já nas amostras PANI-CL e PANI-S esta banda é inexistente. Nas amostras LSPANI-CL e LSPANI-S é possível verificar a existência de uma pequena banda nesta região, confirmando a presença de lignosulfonato de sódio nas amostras. Na região de 1127 cm^{-1} a banda pode ser associado a um modo de vibração do grupo $-\text{NH}^+$, nas amostras obtidas neste trabalho esta banda não ficou tão evidente, a banda presente em 1240 cm^{-1} é referente a vibração de alongamento do grupo C-N^+ , presente em todas as amostras com PANI.

4.3.4. Granulometria a laser dos materiais

Como observado na produção do compósito e no teste de dispersão, o lignosulfonato de sódio é totalmente solúvel em água, não sendo aplicável neste

teste, desta forma apenas as amostras polimerizadas foram quantificadas a sua distribuição granulométrica.

Seguindo a metodologia apresentada anteriormente, na TABELA 18 estão apresentados os tamanhos de partículas e a % da amostra que possui até esta medida. Os gráficos da distribuição granulométrica das amostras estão apresentados nos anexos.

TABELA 18 - VALORES DE GRANULOMETRIA POR % DA AMOSTRA

% da amostra	PANI-Cl (μm)	LSPANI-Cl (μm)	PANI-S (μm)	LSPANI-S (μm)
10	8,10	2,65	6,28	1,99
20	11,0	3,47	10,05	3,14
30	13,58	4,29	13,63	4,34
40	16,01	5,26	16,89	5,81
50	18,44	6,48	20,04	7,56
60	21,06	8,20	23,37	9,51
70	24,13	10,96	27,25	11,82
80	28,23	15,90	32,38	14,83
90	35,42	24,95	41,31	20,09
95	43,73	34,12	51,26	25,58

FONTE: O Autor (2022)

A granulometria a laser confirma a observação feita nas imagens de MEV, onde as amostras com a presença de lignosulfonato de sódio se apresentavam menores que as amostras de PANI pura.

Este resultado obtido vai de encontro com o artigo apresentado por Lü *et. al* (2010), onde ele obtém um polímero com tamanho significativamente menor quando polimerizado na presença de lignosulfonatos.

4.4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS

A caracterização eletroquímica dos materiais apresentados na TABELA 14 foi realizada, com as células e os procedimentos apresentados no item 3.4 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO LS, PANI E LSPANI.

4.4.1. Voltametria Cíclica

Com os eletrodos já pintados, a célula foi montada e o teste de voltametria cíclica executado.

Inicialmente o eletrodo foi mantido em circuito aberto até atingir o OCP, como os eletrodos possuem composições diferentes este valor de OCP variou entre as amostras, e estão apresentados na TABELA 19.

TABELA 19 - VALORES DE OCP ASSUMIDOS PARA OS ELETRODOS PINTADOS

Amostra	LS	PANI-CI	LSPANI-CI	PANI-S	LSPANI-S
OCP (V)	-0,7472	-0,2011	-0,0992	-0,0589	-0,0787

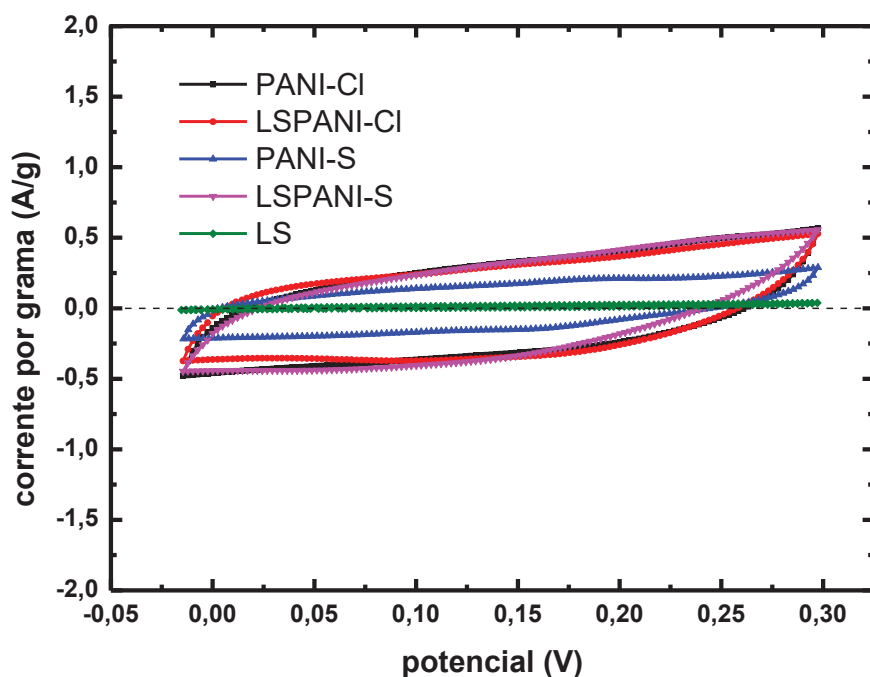
FONTE: O Autor (2022).

A medida de voltametria cíclica parte dos valores de OCP de cada eletrodo, seguindo o procedimento elaborado.

Para a realização destas comparações no eixo X foi realizada uma normalização, considerando que o valor de OCP é o zero, e no eixo Y foi utilizado a unidade de A/g, dividindo a corrente de resposta da curva pela massa de tinta exposta na medição.

Na FIGURA 51 esta apresentada a curva para diferentes amostras na velocidade de varredura de 2 mV/s, todas as velocidades estão apresentadas no Anexo.

FIGURA 51 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DE DIFERENTES AMOSTRAS NA VELOCIDADE DE 2MV



FONTE: O Autor (2022).

Com esses dados foi possível determinar a capacitância das amostras pintadas. Para cada amostra foi determinado uma região em que os valores de corrente assumissem uma condição estacionária, neste valor de tensão foi plotado o gráfico de A/g pela velocidade de varredura. O coeficiente angular dessa reta é o valor de capacitância da amostra.

As retas plotadas para determinação da capacitância estão apresentadas nos anexos.

Na TABELA 20 está apresentado o valor de capacitância obtido para cada amostra.

TABELA 20 - VALORES DE CAPACITÂNCIA PARA OS ELETRODOS PINTADOS

Amostra	LS	PANI-CI	LSPANI-CI	PANI-S	LSPANI-S
Capacitância (F/g)	1,1	82,0	69,9	88,1	103,1

FONTE: O Autor (2022).

Pelos resultados obtidos fica evidente que os materiais com PANI possuem uma capacitância cerca da 70 a 100 vezes maior que o lignosulfonato de sódio. Esta capacitância está provavelmente relacionada a maior área superficial apresentada nos materiais com PANI, conforme verificado na FIGURA 49. Outra questão, é que o lignosulfonato de sódio não é um material capacitivo, diferente das amostras de PANI. Dentre todas as amostras testadas a que apresentou a maior capacitância foi a amostra de LSPANI-S.

4.5. AVALIAÇÃO DA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Através das caracterizações realizadas, foi possível compreender melhor os materiais obtidos. A confirmação da incorporação do lignosulfonato de sódio na PANI através das técnicas de FTIR e FRX confirma o estudo apresentado por Chengwei Chen *et al.* (2020), mas nem todo o lignosulfonato de sódio adicionado na reação fica no compósito, uma vez que o filtrado apresenta a coloração de lignosulfonato de sódio solubilizado na água e um rendimento maior na produção do compósito.

Outra observação importante foi a presença do íon Cloro nas quantificações elementares das amostras sintetizadas pela rota de ácido clorídrico, como já apresentado este íon pode ser muito prejudicial para o funcionamento da bateria.

As imagens de MEV e a granulometria forneceram informações referente aos tamanhos de partículas e sua morfologia, conforme apresentado por Lü *et al.* (2010) a presença do lignosulfonato de sódio na síntese acarretou uma diminuição significativa do tamanho da partícula obtida.

No teste eletroquímico realizado ficou evidente que os eletrodos produzidos com PANI possuem uma capacitância maior em comparação ao eletrodo de lignosulfonato de sódio, isto se deve a maior área superficial da PANI.

Os aditivos preparados por ambas as rotas apresentaram características muito semelhantes (Morfologia, granulometria, capacitância), no entanto as amostras PANI-Cl e LSPANI-Cl apresentaram um alto teor de cloro, o qual foi mencionado é prejudicial para o desempenho da bateria.

Para sequência dos testes, foi descartada a utilização das amostras preparadas pela rota de ácido clorídrico.

4.6. PRODUÇÃO DAS PLACAS DE BATERIA CHUMBO-ÁCIDO

Um dos objetivos do trabalho é verificar como os aditivos influenciam na reologia e no processo de produção de massa e das placas de baterias.

Antes de realizar a produção da massa, o óxido enviado pela empresa parceira do ISI-EQ foi analisado, esta análise é necessária para verificar se o óxido está nas condições ideais de uso, não sendo ele um fator que possa causar a falha da bateria e não ser possível verificar a influência dos aditivos.

4.6.1. Caracterização do *Leady Oxide*

As análises de chumbo livre e granulometria foram realizadas para caracterização do óxido.

4.6.2. Chumbo Livre do *Leady Oxide*

Seguindo o procedimento apresentado no item 3.6.1 - Determinação de Chumbo Livre, foi quantificado quimicamente a porcentagem de chumbo livre do *Leady Oxide*, o resultado obtido foi de 27,1%. Este valor está dentro do que Pavlov (2017) traz como ideal, que deve ser entre 25 e 35 %, obtendo assim a melhor reatividade.

4.6.3. Granulometria a Laser do *Leady Oxide*

De acordo com Pavlov (2017), partículas de óxido com grãos muito finos (inferiores a 5 μm) podem levar à produção de baterias com alta capacidade inicial, seguida de um rápido declínio; já baterias cujo óxido precursor possui partículas muito grossas (diâmetro superior a 50 μm) podem apresentar capacidades iniciais baixas, que atingem um pico e em seguida decaem rapidamente. Estas informações levam à conclusão de que o diâmetro mais

adequado das partículas de LO seja entre 5 e 50 μm , para que este parâmetro não afete negativamente a qualidade da bateria.

A TABELA 21 apresenta os resultados de granulometria obtidos para a amostra de LO. O histograma está disponibilizado nos anexos.

TABELA 21 - RESULTADO DE GRANULOMETRIA DO LO

Faixa de tamanho de partículas LO	%
Partículas com diâmetro abaixo de 5 μm	30,00
Partículas com diâmetro entre 5 e 50 μm	66,45
Partículas com diâmetro acima de 50 μm	3,55

FONTE: O Autor (2022).

A amostra apresentou 66,45 % das partículas com diâmetro entre 5 e 50 μm e quase todo o restante foi de partículas com diâmetro inferior a 5 μm (30,00 %).

Pelas medidas realizadas o óxido enviado pela empresa parceira está de acordo e não irá influenciar negativamente nos resultados obtidos.

4.7. PREPARO DA MASSA DE MATERIAL ATIVO

Pelos resultados apresentados no Item 4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E COMPÓSITOS, foi optado por realizar o preparo das massas com os aditivos produzidos pela rota de ácido sulfúrico.

Os materiais para o preparo das massas foram pesados e separados de acordo com a TABELA 7, e para cada massa foi pesado uma quantidade de aditivo a ser testado, conforme TABELA 8. Na FIGURA 52 estão todos os materiais das 5 massas produzidas, que são adicionados ao LO.

FIGURA 52 - MATERIAIS SEPARADOS PARA O PREPARO DAS MASSAS



FONTE: O Autor (2022)

Os procedimentos de preparo da massa foram apresentados no Item 3.6.2 - Preparo da massa e seguidos conforme descrito.

Na FIGURA 53 esta apresentada uma fotografia do momento do preparo das massas.

FIGURA 53 - PREPARO DA MASSA PARA EMPASTE DAS PLACAS



FONTE: O Autor (2022)

Após a produção das massas, a determinação das suas propriedades foi realizada.

Uma dessas propriedades é a densidade aparente da massa, que é realizada conforme o Item 3.6.4 - Densidade aparente da massa, Os resultados obtidos para as 5 massas produzidas estão apresentados na TABELA 22.

TABELA 22 - RESULTADOS DE DENSIDADE APARENTES DAS MASSAS PRODUZIDAS

Amostra	0,2LS	0,2PANI	0,2LSPANI	0,1LSPANI	0,3LSPANI
Densidade g/cm ³	4,32	4,03	3,95	3,86	3,94

FONTE: O Autor (2022).

A massa produzida com lignosulfonato de sódio apresentou um valor de densidade aparente maior que as outras amostras que com PANI.

Outra medida realizada é a de umidade da massa após o preparo, que é apresentada na TABELA 23.

TABELA 23 - RESULTADOS DE UMIDADE DAS MASSAS PRODUZIDAS

Amostra	0,2LS	0,2PANI	0,2LSPANI	0,1LSPANI	0,3LSPANI
Umidade (%)	11,88	12,85	13,60	13,99	13,56

FONTE: O Autor (2022).

Os valores de densidade e umidade estão diretamente relacionados, assim quanto maior for a umidade, menor é a densidade aparente.

Estes valores são utilizados nas fábricas de baterias como parâmetros de controle de processo, estando entre os valores comumente encontrados nas fábricas.

A massa deve possuir uma consistência adequada para que seja possível espalhar ela durante o empaste e ao mesmo tempo ficar aderida na grade na posição vertical.

Com a massa pronta foi realizado o empaste das grades conforme descrito no Item 3.7 - PRODUÇÃO DAS PLACAS PARA BATERIAS.

Após o empaste as placas passam por um rolo compressor para realizar a compactação da massa na grade, em seguida encaminhada para o túnel de secagem, onde é retirada a umidade superficial das placas, evitando que se grudem dentro da sala de cura.

É realizada a determinação da umidade das placas antes e após o túnel. Assim é possível verificar a perda de água em cada etapa do processo de produção das placas.

Os valores de umidade estão apresentados na TABELA 24.

TABELA 24 - VALORES DE UMIDADE DAS PLACAS ANTES E APÓS O TÚNEL DE SECAGEM

Amostra	0,2LS	0,2PANI	0,2LSPANI	0,1LSPANI	0,3LSPANI
Umidade antes do túnel (%)	11,30	12,10	11,68	12,45	13,00
Umidade após o túnel (%)	9,17	10,65	10,76	11,89	11,11

FONTE: O Autor (2022).

É preciso que a placa possua umidade para que ocorra a corrosão da grade e gere aderência da massa na grade, e a conversão dos cristais de sulfatos básicos de chumbo na etapa de cura.

Após o túnel de secagem as placas são acomodadas em um cavalete e levadas a estufa de cura, seguindo as condições apresentadas nas TABELA 9.

Terminada a cura as placas foram separadas e pesadas. Uma parte foi utilizada para a caracterização e outra para testes de performance.

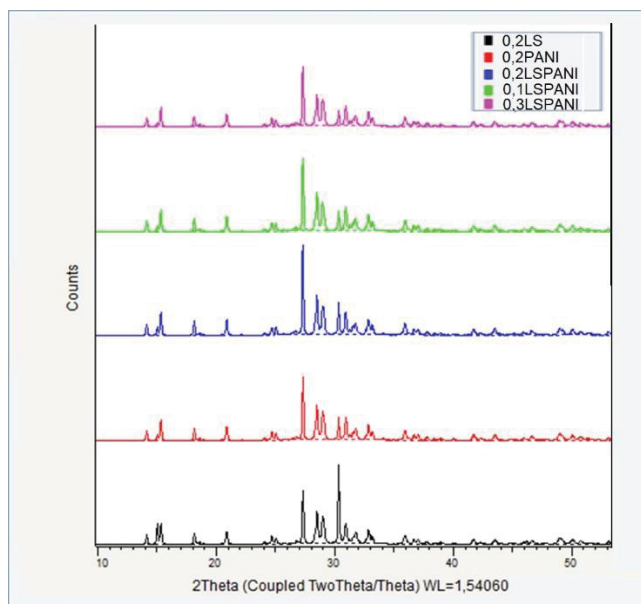
4.8. CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS CURADAS

A caracterização das placas curadas foi realizada para verificar a qualidade das placas produzidas, assim como os efeitos dos novos aditivos nas fases cristalinas, tamanhos dos cristais e porosidade das placas.

4.8.1. Difração de Raio-X das placas curadas

Foi realizada a caracterização das placas produzidas com os aditivos. Na FIGURA 54 estão apresentados os difratogramas de todas as amostras.

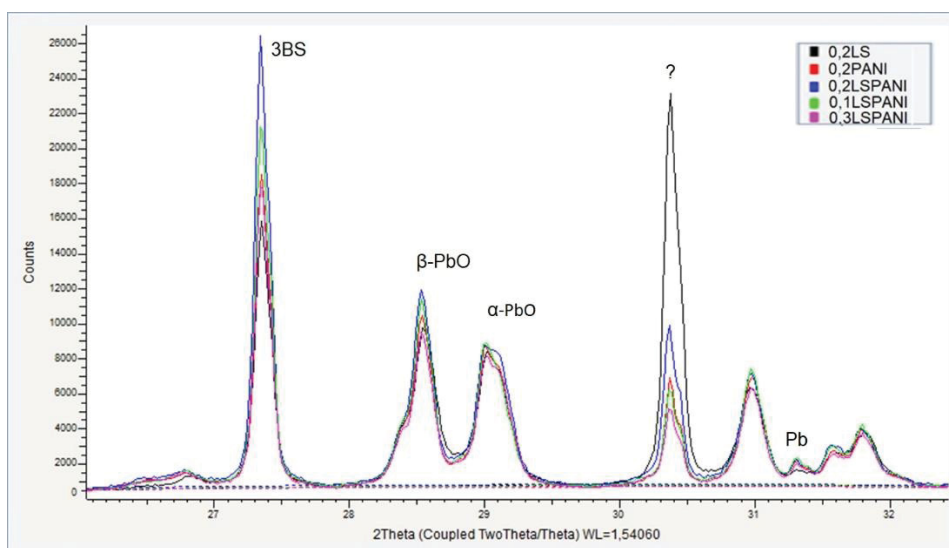
FIGURA 54 - DIFRATOGRAMA DE TODAS AS AMOSTRAS PRODUZIDAS



FONTE: O Autor (2022).

A quantificação das fases não foi realizada, mas foi possível identificar as fases presentes. Um perfil muito similar foi encontrado em todas as amostras, exceto por um pico que não foi identificado. Na Figura 51 estão apresentados os picos principais dos elementos presentes nas placas.

FIGURA 55 - DRX PICOS PRINCIPAIS



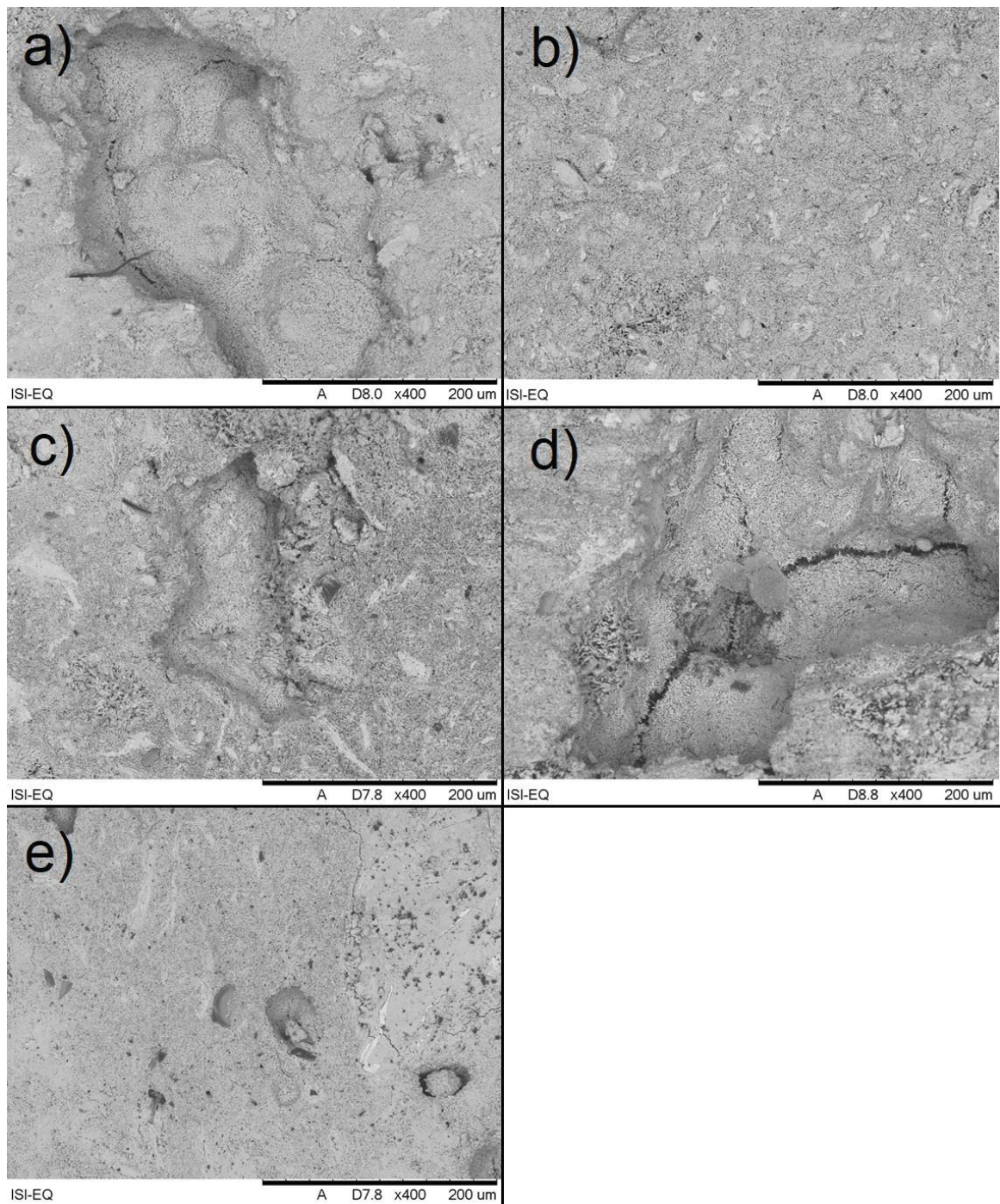
FONTE: O Autor (2022).

4.8.2. MEV das placas curadas

As imagens de MEV das placas curadas são utilizadas para confirmação dos cristais verificados no DRX e para observar o tamanho dos cristais obtidos, pois este tamanho tem uma relação direta com o desempenho das placas. (Pavlov, 2017)

Na FIGURA 56 estão apresentadas as imagens das placas curadas na magnificação de 400X, sendo possível verificar de forma mais geral o aspecto da placa.

**FIGURA 56 - MICROGRAFIAS DE MEV DAS PLACAS CURADAS COM
MAGNIFICAÇÃO DE 400X**



FONTE: O Autor (2022)

LEGENDA: a) 0,2LS.

b) 0,2PANI.

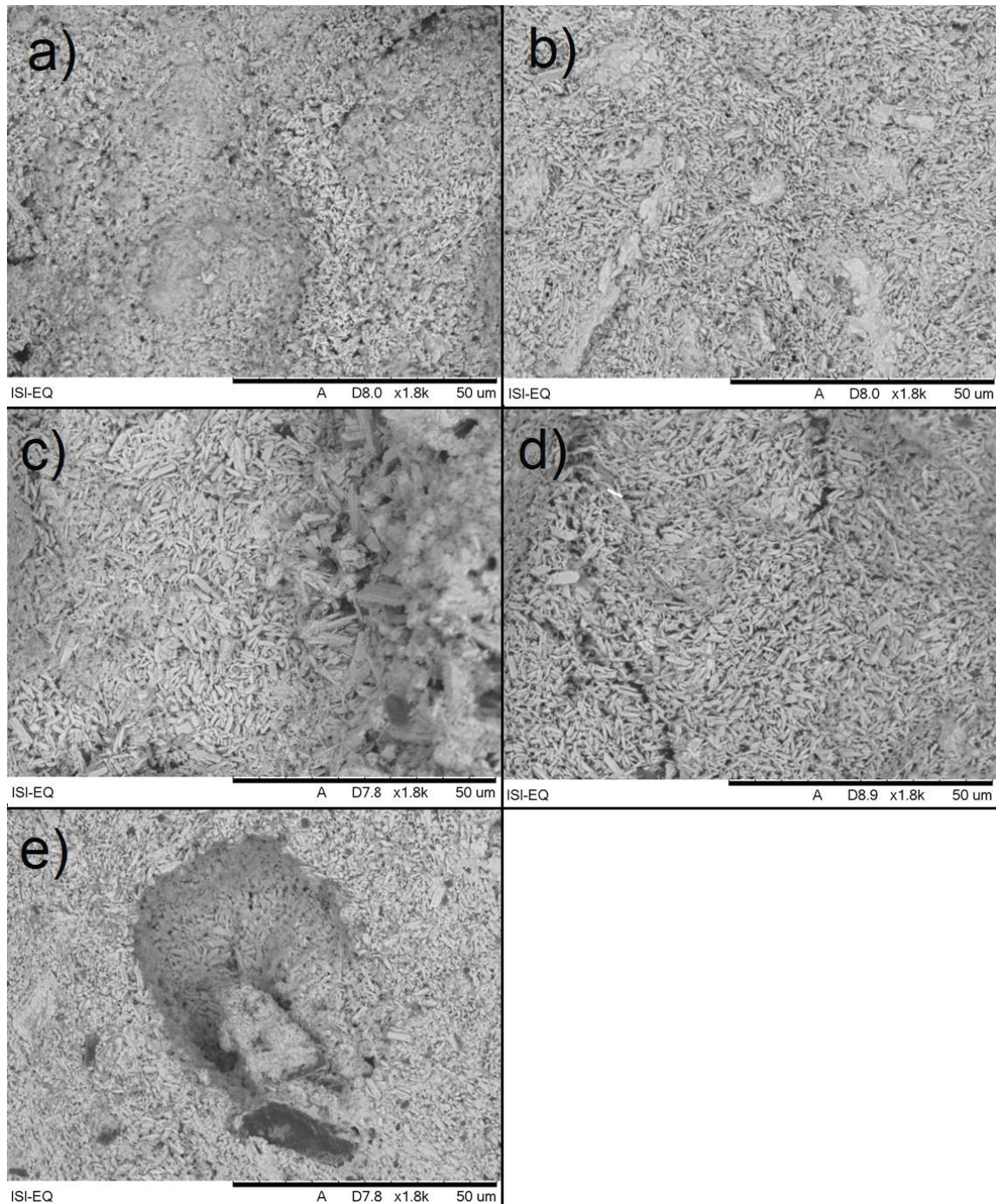
c) 0,2LSPANI.

d) 0,1LSPANI.

e) 0,3LSPANI.

Nas FIGURA 57 estão apresentadas as mesmas placas com uma aproximação de 1800X, focando nos cristais.

FIGURA 57 - MICROGRAFIAS DE MEV DAS PLACAS CURADAS COM MAGNIFICAÇÃO DE 1800X



FONTE: O Autor (2022)

LEGENDA: a) 0,2LS

b) 0,2PANI.

c) 0,2LSPANI.

d) 0,1LSPANI.

e) 0,3LSPANI.

Em todas as imagens majoritariamente o cristal observado é o 3BS, ele é levemente alongado lembrando a aparência de um grão de arroz, seu tamanho médio é de 3 μm . As imagens confirmam os resultados de DRX que apresentaram uma quantidade significativa de 3BS em todas as amostras.

4.9. TESTES DE PERFORMANCE

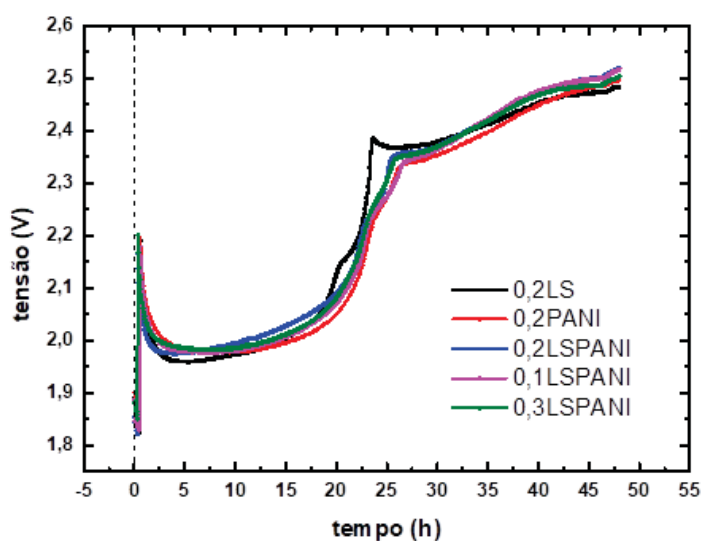
Para avaliar a performance das massas e placas produzidas foram montados conjuntos de placas conforme apresentados no Item 3.9 - MONTAGEM DAS CÉLULAS DE 2V, e eletrodos conforme Item 3.7.1 - Produção do eletrodo de massa.

4.9.1. Formação dos conjuntos de 2V

Com as células montadas, foi primeiramente realizada a formação dos conjuntos, conforme apresentado no item 3.10.1 - Formação dos conjuntos.

Na FIGURA 58 está apresentada as curvas de tensão por tempo durante o período de formação dos vasos.

FIGURA 58 - CURVAS DE FORMAÇÃO DOS VASOS DE 2V



FONTE: O Autor (2022).

Os perfis de formação de todos os conjuntos são muito similares, com a amostra de 0,2LS atingindo o estágio de formação da placa negativa antes que as demais, este estágio é o momento em que há uma mudança abrupta da tendência de subida da tensão, que ocorre entre o tempo de 80000 e 100000 segundos, a partir deste ponto o potencial continua subindo, referente a formação da placa positiva, que está em excesso e a evolução de gases. Esta diferença sugere que as placas com a utilização de PANI e LSPANI necessitam de um tempo maior de formação que as placa convencional. Esta diferença de tempo de formação não é relevante para a aplicação industrial, pois a formação da placa positiva é muito mais lenta que a placa negativa.

Tendo sido realizada a formação o ácido foi trocado para a densidade de 1,28 kg/L e realizado os testes de performance.

4.9.2. Teste de performance dos conjuntos de 2V

Na TABELA 25 está apresentada a sequência de testes que foram realizados nos conjuntos, os procedimentos dos testes foram apresentados no Item 3.10.2 - Teste de performance.

TABELA 25 - TESTES DE PERFORMANCE REALIZADOS NOS VASOS DE 2V

Teste	Objetivo	Quantidade
Capacidade em 20 horas	Verificar a quantidade de Ah que as placas fornecem	5 X
Descarga de alta corrente	Avaliação do comportamento frente a altas taxas de descarga	2X
Aceitação de carga	Verificação das propriedades de aceitação de carga das placas em diferentes estágios de carga	2X
Durabilidade	Verificar a vida útil da bateria frente a ciclos de carga e descarga.	1X
Evolução de H ₂	Verificar a influência do aditivo na evolução de H ₂ na placa negativa	1X

FONTE: O Autor (2022).

4.9.2.1. Capacidade em regime de 20 horas

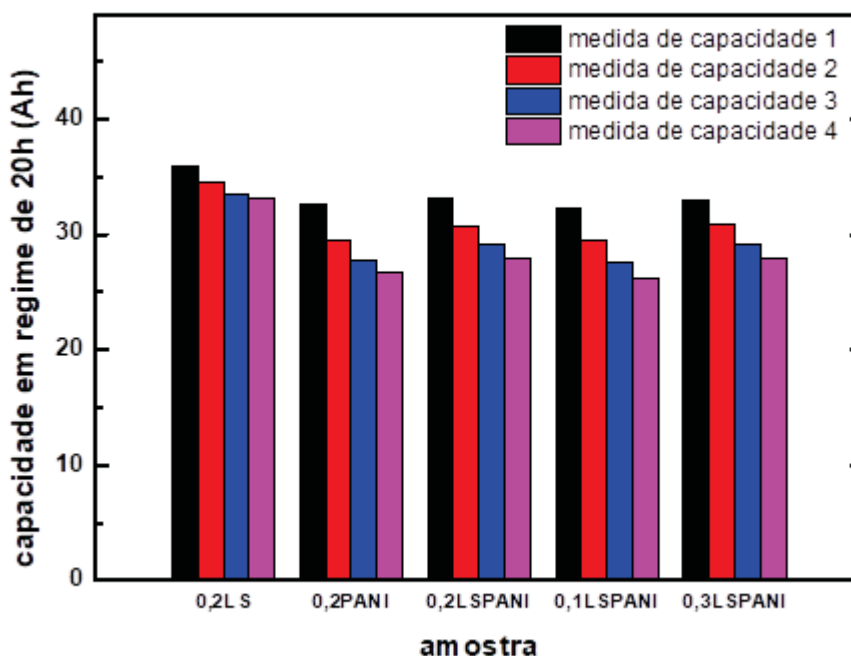
Logo após a formação, os conjuntos foram submetidos ao teste de capacidade no regime de 20 Horas. Foram realizadas essas medidas em todos os conjuntos 4 vezes, os resultados obtidos estão apresentados na TABELA 26 e no gráfico de barras da FIGURA 59.

TABELA 26 - RESULTADOS DE C20 DOS CONJUNTOS DE 2V

Sequência do teste	0,2LS	0,2PANI	0,2LSPANI	0,1LSPANI	0,3LSPANI
1°	35,95	32,63	33,10	32,22	33,03
2°	34,61	29,51	30,74	29,49	30,87
3°	33,56	27,72	29,13	27,58	29,17
4°	33,16	26,80	27,91	26,22	28,01

FONTE: O Autor (2022).

FIGURA 59 - GRÁFICO DE BARRAS DA DIFERENÇA DE CAPACIDADES ENTRE AS AMOSTRAS



FONTE: O Autor (2022).

O conjunto que apresentou a maior capacidade foi o 0,2LS, os demais apresentaram capacidades próximas, sendo que a amostra 0,1LSPANI foi a que

apresentou o pior desempenho, com os menores valores de capacidade em todos os 4 testes.

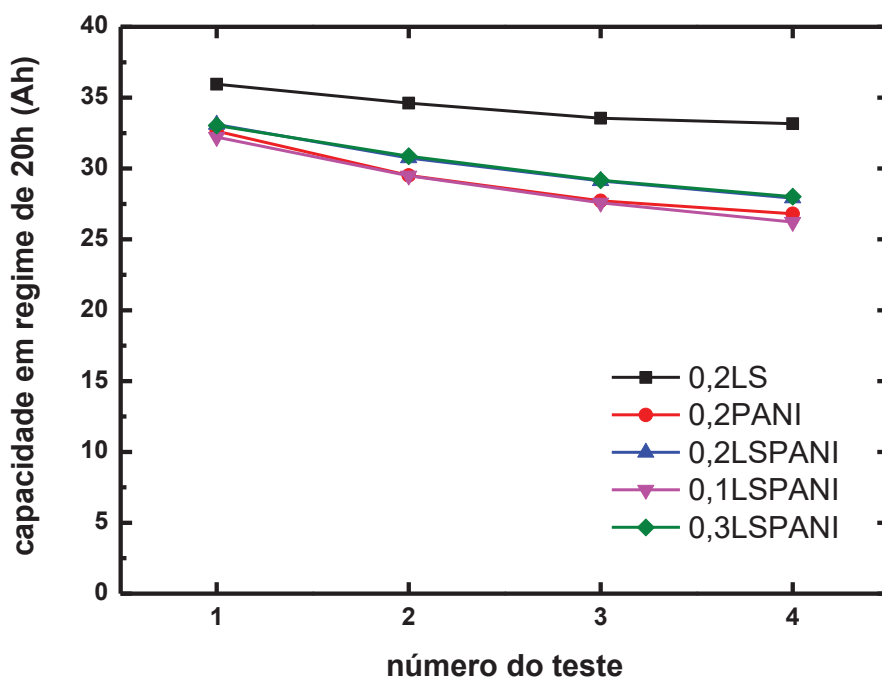
Outra forma de avaliar as capacidades é através do coeficiente angular, para isso foi realizada a determinação da reta que projeta essa queda de tensão, vale ressaltar que esta análise é para verificar a queda de tensão no 4 primeiras descargas, não significa que se fossem realizadas mais descargas o comportamento seria linear. Na TABELA 27 - VALORES DOS COEFICIENTES ANGULARES DAS RETAS PROJETADAS DAS MEDIDAS DE C20 está apresentado os coeficientes angulares das retas, e na FIGURA 60 o as retas plotadas.

TABELA 27 - VALORES DOS COEFICIENTES ANGULARES DAS RETAS PROJETADAS DAS MEDIDAS DE C20

Amostra	Coeficiente Angular (Ah/Ciclo)	Varição de capacidade por ciclo (%) por ciclo *
0,2LS	-0,9438	2,6
0,2PANI	-1,9281	5,9
0,2LSPANI	-1,7202	5,1
0,1LSPANI	-1,9896	6,1
0,3LSPANI	-1,6781	5,1

* Considerou-se a C20 inicial para a realização da variação da capacidade
FONTE: O Autor (2022).

FIGURA 60 - RETAS PROJETADAS DAS MEDIDA



FONTE: O Autor (2022)

Através dos valores dos coeficientes angulares foi calculado a % de decaimento de capacidade por ciclo, a amostra que apresentou a menor queda de capacidade foi a amostra 0,2LS, com 2,6 %, as amostras 0,2LSPANI, 0,3LSPANI e 0,2LSPANI4BS o decaimento foi de 5,1 %, a amostra 0,2PANI com 5,9 % e a amostra 0,1LSPANI com 6,1 % foram os piores resultados. Analisando esses dados é possível verificar que as amostras onde existe uma quantidade menor de lignosulfonato de sódio na massa houve uma queda maior da capacidade em comparação com as amostras que a presença do componente é maior.

Para o dimensionamento do teste de capacidade foi determinado um valor para a capacidade teórica de 27Ah para o conjunto, que considerava uma utilização de 50 % do material ativo. Com os valores de C20 obtidos experimentalmente é possível calcular qual a utilização real do material ativo com os valores das capacidades. Para essa comparação serão utilizados os últimos valores obtidos na medida. Na TABELA 28 estão apresentadas as porcentagens reais de utilização do material ativo das placas.

TABELA 28 - % DE UTILIZAÇÃO DE MATERIAL ATIVO DAS PLACAS PRODUZIDAS

Amostra	% de utilização do material ativo
Capacidade Teórica	50
0,2LS	61,41
0,2PANI	49,62
0,2LSPANI	51,68
0,1LSPANI	48,55
0,3LSPANI	51,84

FONTE: O Autor (2022).

4.9.2.2. Teste de alta taxa de descarga

Após realizar os testes de C20 os conjuntos foram carregados a plena carga e submetidos ao teste de alta taxa de descarga. O teste é baseado no ensaio de CCA exigido para as baterias, com algumas modificações, a CCA é realizada a uma temperatura de -18 °C, enquanto este teste foi realizado a temperatura ambiente, com uma descarga de 100 A, limitação imposta pelo equipamento de teste.

Na TABELA 29 está apresentado o tempo que cada amostra levou até atingir o limite de tensão de 1,2 V, e na

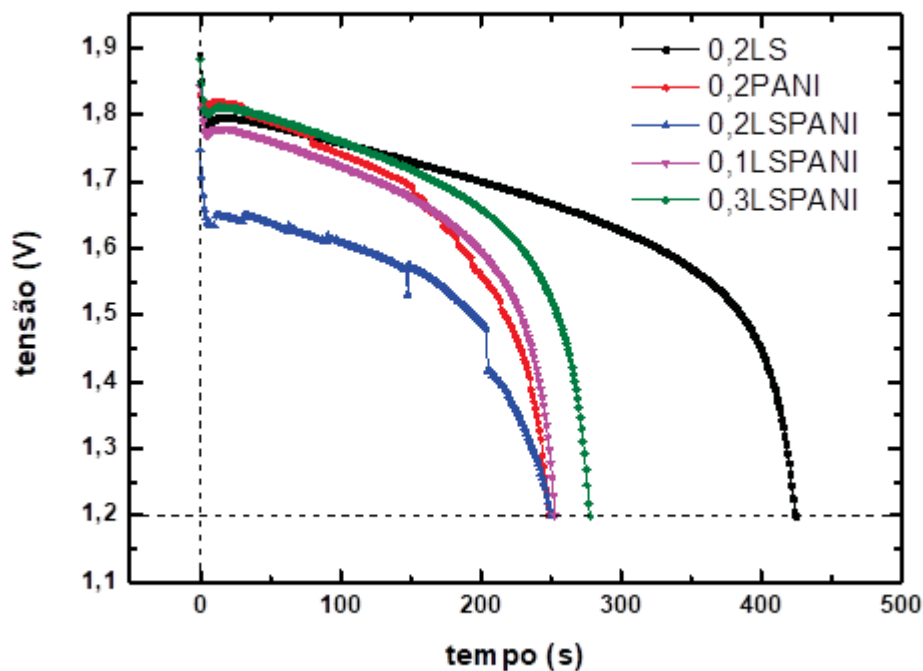
FIGURA 61 está apresentada as curvas de tensão por tempo dos testes.

TABELA 29 - TEMPO DE DESCARGA ATÉ ATINGIR A TENSÃO LIMITE

Amostra	Tempo
0,2LS	00:07:05,20
0,2PANI	00:04:09,0
0,2LSPANI	00:04:12,0
0,1LSPANI	00:04:14,0
0,3LSPANI	00:04:39,0

FONTE: O Autor (2022)

FIGURA 61 - CURVAS DE DESCARGA DE ALTA TAXA DE TENSÃO



FONTE: O Autor (2022).

A amostra 0,2LS foi a que apresentou o melhor desempenho, com quase o dobro do tempo para atingir a tensão limite, a amostra 0,3LSPANI, foi a que obteve o melhor desempenho entre as amostras com PANI. As demais amostras ficaram com resultados semelhantes.

Esta diferença pode estar atrelada ao mecanismo de atuação do lignosulfonato de sódio na placa negativa. Segundo Pavlov (2017) as reações da placa negativa são regidas por reações de dissolução - precipitação, e o lignosulfonato de sódio age dando estrutura e evitando a compactação do material ativo.

No teste fica evidente que a presença do lignosulfonato de sódio melhora as condições em altas taxas de descarga, uma vez que a amostra 0,3LSPANI apresentou uma melhora em comparação as outras, pois adicionando mais compósito de LSPANI-S é adicionado também uma maior quantidade de lignosulfonato de sódio.

4.9.2.3. Aceitação de carga

O teste de aceitação de carga foi realizado conforme apresentado no Item 3.10.2.3 - Aceitação de carga. Este teste é um teste voltado para aplicação *Start-Stop*, trazendo limites mínimos de corrente que a bateria deve carregar em cada estágio de carga. Para um estudo comparativo entre as amostras, não existe a necessidade de as amostras apresentarem valores que estejam dentro dos limites exigidos, mas é uma boa oportunidade para avaliar o desempenho dos aditivos quando submetidos a condições mais extremas.

Na TABELA 30 está apresentado os valores da norma e os valores obtidos em cada amostra, para os diferentes estágios de carga.

TABELA 30 - VALORES DE CORRENTES DO TESTE DE ACEITAÇÃO DE CARGA

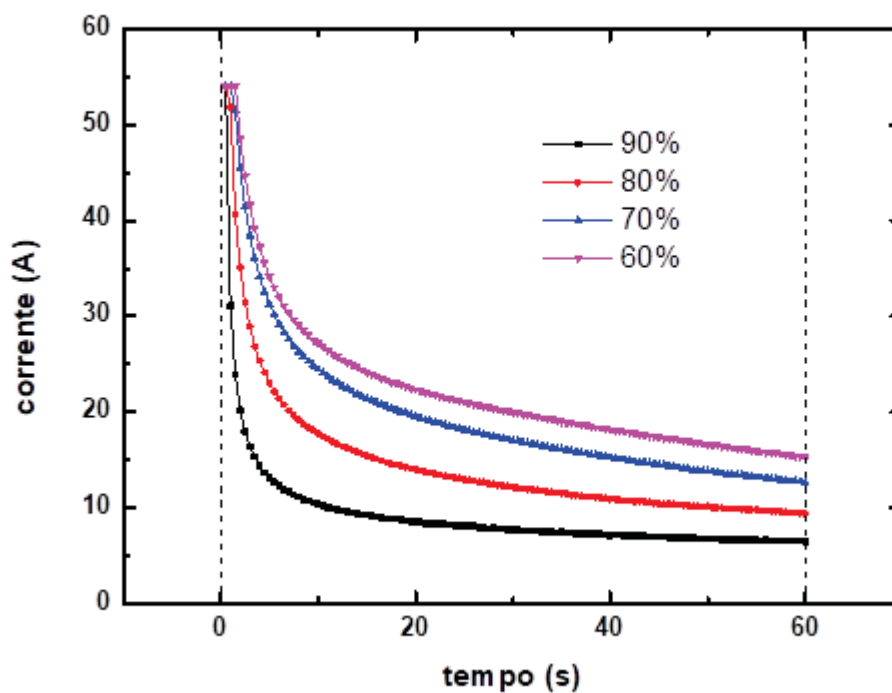
SoC	Tempo de carga (s)	Corrente mínima de carga (A)	0,2 LS	0,2 PANI	0,2 LSPANI	0,1 LSPANI	0,3 LSPANI
90%	1	13,50	31,33	29,55	31,12	20,85	37,92
	60	10,80	10,93	5,94	6,48	3,98	8,41
80%	1	27,00	35,26	54,00	51,79	37,77	49,35
	60	16,20	12,34	10,37	9,41	5,55	13,23
70%	1	40,50	36,25	54,00	54,00	54,00	54,00
	60	21,60	14,91	10,98	12,69	7,07	16,12
60%	1	54,00	35,01	54,00	54,00	54,00	54,00
	60	27,00	14,76	10,75	15,31	8,53	19,62

FONTE: O Autor (2022).

Em azul na TABELA 30 estão apresentados os valores exigidos pela norma *Start-stop*, em verde os valores que atendem a exigência da norma e em laranja os valores que estão abaixo da corrente.

Na FIGURA 62 está apresentada a curva de carga da amostra 0,2LSPANI nos 4 estágios de carga analisado. As curvas das demais amostras estão apresentadas no anexo.

FIGURA 62 - PERFIL DE CARGA DO TESTE DE ACEITAÇÃO DE CARGA - AMOSTRA 0,2LSPANI



FONTE: O Autor (2022).

No anexo estão apresentados também os gráficos para os estágios de carga diferentes, com todas as amostras.

Outra forma de avaliar os resultados é através do total de Ah carregado em cada etapa, os valores estão apresentados na TABELA 31, e a

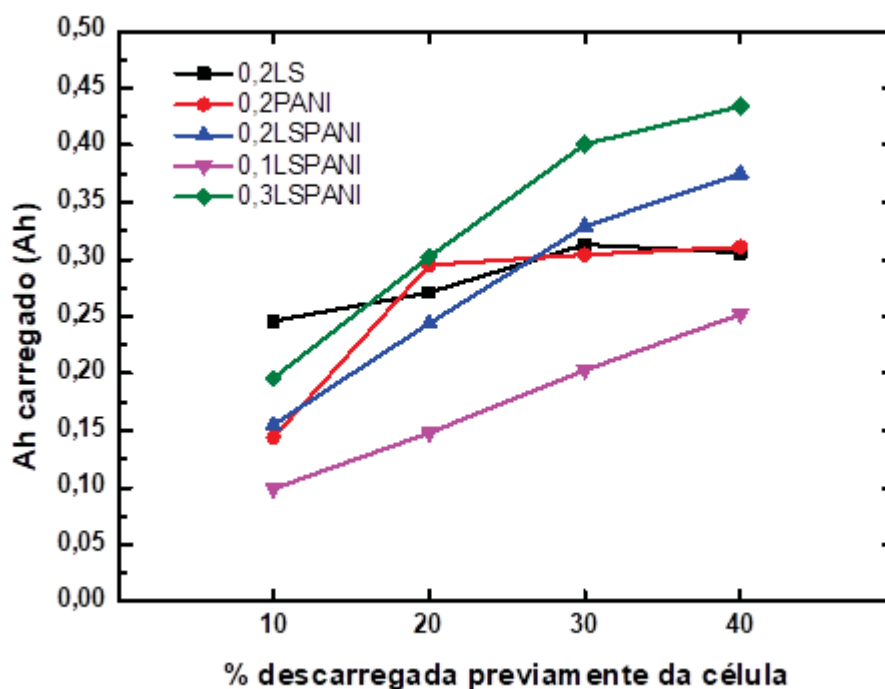
FIGURA 63 é mostrado os valores juntos.

TABELA 31 - RESULTADOS DE AH CARREGADO PARA CADA ESTÁGIO DE CARGA

% descarregada	0,2LS	0,2PANI	0,2LSPANI	0,1LSPANI	0,3LSPANI
10	0,246	0,144	0,155	0,099	0,196
20	0,271	0,295	0,244	0,148	0,302
30	0,313	0,304	0,329	0,203	0,401
40	0,306	0,311	0,375	0,252	0,434

FONTE: O Autor (2022).

FIGURA 63 - GRÁFICO DE AH CARREGADO POR % DE DESCARGA



FONTE: O Autor (2022)

Algumas avaliações são possíveis com estes dados. Em um SoC de 90 % a amostra 0,2LS foi a que apresentou o melhor resultado de aceitação de carga, atingindo as correntes especificadas na norma, nos tempos de carga de 1 s e 60 s. Todos os outros testes realizados com todas as amostras não atingiram os critérios do teste. Avaliando as primeiras correntes de carga, as amostras contendo PANI apresentaram uma corrente de carga superior a amostra de lignosulfonato de sódio nos estados de carga de 80 %, 70 % e 60 %, entretanto as amostras de PANI apresentam uma tendência de uma diminuição nesta corrente com o andamento do teste, sendo que a amostra de lignosulfonato de sódio esta queda de corrente é menor. Quanto maior a profundidade de descarga mais corrente inicial as amostras contendo PANI aceitam, conforme é possível verificar nos gráficos apresentados. Na TABELA 31 é apresentado o Ah total carregado de cada amostra nos diferentes estágios de carga. Com a diminuição do estágio de carga as amostras contendo PANI passaram a aceitar mais carga que a amostra de lignosulfonato de sódio, outra constatação é que com o aumento da quantidade de aditivo de LSPANI foi

verificado um aumento na aceitação de carga das placas. Este aumento da aceitação de carga no início da carga pode estar relacionado ao efeito capacitivo que o aditivo proporciona, conforme verificado nos testes com os eletrodos de aditivo pintado e nos testes que serão apresentados com os eletrodos de massa.

4.9.2.4. Durabilidade

Para avaliar a durabilidade das células um teste foi realizado baseando-se no teste normatizado da 50 % DOD da norma da VW75073-2017, conforme apresentado no Item 3.10.2.4 - Durabilidade.

O objetivo inicial era levar os conjuntos até que atingissem os limites estabelecidos nos testes. Entretanto, devido ao curto prazo para execução dos testes, e a necessidade de liberar o equipamento para uso, o teste foi interrompido após a execução do quinto ciclo, sendo realizados novamente em seguida os testes de capacidade, alta taxa de descarga e aceitação de carga.

Após o terceiro ciclo foi verificado que as placa positivas estavam muito degradadas, então foram formadas novas placas positivas para que elas não fossem o limitante da análise.

Em momento algum na etapa de descarga foi atingido o critério de parada do teste, que é a tensão do conjunto chegar a 1,67 V.

Um dado coletado foi o Ah total dos ciclos, assim é possível determinar a soma da carga efetiva dos conjuntos, pois o Ah descarregado é sempre o mesmo na ciclagem, assim é possível verificar quanto de corrente foi necessário para que a célula carregasse. Na

TABELA 32 estão apresentados os valores de Ah total de cada ciclo completado.

TABELA 32 - RESULTADOS DE AH TOTAL A CADA 40 CICLOS

Amostra	Ah total no microciclo 40	Ah total no microciclo 80	Ah total no microciclo 120	Ah total no microciclo 160	Ah total no microciclo 200
0,2LS	195,08	178,66	265,14	496,82	294,53
0,2PANI	260,27	267,15	307,32	613,28	333,98
0,2LSPANI	245,60	226,92	388,85	562,35	421,82
0,1LSPANI	290,43	381,71	480,01	706,25	487,21
0,3LSPANI	330,68	296,90	424,12	591,77	465,23

FONTE: O Autor (2022).

Com os valores apresentados na

TABELA 32 fica evidente que as placas contendo 0,2LS o Ah total é consideravelmente inferior que as demais amostras. Nas três primeiras medidas é possível verificar uma tendência de crescimento em Ah total, esta tendência pode ser devido a um envelhecimento da placa negativa, ou a degradação da placa positiva, esta resposta será obtida no decorrer dos testes, já a quarta medida o valor está bem elevado devido a troca das placas positivas, que acabaram por finalizar a sua formação completa no decorrer da ciclagem, gerando assim uma Ah total elevado.

Partindo do pressuposto que nas 5 horas de carga a placa retornou ao estágio de carga de 100 %, pode-se concluir que a diferença de Ah na etapa de carga está relacionada a evolução gasosa. A presença da PANI no material ativo aumenta a evolução de hidrogênio.

4.9.2.5. Teste de capacidade após envelhecimento da placa

Após o teste de durabilidade ser pausado, os conjuntos foram carregados e submetidos a um teste de capacidade. Os valores obtidos estão apresentados na

TABELA 33, realizando uma comparação com a última medida de capacidade antes do envelhecimento.

TABELA 33 - VALORES DE CAPACIDADE APÓS O ENVELHECIMENTO

Amostra	Capacidade antes do envelhecimento (Ah)	Capacidade após o envelhecimento (Ah)	Diferença (%)
0,2LS	33,16	33,22	0,18
0,2PANI	26,80	31,72	18,36
0,2LSPANI	27,91	29,49	5,66
0,1LSPANI	26,22	28,58	9,00
0,3LSPANI	28,01	29,61	5,71

FONTE: O Autor (2022).

Era esperado que após passar por um processo de envelhecimento a capacidade dos conjuntos diminuíssem, mas o que foi observado foi o contrário, com a maioria das amostras apresentando um aumento da capacidade em relação a última medida de capacidade realizada antes do envelhecimento. Somente a amostra de 0,2LS que a capacidade observada foi praticamente a mesma. Isto provavelmente se deve pelo fato de ter sido realizada a troca das placas positivas.

4.9.2.6. Teste de alta taxa de descarga após envelhecimento das placas

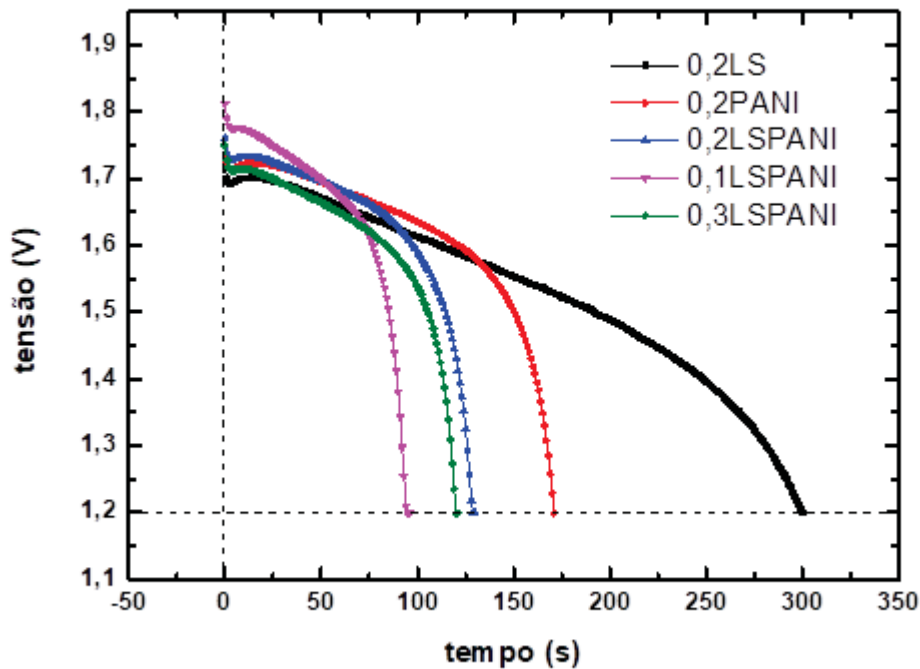
Da mesma forma que foi realizado nas medidas de capacidade, o teste de alta taxa de descarga foi realizado para verificar a influência do envelhecimento nesta análise. Os tempos para os conjuntos chegarem à tensão de 1,2 V estão apresentados na TABELA 34, e na FIGURA 64 estão apresentados os perfis de descarga dos conjuntos.

TABELA 34 - TEMPO DE DESCARGA DO TESTE DE ALTA TAXA DE DESCARGA APÓS ENVELHECIMENTO DOS CONJUNTOS

Amostra	Tempo antes do envelhecimento	Tempo antes do envelhecimento	Diferença (%)
0,2LS	00:07:05,2	00:05:00,8	-29,26
0,2PANI	00:04:09,0	00:02:51,9	-30,96
0,2LSPANI	00:04:12,0	00:02:09,4	-48,65
0,1LSPANI	00:04:14,0	00:01:35,2	-62,52
0,3LSPANI	00:04:39,0	00:02:00,8	-56,70

FONTE: O Autor (2022).

FIGURA 64 – TESTE DE ALTA TAXA DE DESCARGA APÓS O ENVELHECIMENTO



FONTE: O Autor (2022)

No teste de alta taxa de descarga as amostras contendo o aditivo de LSPANI apresentaram uma diminuição maior da capacidade de fornecer altas taxas de descarga em comparação a amostra 0,2LS e 0,2PANI, já as amostras de LS apresentaram um valor antes do envelhecimento com praticamente o dobro do tempo que as demais amostras.

Conforme apresentado nas discussões dos resultados iniciais da alta taxa de descarga o lignosulfonato de sódio tem um importante papel para que o conjunto tenha uma boa performance neste teste, e fica evidente que com o envelhecimento a falta de lignosulfonato de sódio é prejudicial para a performance das amostras.

4.9.2.7. Aceitação de carga após o envelhecimento dos conjuntos

Com o teste de aceitação de carga, será possível verificar como o envelhecimento influenciou na aceitação de carga e na capacitância das placas.

As placas foram submetidas ao mesmo teste realizado antes do envelhecimento, e os resultados antes e após estão apresentados na TABELA 35.

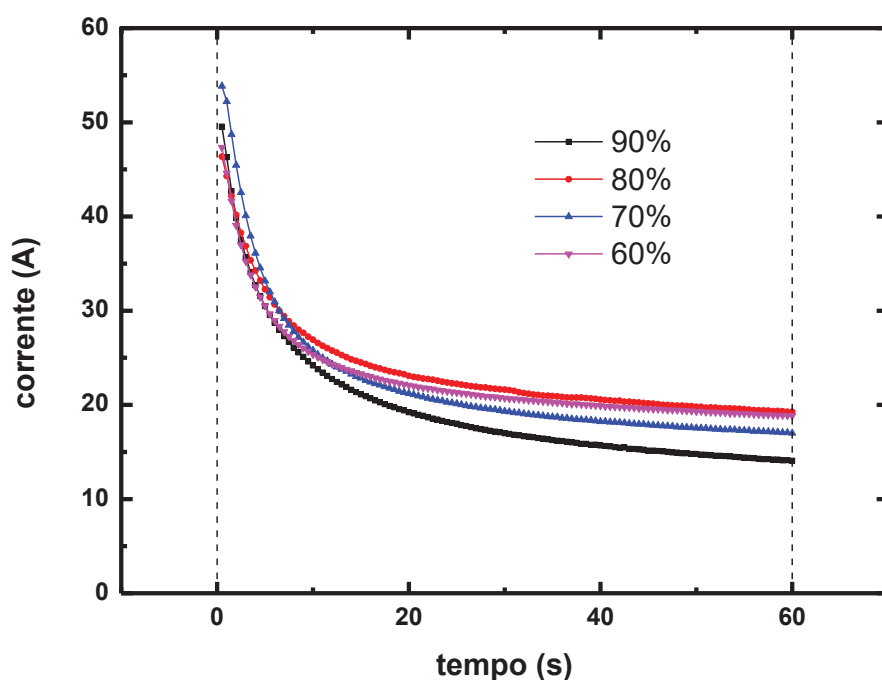
TABELA 35 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DE ACEITAÇÃO DE CARGA ANTES E APÓS ENVELHECIMENTO

SoC	Tempo de carga (s)	Corrente mínima de carga (A)	0,2 LS		0,2 PANI		0,2 LSPANI		0,1 LSPANI		0,3 LSPANI	
			Nova	Envelhecida	Nova	Envelhecida	Nova	Envelhecida	Nova	Envelhecida	Nova	Envelhecida
90%	1	13,50	31,33	46,28	29,55	45,77	31,12	45,62	20,85	34,07	37,92	40,61
	60	10,80	10,93	14,07	5,94	12,79	6,48	13,1	3,98	11,24	8,41	12,46
80%	1	27,00	35,26	44,29	54,00	40,71	51,79	47,005	37,77	39,79	49,35	40,995
	60	16,20	12,34	19,255	10,37	20,90	9,41	13,78	5,55	12,82	13,23	14,09
70%	1	40,50	36,25	52,21	54,00	52,21	54,00	47,66	54,00	37,12	54,00	41,85
	60	21,60	14,91	17,005	10,98	17,005	12,69	16,65	7,07	14,66	16,12	15,46
60%	1	54,00	35,01	47,34	54,00	54,00	54,00	45,14	54,00	35,8	54,00	49,83
	60	27,00	14,76	18,85	10,75	19,1	15,31	17,62	8,53	15,86	19,62	18,24

FONTE: O Autor, 2022

Pelos resultados apresentados é possível verificar que foi observada uma maior aceitação de carga nas placas após o envelhecimento, isto se deve pela sulfatação que as placas sofrem durante a ciclagem. Na FIGURA 65 está apresentada as curvas de aceitação de carga da amostra 0,2 LS.

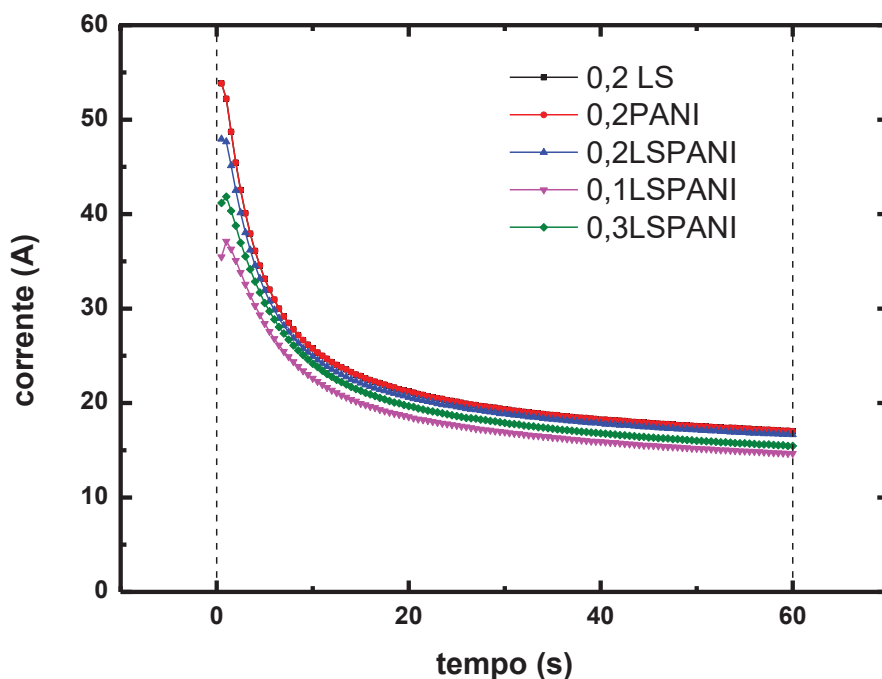
FIGURA 65 - CURVAS DE ACEITAÇÃO DE CARGA DA AMOSTRA 0,2LS APÓS O ENVELHECIMENTO



Fonte: O Autor (2022)

Nas amostras antes do envelhecimento, é possível observar uma tendência de curva diferente para cada estágio de carga trabalhado, sendo que os estados de carga maiores, a tendência era de uma queda rápida na corrente de carga, já nas amostras após o envelhecimento, todas possuem o mesmo padrão e muito similares independente do estado de carga da bateria, sinalizando mais um efeito que o envelhecimento traz para as baterias, uma aceitação de carga menor e igual, independente do estágio de carga que esteja. Na FIGURA 66 está apresentado uma comparação entre todas as amostras no estágio de carga de 70%.

FIGURA 66 - COMPARAÇÃO ENTRE AS DIFERENTES AMOSTRAS EM UM MESMO ESTÁGIO DE CARGA



FONTE: O Autor (2022)

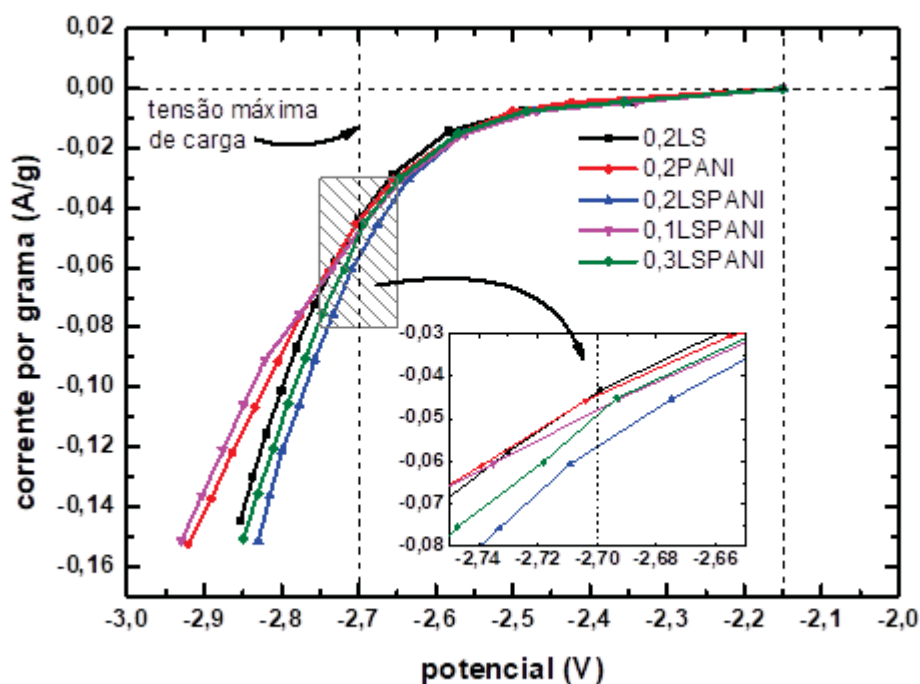
Na FIGURA 66 fica evidente o quão parecida as aceitações de carga são entre as amostras após o envelhecimento, com um valor inicial maior para as amostras com PANI, o que já tinha sido observado antes do envelhecimento, mas de forma geral a ciclagem leva as placas para um estágio mais igualitário na aceitação de carga. Os demais gráficos estão apresentados nos anexos.

4.9.2.8. Teste de Evolução de Hidrogênio

O conjunto utilizado para o teste de evolução de hidrogênio foi formado em ácido 1,060 kg/L, em seguida o ácido foi trocado para 1,280kg/L e realizada mais uma carga no conjunto, garantindo assim que as placas positivas estivessem totalmente formadas. Após esta carga foram aplicadas as correntes apresentadas na TABELA 11

Na FIGURA 67 estão apresentadas as curvas de evolução de hidrogênio para cada amostra.

FIGURA 67 - GRÁFICO DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO DAS PLACAS NEGATIVAS



FONTE: O Autor (2022).

O gráfico é plotado em corrente por grama de material ativo da placa. A massa da placa está apresentada na TABELA 36.

TABELA 36 - MASSA DE PLACAS NEGATIVAS UTILIZADAS NO TESTE DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Amostra	0,2LS	0,2PANI	0,2LSPANI	0,1LSPANI	0,3LSPANI
Massa (g)	69,22	65,58	66,04	66,09	66,38

FONTE: O Autor (2022).

Com os resultados apresentados na FIGURA 67 é possível verificar que na faixa de tensão até o valor de 2,67 V, que é o maior utilizado para carregar as baterias, a amostra de 0,2LS possui a menor evolução de hidrogênio, já as amostras contendo PANI e LSPANI apresentaram uma evolução maior, que vai de encontro com os resultados preliminares obtidos nos testes de durabilidade,

com as amostras de PANI e LSPANI com um Ah total de ciclagem maior que a amostra de LS.

4.9.3. Teste nos eletrodos de massa

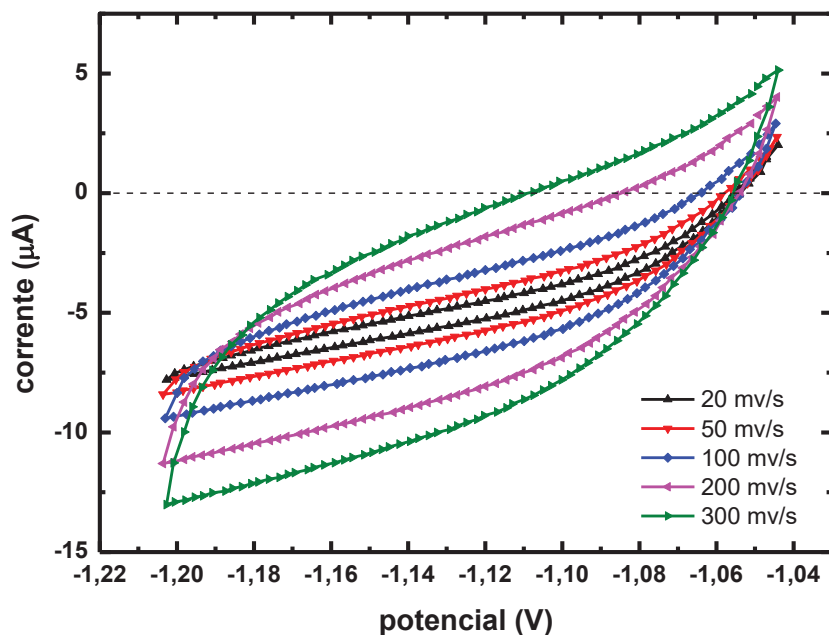
Os eletrodos de massa foram montados e o teste foi executado conforme apresentado no Item 673.10.3 - Teste nos eletrodos de massa

4.9.3.1. Voltametria cíclica nos eletrodos de massa

Da mesma forma que nos eletrodos pintados, foi realizada a verificação da capacitância das amostras dos eletrodos de massa preparados. A varredura ocorre partindo do OCP que as amostras assumiram, que para este caso todos foram na faixa de -1,05 V, varrendo as amostras +0,005 V a -0,155 V do OCP resultando em uma janela de 160 mV. As velocidades utilizadas foram de 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s e 300 mV/s.

O gráfico das diferentes velocidades de varredura para a amostra 0,2LS está apresentado na FIGURA 68, os demais gráficos das outras amostras estão disponíveis nos anexos.

FIGURA 68 - VOLTAMETRIA CÍCLICA EM DIFERENTES VELOCIDADES - AMOSTRA 0,2LS



FONTE: O Autor (2022).

Da mesma forma, nos eletrodos que foram realizados os testes dos materiais, foi determinado um potencial onde se observa a tendência de estabilidade para plotar as retas e definir a capacitância dos eletrodos.

As correntes dos eletrodos foram divididas pela massa de material ativo em cada eletrodo, conforme a TABELA 37.

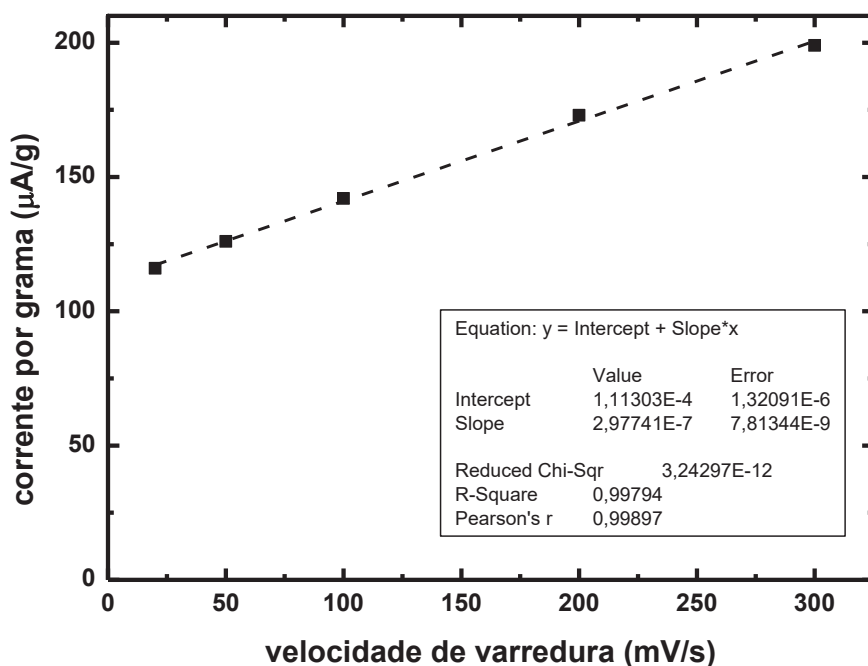
TABELA 37 - MASSA DE MATERIAL ATIVO NOS ELETRODOS DE MASSA

Amostra	0,2LS	0,2PANI	0,2LSPANI	0,1LSPANI	0,3LSPANI	0,2LSPANI4 BS
Massa de material ativo no eletrodo (g)	0,061	0,055	0,041	0,050	0,060	0,046

FONTE: O Autor (2022).

A reta plotada para a amostra 0,2 LS está apresentada na FIGURA 69, da mesma forma para as demais amostras os gráficos estão apresentados nos anexos.

FIGURA 69 - RETA PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACITÂNCIA - AMOSTRA 0,2LS



FONTE: O Autor (2022).

O coeficiente angular das retas é o valor da capacitância em F/g. Na TABELA 38 está apresentado os valores de capacitância das amostras.

TABELA 38 - VALORES DE CAPACITÂNCIA DOS ELETRODOS DE MASSA

Amostra	Capacitância (F/g)
0,2LS	0,0002965
0,2PANI	0,0002899
0,2LSPANI	0,01135
0,1LSPANI	0,04922
0,3LSPANI	0,02148

FONTE: O Autor (2022).

Em comparação com os valores de capacitância obtidos dos eletrodos pintados de aditivos, se tem uma diferença muito grande de valores, mas com estes resultados fica evidente o ganho em capacitância com a utilização do aditivo de LSPANI, frente a PANI e o LS, esta diferença é da ordem de 100X. Não é possível afirmar se a variação da capacitância está relacionada a uma mudança na área superficial da placa, ou a uma interferência na dupla camada,

mas é evidente que o compósito apresenta uma sinergia entre a PANI e o lignosulfonato de sódio no aumento da capacitância, quando comparado com as substâncias puras.

4.10. AVALIAÇÃO TESTE COM OS MATERIAIS NA MASSA

Os materiais utilizados não provocaram uma mudança significativa nas características físico-químicas da massa e das placas produzidas.

Nos testes de performance foi verificada uma diferença de desempenho. As placas contendo PANI apresentaram um decaimento de capacidade maior que a placa com lignosulfonato de sódio, assim como uma menor capacidade inicial. No teste de alta taxa de descarga, a amostra contendo lignosulfonato de sódio levou o dobro do tempo até atingir a tensão limite para fim do teste. No ensaio de Aceitação de carga, as amostras contendo PANI apresentaram uma maior aceitação de carga para menores estados de carga. O teste de durabilidade teve que ser interrompido no quinto ciclo, não apresentando diferenças consideráveis, desta forma o teste de durabilidade serviu para realizar o envelhecimento da placa negativa. Após esse envelhecimento foram realizados os mesmos testes de caracterização dos conjuntos. Foi observado um aumento da capacidade dos protótipos com aditivos contendo PANI, e uma estagnação da amostra com LS. Já no teste de alta taxa de descarga todas as amostras tiveram uma redução considerável de tempo de descarga, com as amostras contendo LSPANI apresentando um maior decaimento deste tempo. E no teste de aceitação de carga, foi verificado que as placas tendem a aceitar corrente de uma forma mais parecida entre elas, indiferente do estágio de carga e do aditivo utilizado, após passar por um processo de ciclagem.

Os testes em eletrodos de massa confirmaram o efeito capacitivo que o compósito apresenta no material ativo, como já havia sido observado nos testes de aceitação de carga.

5. CONCLUSÃO

Neste estudo foi realizada a produção de um compósito de lignosulfonato de sódio e Polianilina. Sendo investigada o melhor rota para a produção do compósito. Para chegar a essa conclusão os materiais foram caracterizados pelas técnicas de FRX, MEV, Granulometria a Lazer, FTIR e voltametria cíclica, chegando à conclusão que a rota utilizando ácido sulfúrico seria a melhor opção.

Em seguida o compósito foi testado como um substituto do lignosulfonato de sódio no material ativo negativo da bateria, realizando um estudo comparativo de desempenho em diferentes proporções de aditivos. Um novo aparato experimental foi desenvolvido para que fosse possível determinar o efeito capacitivo que a adição do compósito poderia ter no material ativo. Com este experimento e outros testes normatizados foi possível caracterizar a influência do compósito no funcionamento da bateria.

Os resultados obtidos mostram que a substituição do lignosulfonato de sódio pelo compósito não trouxe um ganho em capacidade ou altas taxas de descarga, mas em estágios parciais de carga as placas com o compósito apresentaram uma maior aceitação de carga nos instantes iniciais de carregamento, que condizem com os valores encontrados no teste de capacitância. A adição do compósito aumenta o efeito capacitivo da bateria, podendo ser um possível aditivo para aplicações em *start-stop*, onde a aceitação de carga em estágios de carga menores se faz necessária.

6. TRABALHOS FUTUROS

Uma possibilidade de trabalho futuro é avaliar o compósito como um aditivo no material ativo negativo, e não um substituto do lignosulfonato de sódio, assim as características observadas com lignosulfonato de sódio seriam mantidas e a avaliação dos efeitos capacitivos com a adição dos compósitos poderiam ser avaliadas. Outra opção de trabalho seria estudar outras rotas de produção do compósito de lignosulfonato de sódio e PANI, avaliando os efeitos no desempenho da bateria, assim como a utilização de outros polímeros condutores para esta aplicação.

7. REFERÊNCIAS

BARD, A. J. "Electrochemical methods: fundamentals and applications / Allen J. Bard, Larry R. Faulkner. - 2nd ed. Index. ISBN 0-471-04372-9. JOHN WILEY & SONS, INC.

CERICOLA, D.; SPAHR, M. "Nucleation and electrolytic deposition of on model carbon electrodes", *Journal of Power Sources* 324 (2016) 41-44.

ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G., Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic Metals*, v. 177, (2013) p.1-47.

DE CARVALHO, C. M. "Estudo de fatores que influenciam na macroporosidade de placas de baterias chumbo-ácido". 153 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo (2019).

DESHPANDE, N.G.; GUDAGE, Y.G.; SHARMA, R.; VYAS, J.C.; KIM, J.B.; LEE, Y.P.; "Studies on tin oxide intercalated PANI nanocomposite for ammonia gas sensing applications", *Sensors Actuators B Chem.* 138 (2009) 76–84.

FERNÁNDEZ, M.; VALENCIANO, J.; TRINIDAD, F.; MUÑOZ, N. "The use of activated carbon and graphite for the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications" *Journal of Power Sources* 195 (2010) 4458-4469.

GOU, H.; HE, J.; MO, Z.; ZHAO, Z.; "Ultrasonic preparation of cellulose/Ag/PANI conductive composites and its electrical properties", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 7295.

HAO, Z.; XU, X.; WANG, H.; LIU, J.; YAN, H. " Review on the roles of carbon materials in lead-carbon batteries" *Ionics* 24 (2018) 951-965.

HONG, B.; JIANG, L.; XUE, H.; LIU, F.; JIA, M.; LI, J. LIU, Y. "Characterization of nano-lead-doped active carbon and its application in lead-acid battery" *Journal of Power Sources* 270 (2014) 332-341.

JUNG, J.; ZHANG, L.; ZHANG J. "Lead-Acid Battery Technologies: Fundamentals, Materials, and Applications" CRC PressTaylor & Francis Group, 1ª Edition. 2016.

JAIWAL, A.; CHALASANI, S. C. "The role of carbon in the negative plate of the lead-acid battery" *Journal of Energy Storage* 1 (2015) 15-21.

JEON, I-Y. et al. Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling. *PNAS.* v. 109, p. 5588-5593. 2012.

K, N.; ROUT, C. S. "Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications" *RSC Adv.*, 2021, 11, 5659-5697

KARDEN, E. Development trends for future automobiles and their demand on the battery. In: GARCHE, J.; KARDEN, E.; MOSELEY, P. T.; RAND, D. A. J. Lead-Acid Batteries for Future Automobiles. 1 Ed., Oxford: Elsevier, 2017. 3-25.

KURZWEIL, P.; GARCHE, J. Overview of batteries for future automobiles. In: GARCHE, J.; KARDEN, E.; MOSELEY, P. T.; RAND, D. A. J. Lead-Acid Batteries for Future Automobiles. 1 Ed., Oxford: Elsevier, 2017. 27-96.

LABAT'2021 "Proceedings of the 11th International Conference on Lead-Acid Batteries (Extended Abstracts)". 8 -11 June 2021, Virtual Conference 266 pages, Language: English, ISSN: 2367-4881 (print), ISSN: 2738-8468 (online)

LACH, J.; WRÓBEL, K.; WRÓBEL, J.; PODSADNI, P. CZERWINSKI, A. "Applications of carbon in lead-acid batteries: a review" Journal of Solid State Electrochemistry 23 (2019) 693-705.

LÉON, V. et al. Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine. Chemical Communications. v. 47, p. 10936-10938. 2011.

LI, X.; ZHANG, Y.; SU, Z.; ZHAO, Y. ZHAO, X. WANG, R. " Graphene nanosheets as backbones to build a 3D conductive network for negative active materials of lead-acid batteries" Journal of Applied Electrochemistry 47 (2017) 619-630.

LIMA, C. A. "Caracterização bioquímica de lesões neoplásicas via espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de fourier". 67 f. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, (2015)

LOGESHKUMAR, S.; MANOHARAN, R. "Influence of some nanostructured materials additives on the performance of lead acid battery negative electrodes" Electrochimica Acta 144 (2014) 147–153.

LONG, Q.; MA, G.; XU, Q.; MA, C.; NAN, J.; LI, A.; CHEN, H. "Improving the cycle life of lead-acid batteries using three-dimensional reduced graphene oxide under the high-rate partial-state-of-charge condition" Journal of Power Sources 343 (2017) 188-196.

MATTOSSO, L. H. C. "Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades" Química Nova 19(4) (1996) 388-399.

MAY, G. J.; DAVIDSON, A.; MONAHOV, B. "Lead batteries for utility energy storage: A review" Journal of Energy Storage 15 (2018) 145-157.

MOSELEY, P. T. " High rate partial-state-of-charge operation of VRLA batteries" Journal of Power Sources 127 (2004) 27-32.

MOSELEY, P. T.; RAND, D.A.J.; DAVIDSON, A.; MONAHOV, B. "Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead-acid battery: A review of progress" Journal of Energy of Storage 19 (2018) 272-290.

MOSTAFAEI, A.; ZOLRIASATEIN, A. "Synthesis and characterization of conducting PANI nanocomposites containing ZnO nanorods" *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 22 (4) (2012) 273–280.

NARESH, V.; JINDAL, S.; GAFFOOR, S. A.; MARTHA, S.K. "Titanium dioxide-reduced grapheme oxide hybrid as negative electrode additive for high performance lead-acid batteries" *Journal of Energy Storage* 20 (2018) 204-212.

NARESH, V.; BHATTACHARJEE, U.; MARTHA, S. K. "Boron doped graphene nanosheets as negative electrode additive for high-performance lead-acid batteries and ultracapacitors" *Journal of Alloys and Compounds* 797 (2019) 595-605.

NARESH, V.; MARTHA, S. K. "Carbon coated SnO₂ as a negative electrode additive for high performance lead acid batteries an supercapacitors" *Journal of The Electrochemical Society* 166 (2019) 551-558.

CHAUHAN, N. P. S.; MOZAFARI, M; "Polyaniline: An introduction and overview". In: *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline - 1st Edition*, Elsevier, 2019 . 1-10

PAVLOV, D. "A handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product". 2 Ed. Oxford: Elsevier, 2017.

RAND, D. A. J.; MONSELEY, P. T. Lead-acid battery fundamentals. In: GARCHE, J.; KARDEN, E.; MOSELEY, P. T.; RAND, D. A. J. *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*. 1 Ed., Oxford: Elsevier, 2017. 97-132.

SWOGGER, S. W.; EVERILL, P.; DUBEY, D. P.; SUGUMARAN, N. "Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance" *Journal of Power Sources* 261 (2014) 55-63.

TONG, P.; ZHAO, R.; ZHANG, R.; YI, F.; SHI, G.; LI, A.; CHEN, H. "Characterization of lead (II)-containing activated carbon and its excellent performance of extending lead-acid battery cycle life for high-rate partial-state-of-charge operation" *Journal of Power Sources* 286 (2015) 91-102.

WANG, L.; ZHANG, H.; CAO, G.; ZHANG, W. ZHAO, H.; YANG, Y. "Effect of activated carbon surface functional groups on nano-lead electrodeposition and hydrogen evolution and its applications in lead-carbon batteries" *Electrochimica Acta* 186 (2015) 654-663.

WANG, F.; HU, C.; ZHOU, M.; WANG, K.; LIAN, J.; YAN, J.; CHENG, S.; JIANG, K. "Research progresses of cathodic hydrogen evolution in advanced lead-acid batteries" *Science Bulletin* 61 (2016) 451-458.

WANG, L.; ZHANG, W.; GU, L.; GONG, Y.; CAO, G.; ZHAO, H.; YANG, Y.; ZHANG, H. "Tracking the morphology evolution of nano-lead electrodeposits on the internal surface of porous carbon and its influence on lead-carbon batteries" *Electrochimica Acta* 222 (2016) 376-384.

WANG, L.; ZHANG, H.; ZHANG, W.; CAO, G.; ZHAO, H.; YANG, Y. "Enhancing cycle performance of lead-carbon battery anodes by lead-doped porous carbon composite and graphite additives" *Materials letters* 206 (2017) 113-116.

WANG, L.; ZHANG, H.; ZHANG, W.; GUO, H.; CAO, G.; ZHAO, H.; YANG, Y. "A new nano lead-doped mesoporous carbon composite as negative electrode additives for ultralong-cyclability lead-carbon batteries" *Chemical Engineering Journal* 337 (2018) 201-209.

XIANG, J.; DING, P.; ZHANG, H.; WU, X.; CHEN, J.; YANG, Y. "Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead-acid battery electrode for high-rate partial-state-of-charge operation" *Journal of Power Sources* 241 (2013) 150-158.

XIANG, J.; HU, C.; CHEN, L.; ZHANG, D.; DING, P.; CHEN, D.; LIU, H.; CHEN, J.; WU, X.; LAI, X. "Enhanced performance of Zn(II)-doped lead-acid batteries with electrochemical active carbon in negative mass" *Journal of Power Sources* 328 (2016) 8-14.

YEUNG, K. K.; ZHANG, X.; KWOK, S. C. T.; CIUCCI, F.; YUEN, M. M. F. "Enhanced cycle life of lead-acid battery using graphene as a sulfation suppression additive in negative active material" *RSC Advances* 5 (2015) 71314-71321.

YIN, J.; LIN, N.; ZHANG, W.; LIN, Z.; ZHANG, Z.; WANG, Y.; SHI, J.; BAO, J.; LIN, H. "Highly reversible lead-carbon battery anode with lead grafting on the carbon surface" *Journal of Energy Chemistry* 27 (2018) 1674-1683.

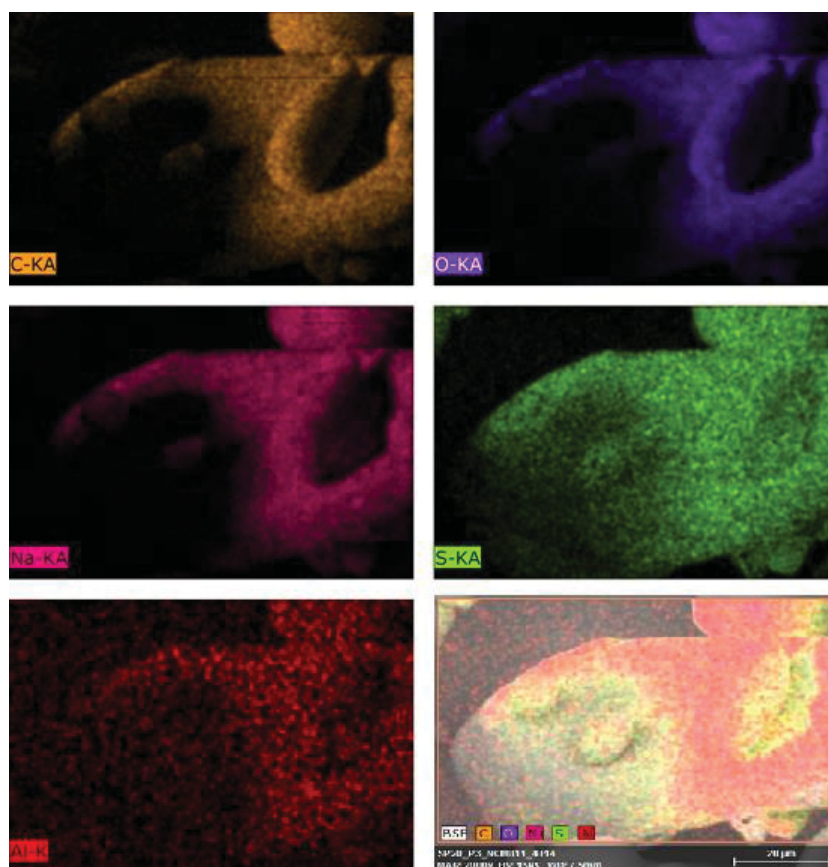
YIN, J.; LIN, N.; LIN, Z.; WANG, Y.; SHI, J.; BAO, J.; LIN, H.; ZHANG, W. "Optimized lead carbon composite for enhancing the performance of lead-carbon battery under HRPSoC operation" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 832 (2019) 266-274.

ZHAO, R.; ZHAO, W.; ZHANG, T.; ZHAO, H.; LV, D.; SHI, G.; CHEN, H. "Preparation of $Pb_xO_y@SiO_2$ /Carbon composite and its electrochemical properties investigation in lead-acid battery" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 814 (2018) 38-44.

8. ANEXOS

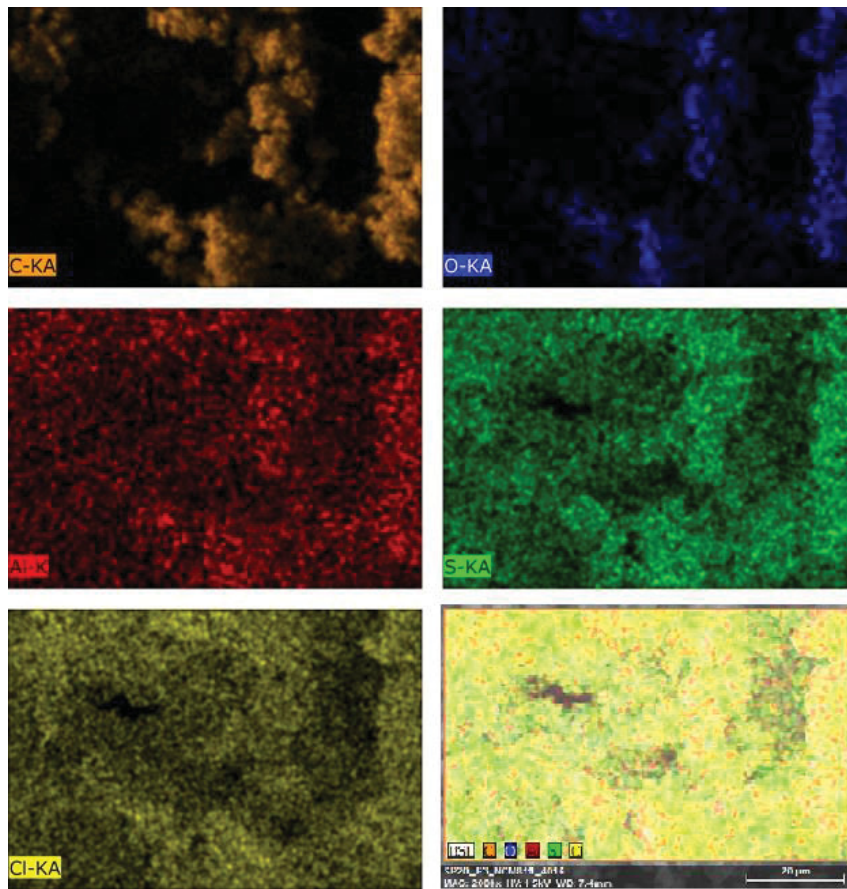
1. Caracterização de EDS das amostras polimerizadas e de LS.

Figura A1 - EDS LS



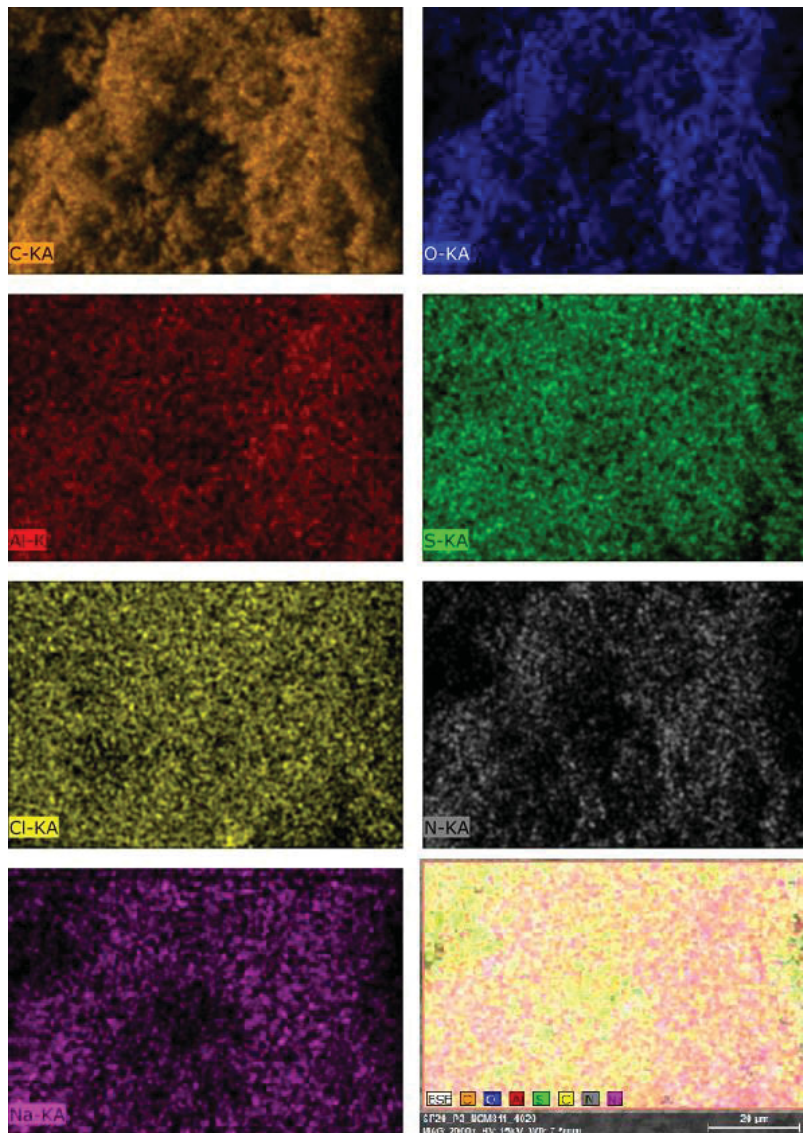
Fonte: O Autor (2022)

Figura A2 - EDS PANI-CI



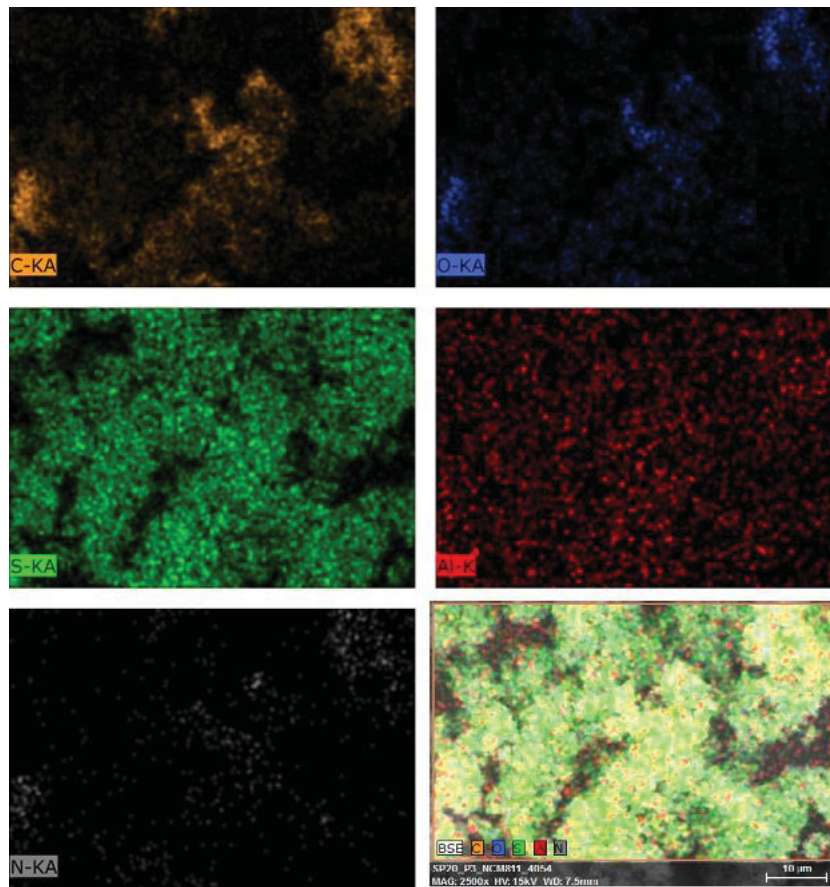
Fonte: O Autor (2022)

Figura A3 - EDS LSPANI-CI



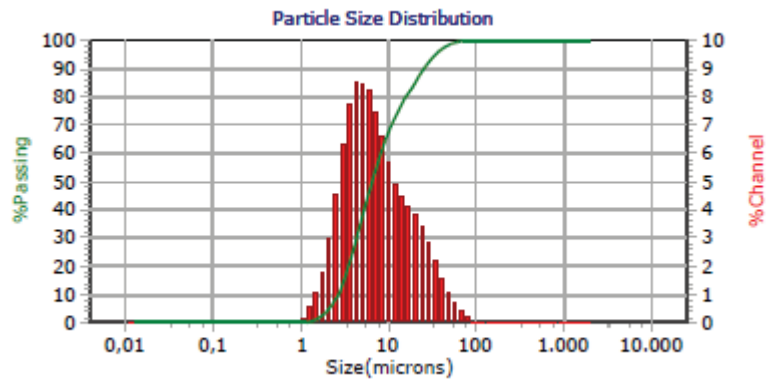
Fonte: O Autor (2022)

Figura A4 - EDS PANI-S



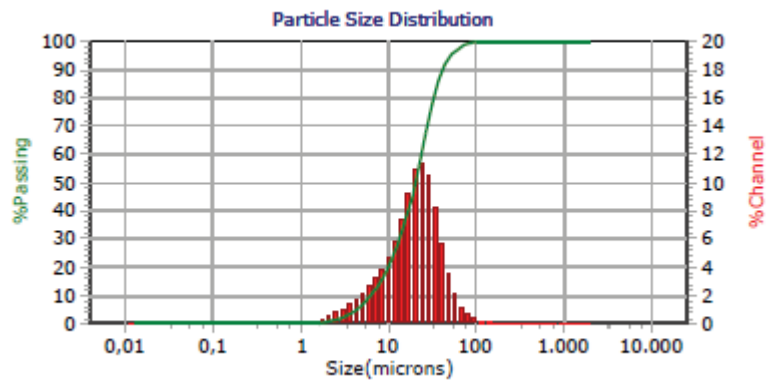
Fonte: O Autor (2022)

Figura A7 - Distribuição granulométrica LSPANI-CI



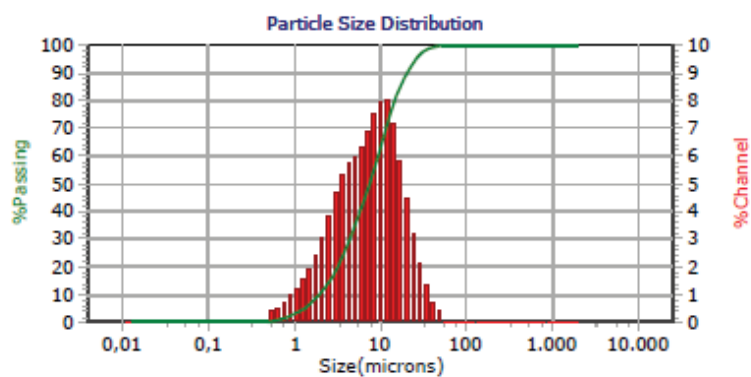
Fonte: O Autor (2022)

Figura A8 - Distribuição granulométrica PANI-S



Fonte: O Autor (2022)

Figura A9 - Distribuição granulométrica LSPANI-S

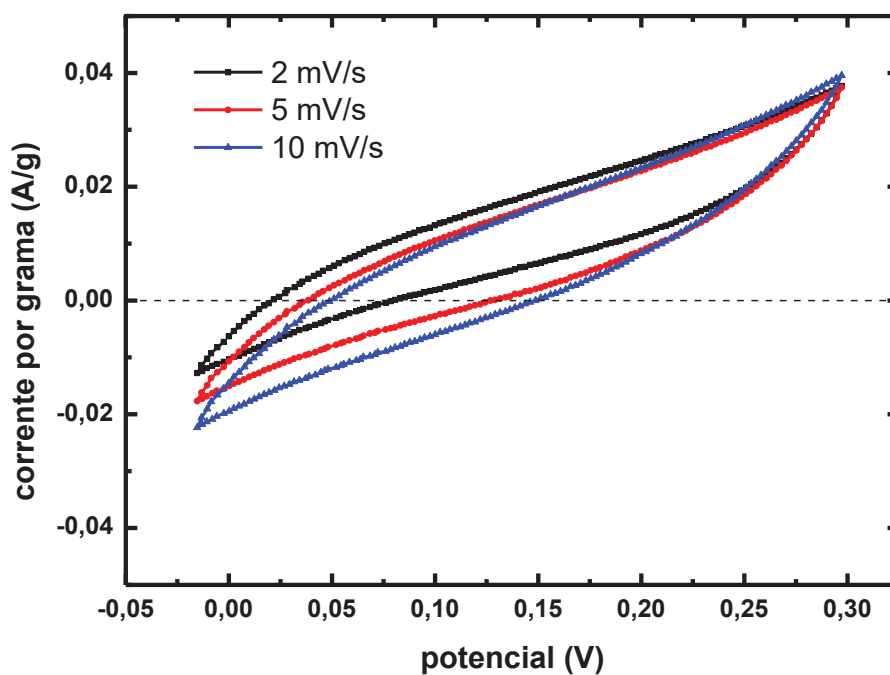


Fonte: O Autor (2022)

3. Voltametrias cíclicas das amostras de materiais polimerizados e LS.

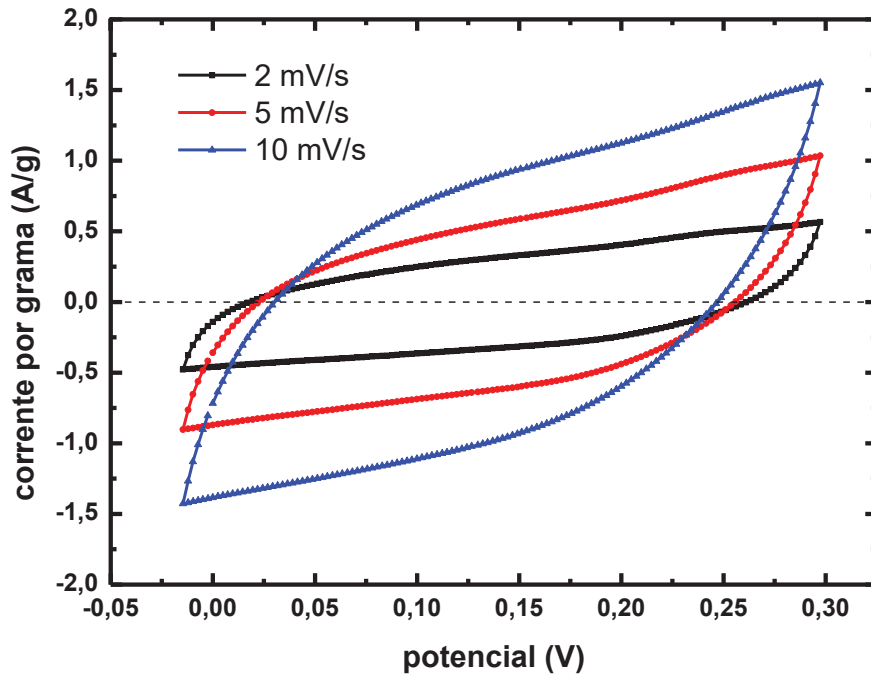
3.1. Voltametria das amostras em diferentes velocidades

Figura A10 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades - LS



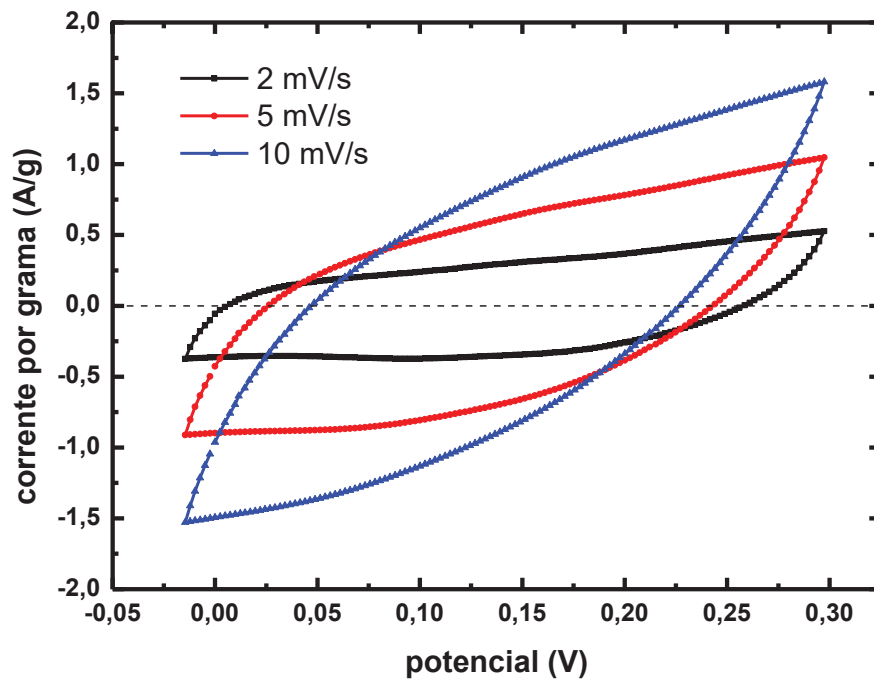
Fonte: O Autor (2022)

Figura A11 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades – PANI-Cl



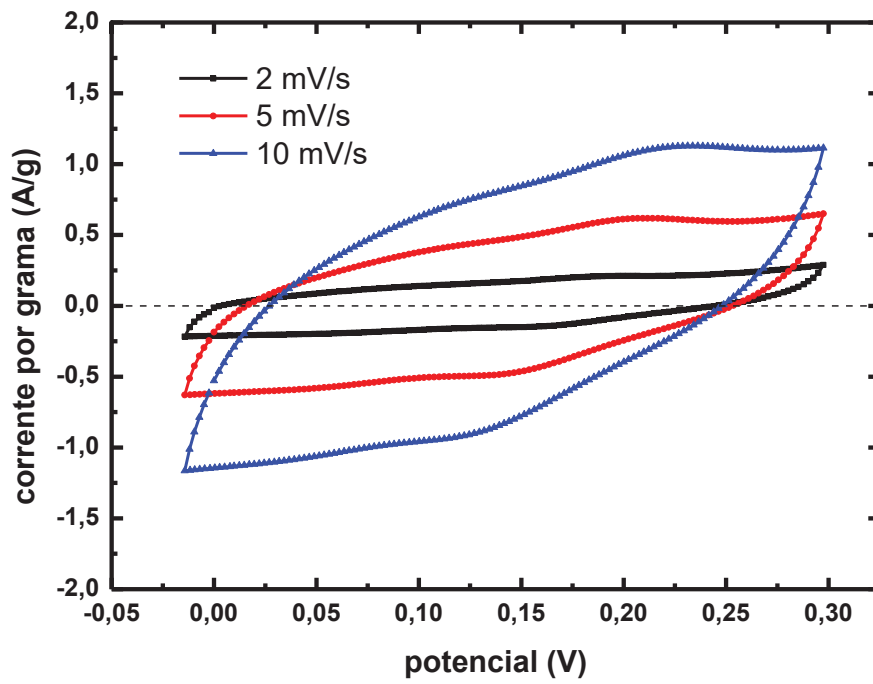
Fonte: O Autor (2022)

Figura A12 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades – LSPANI-CI



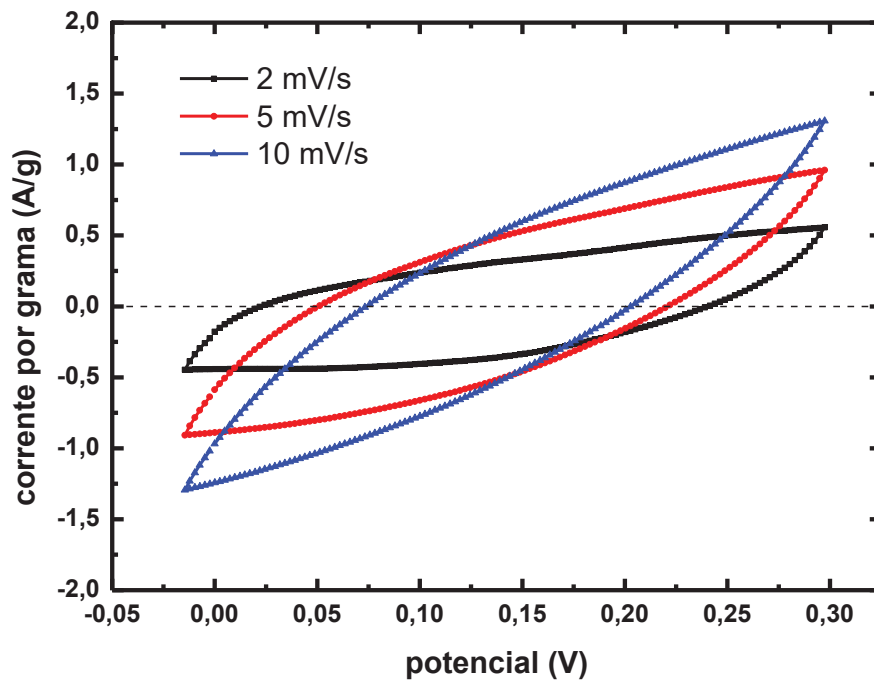
Fonte: O Autor (2022)

Figura A13 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades – PANI-S



Fonte: O Autor (2022)

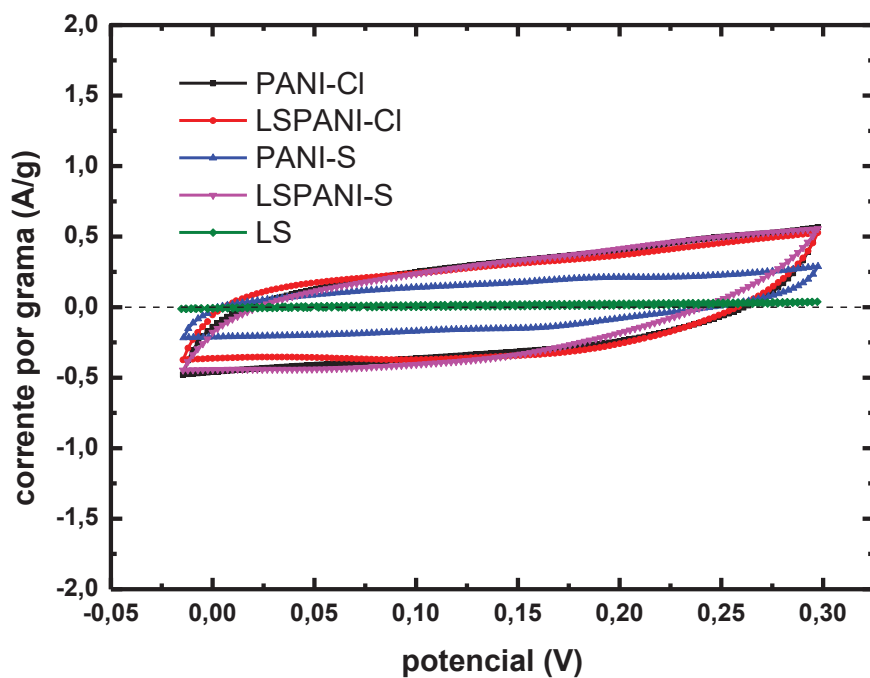
Figura A14 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades – LSPANI-S



Fonte: O Autor (2022)

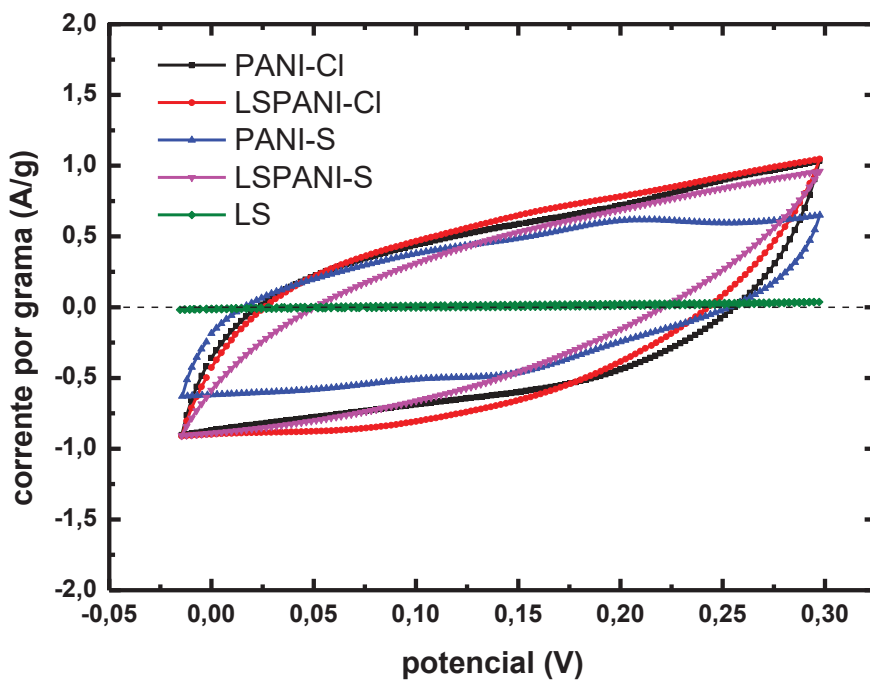
3.2. Voltametria de diferentes amostras na mesma velocidade.

Figura A15 - Voltametria cíclica de diferentes amostras na velocidade de 2mV



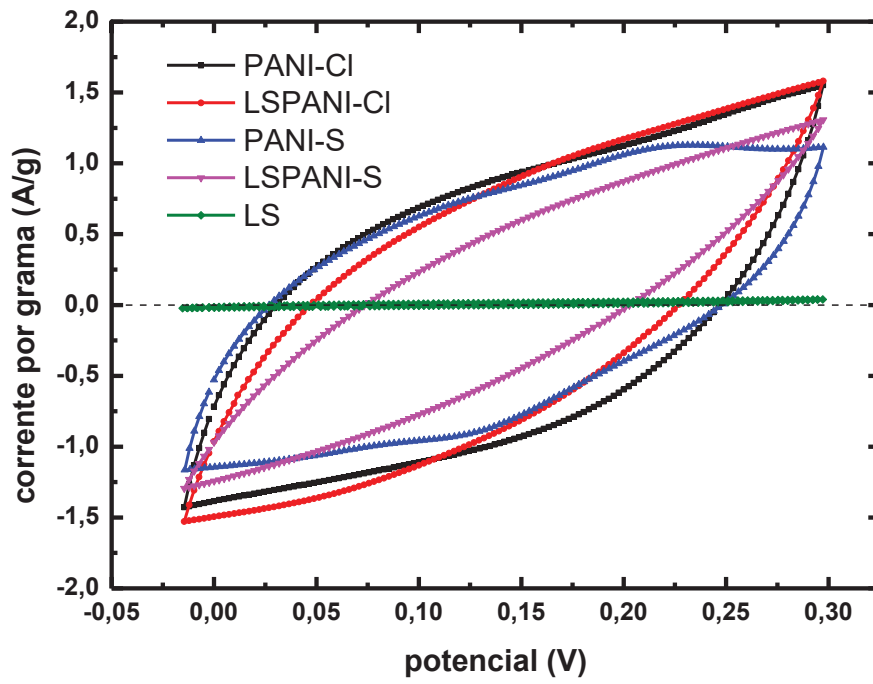
Fonte: O Autor (2022)

Figura A16 - Voltametria cíclica de diferentes amostras na velocidade de 5mV



Fonte: O Autor (2022)

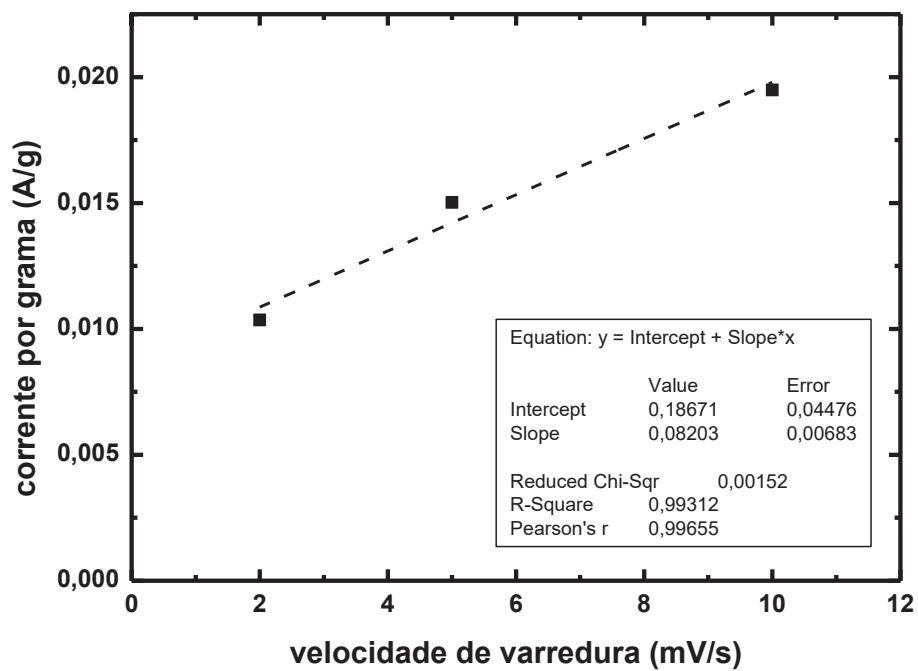
Figura A17 - Voltametria cíclica de diferentes amostras na velocidade de 10mV



Fonte: O Autor (2022)

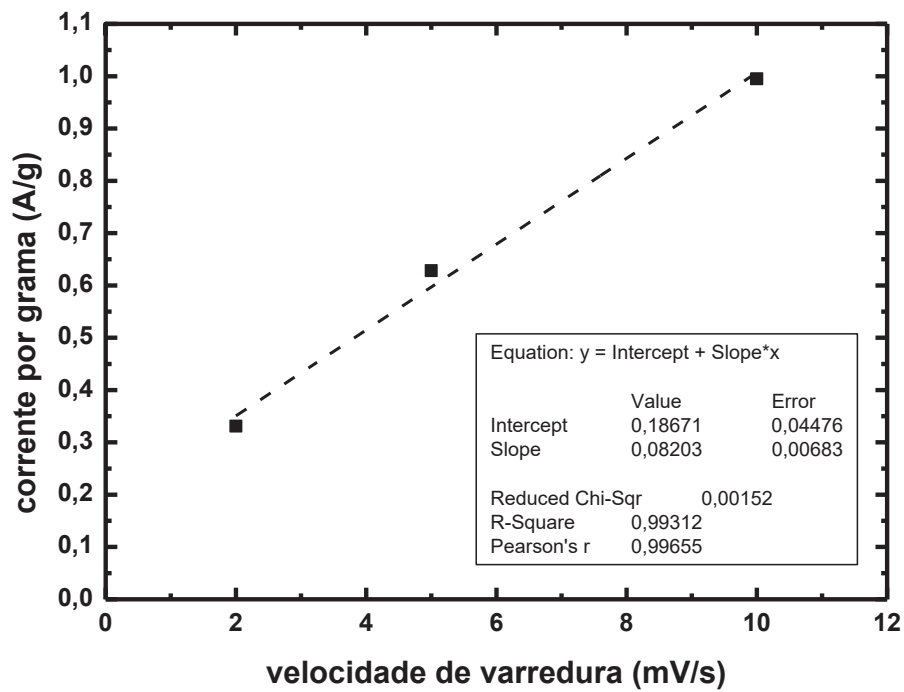
4. Retas plotadas para determinação da capacitância dos eletrodos pintados.

Figura A18 - Reta para determinar a capacitância da amostra LS



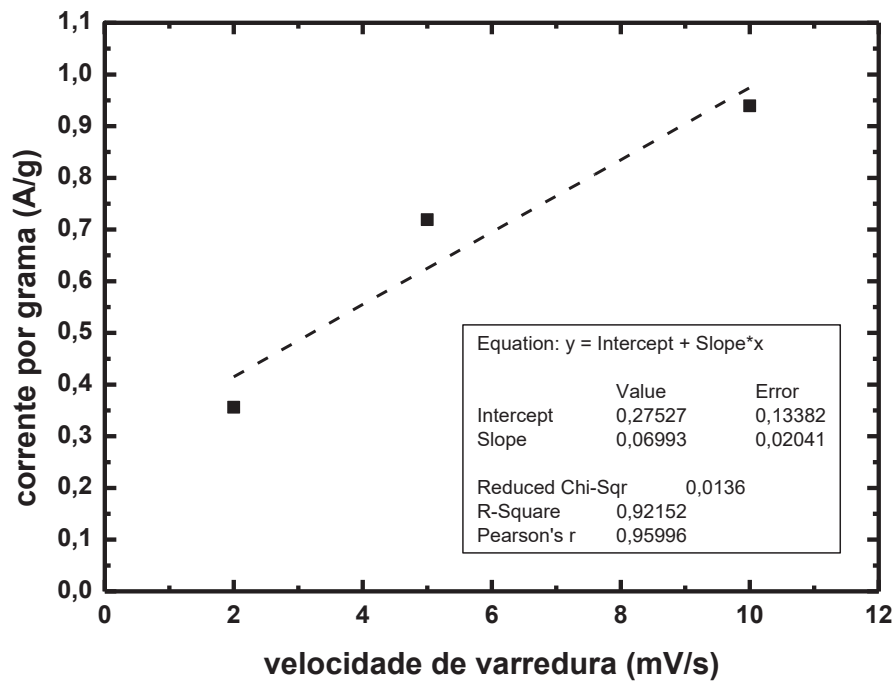
Fonte: O Autor (2022)

Figura A19 - Reta para determinar a capacitância da amostra PANI-CL



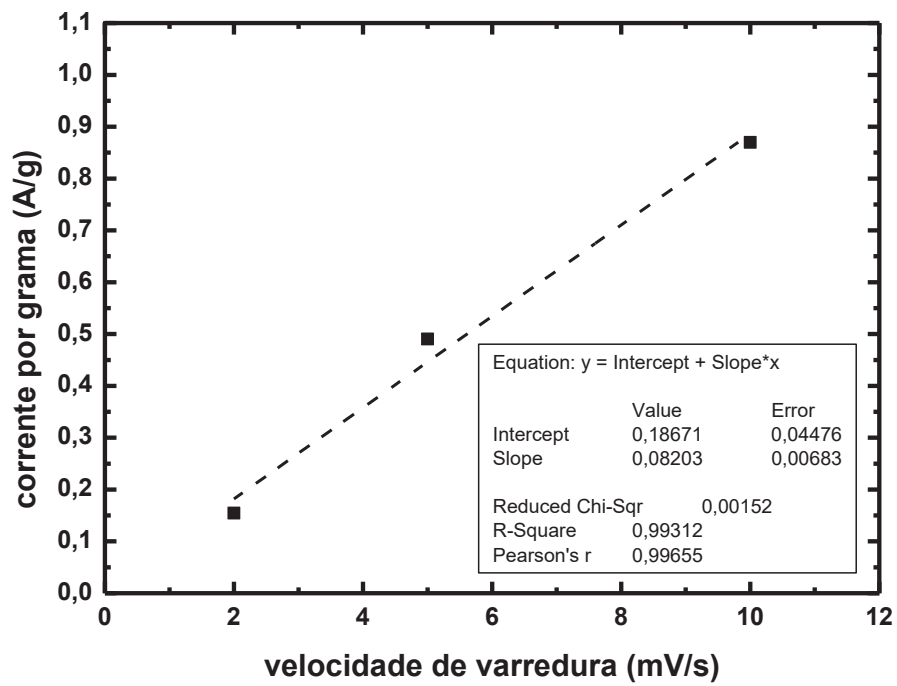
Fonte: O Autor (2022)

Figura A20 - Reta para determinar a capacitância da amostra LSPANI-CL



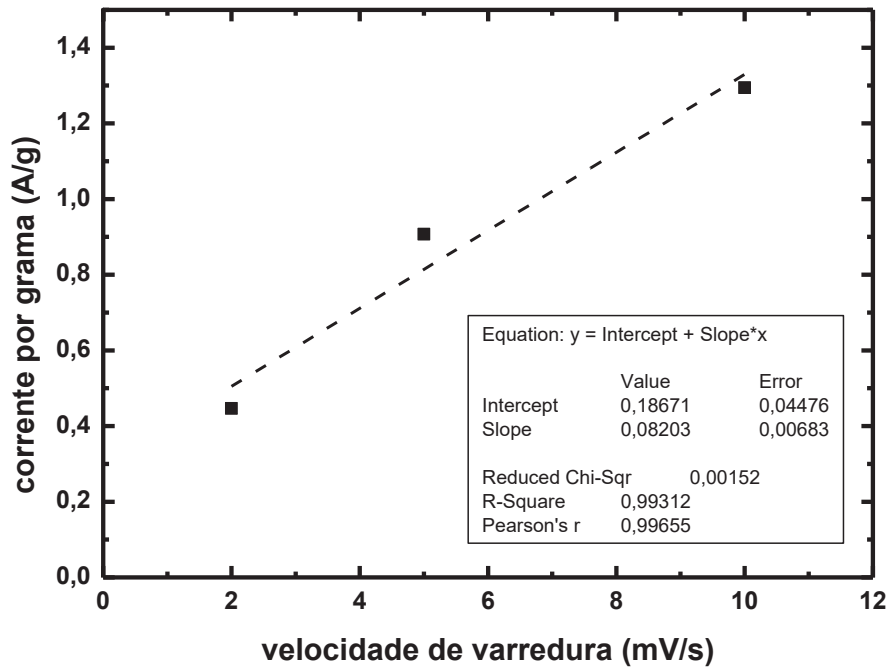
Fonte: O Autor (2022)

Figura A21 - Reta para determinar a capacitância da amostra PANI-S



Fonte: O Autor (2022)

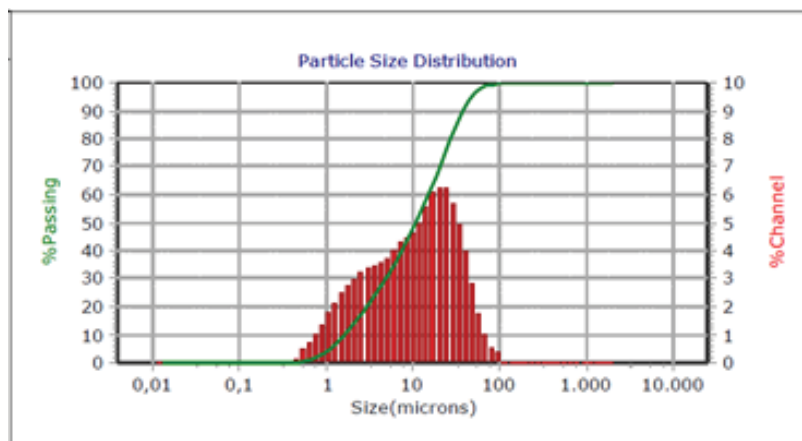
Figura A22 - Reta para determinar a capacitância da amostra LSPANI-S



Fonte: O Autor (2022)

5. Distribuição do tamanho de partícula do LO

Figura A23 - Histograma de distribuição de tamanho de partículas do LO.

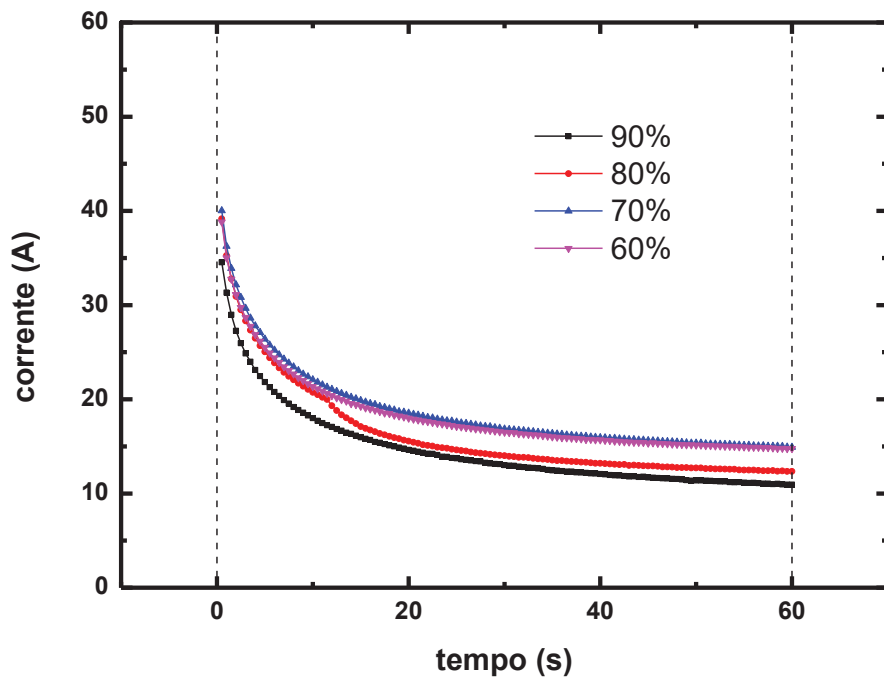


Fonte: O Autor (2022)

6. Testes de desempenho

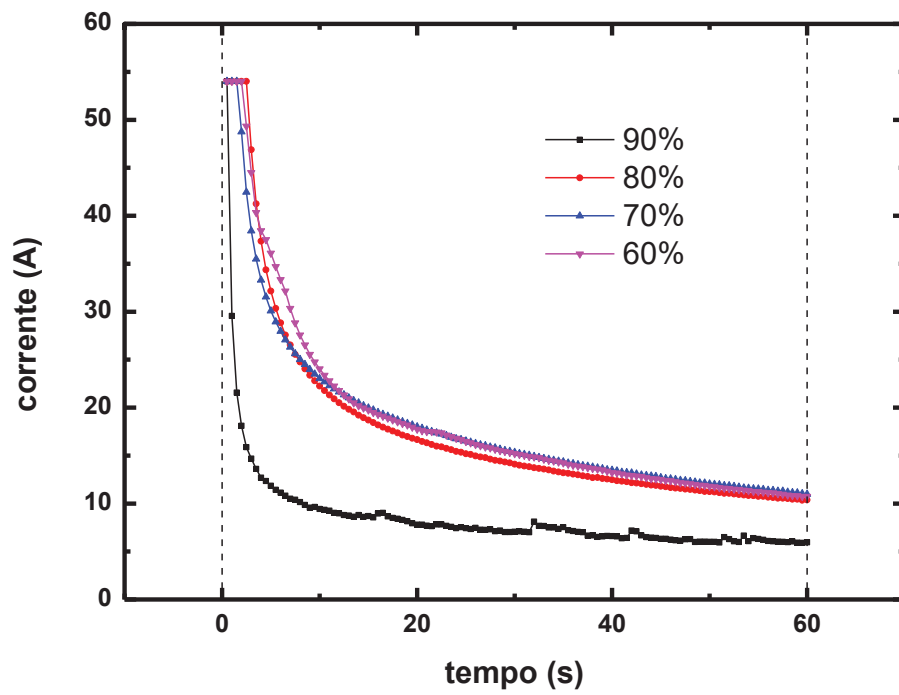
6.1. Perfis de tensões de carga do teste de aceitação de carga para cada amostra nos 4 estágios de SOC.

Figura A24 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga - Amostra 0,2LS



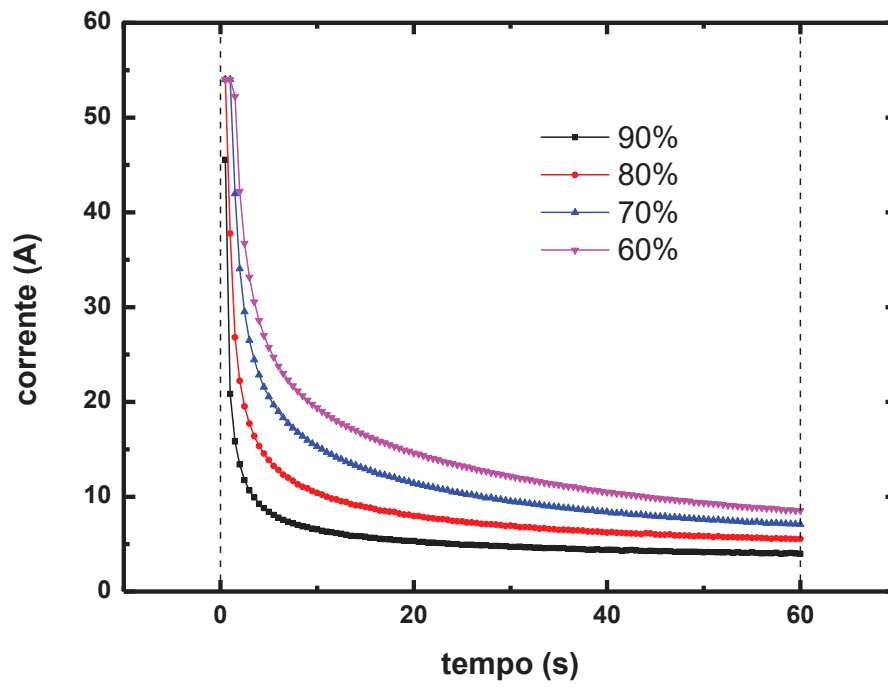
Fonte: O Autor (2022)

Figura A25 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga - Amostra 0,2PANI



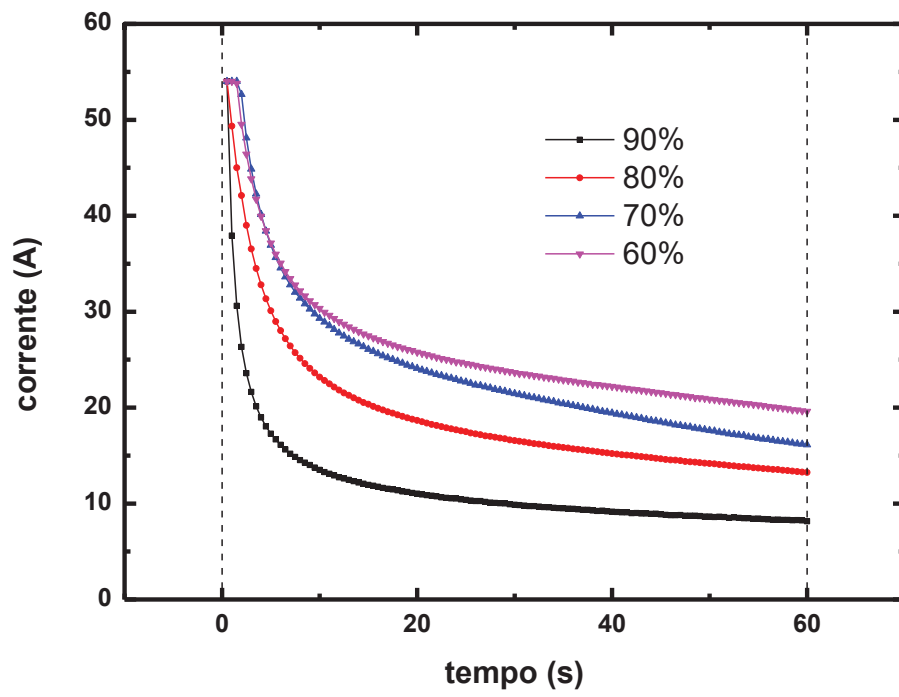
Fonte: O Autor (2022)

Figura A26 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga - Amostra 0,1LSPANI



Fonte: O Autor (2022)

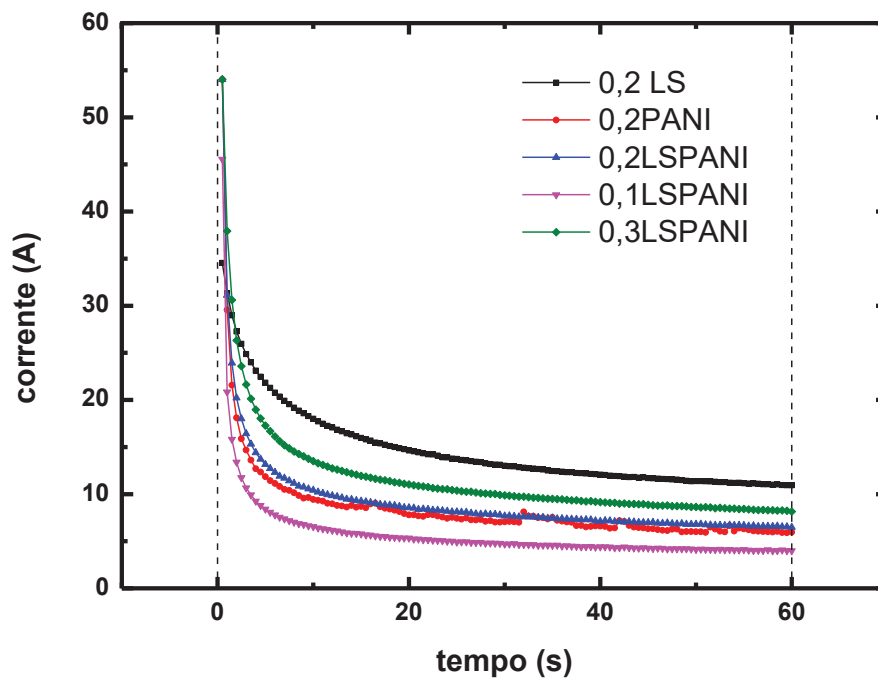
Figura A27 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga - Amostra 0,3LSPANI



Fonte: O Autor (2022)

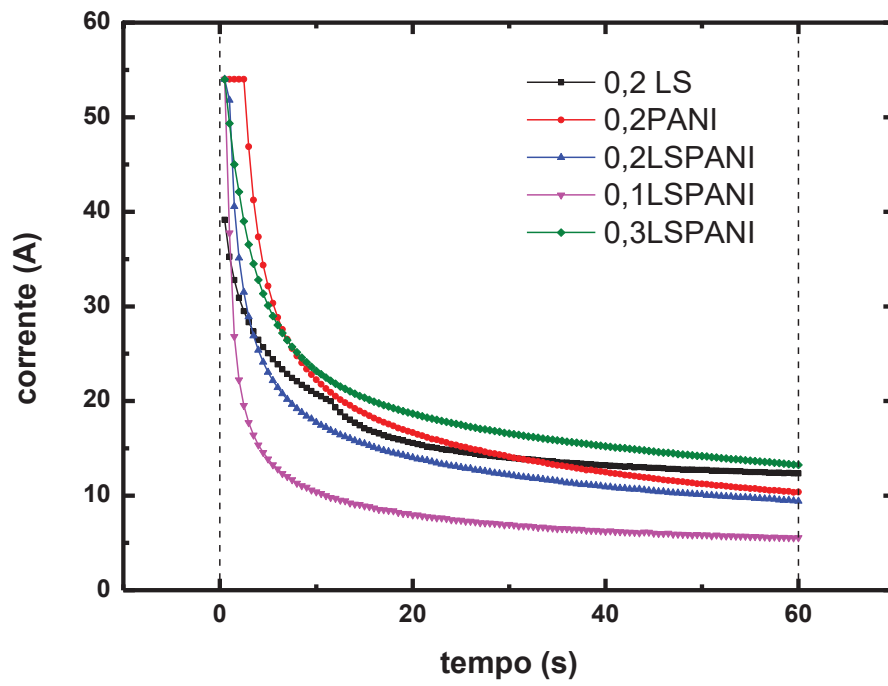
6.2. Os estágios de carga diferentes com todas as amostras.

Figura A28 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga – SOC 90%



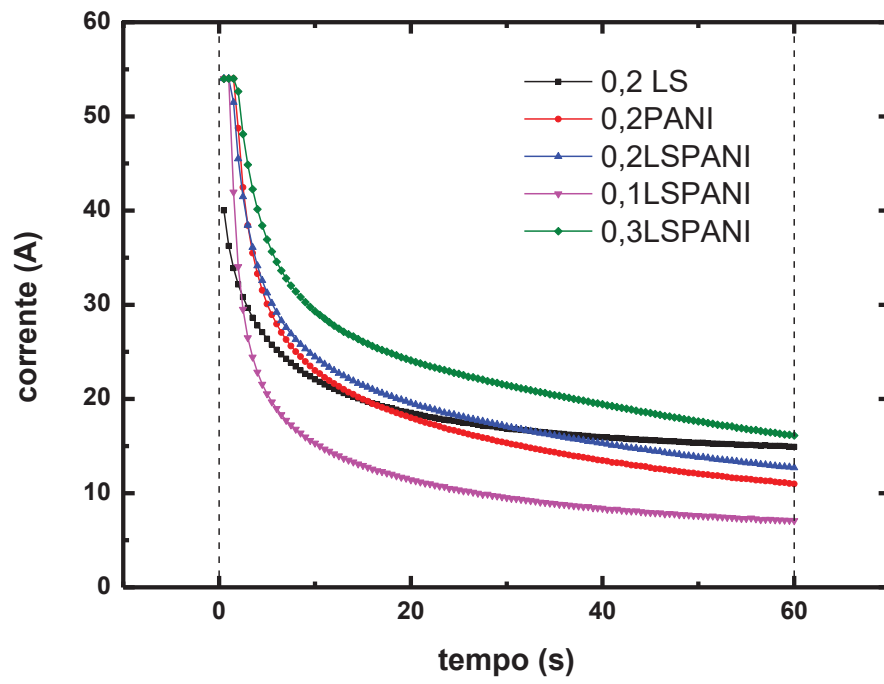
Fonte: O Autor (2022)

Figura A29 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga – SOC 80%



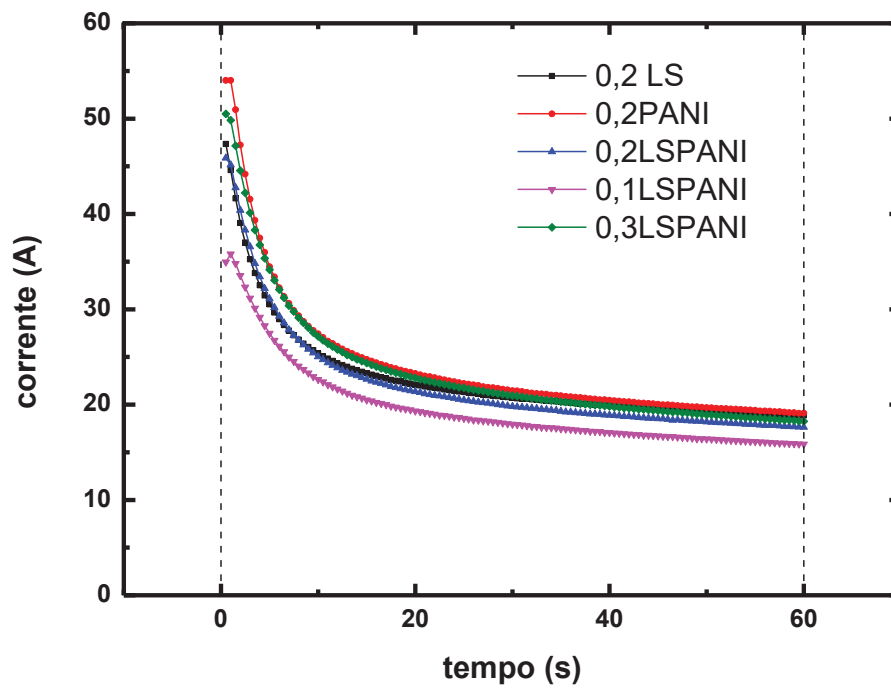
Fonte: O Autor (2022)

Figura A30 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga – SOC 70%



Fonte: O Autor (2022)

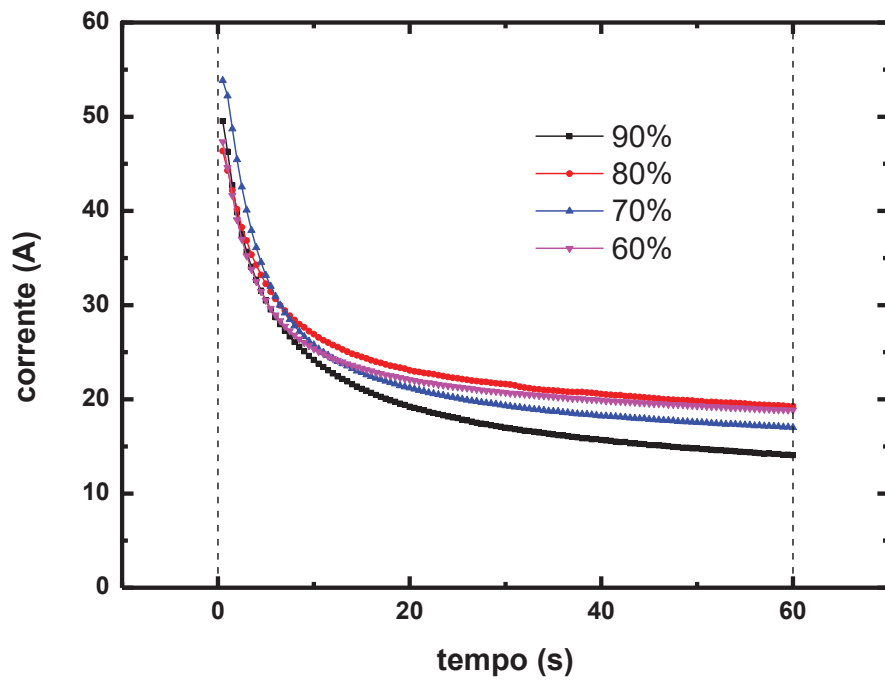
Figura A31 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga – SOC 60%



Fonte: O Autor (2022)

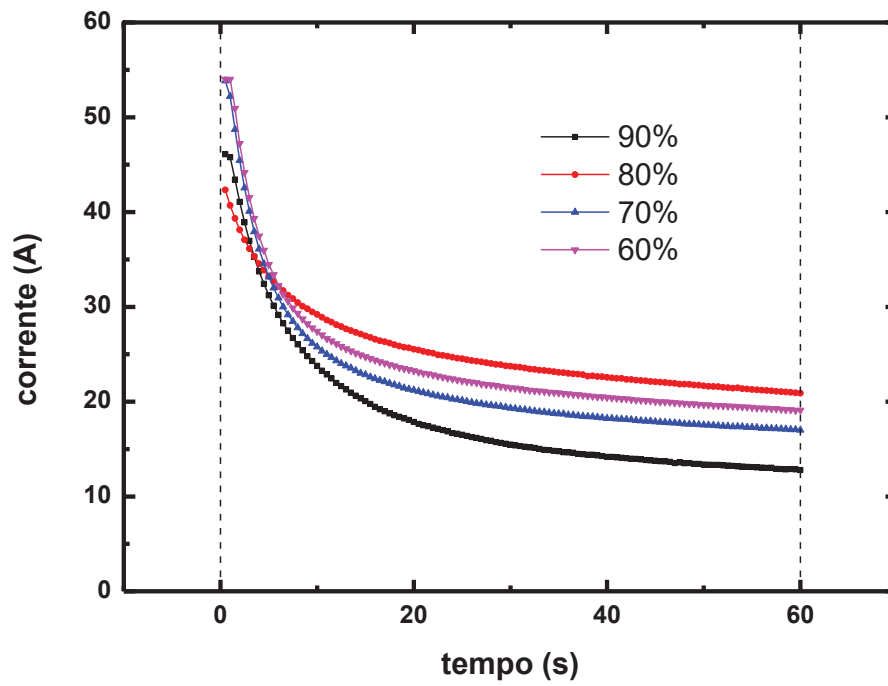
6.3 Perfis de tensões de carga do teste de aceitação de carga para cada amostra nos 4 estágios de SOC após o teste de durabilidade.

Figura A32 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga após durabilidade- Amostra 0,2LS



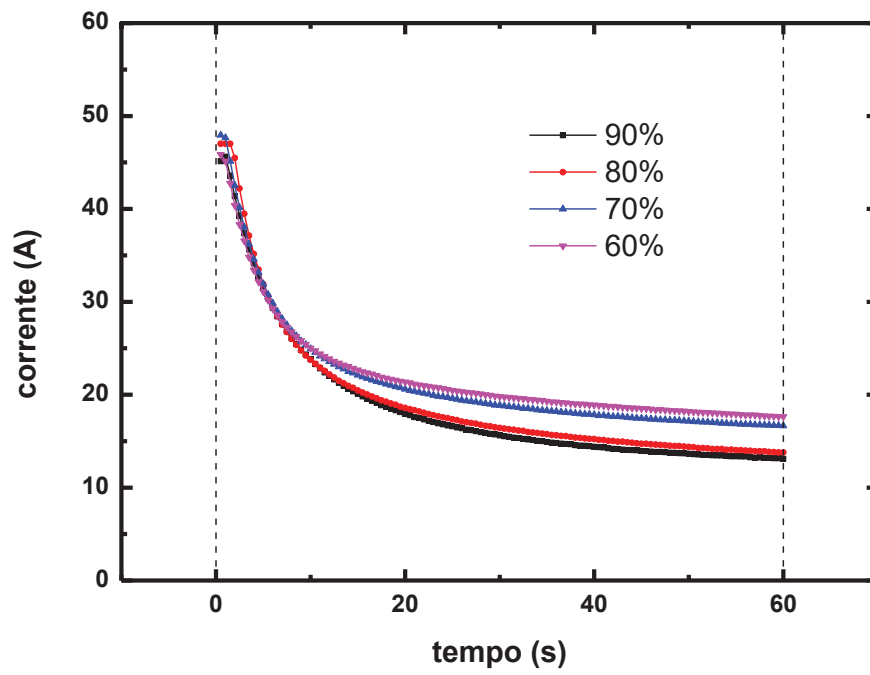
Fonte: O Autor (2022)

Figura A33 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga após durabilidade-
Amostra 0,2PANI



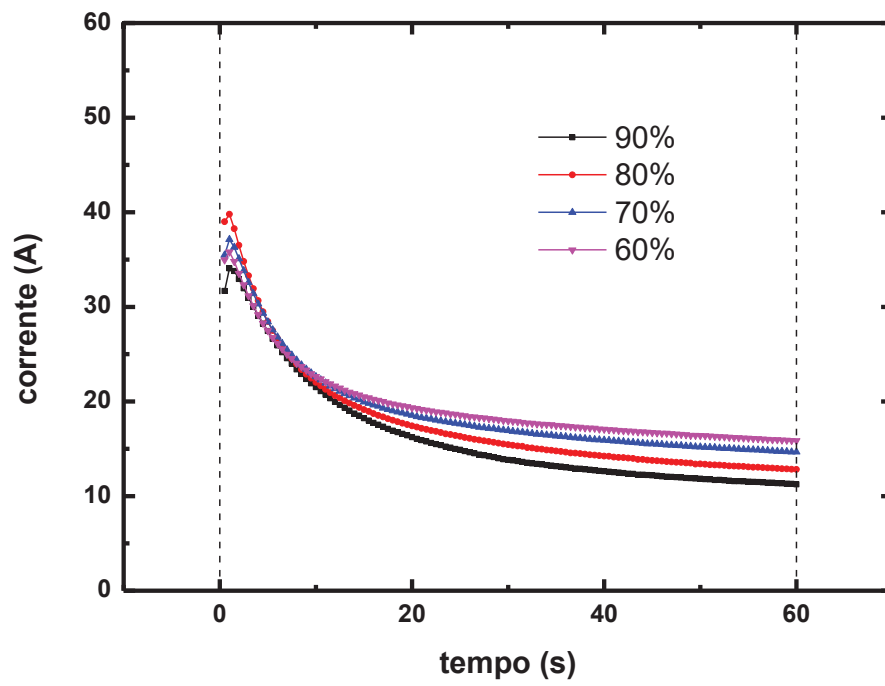
Fonte: O Autor (2022)

Figura A34 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga após durabilidade-
Amostra 0,2LS



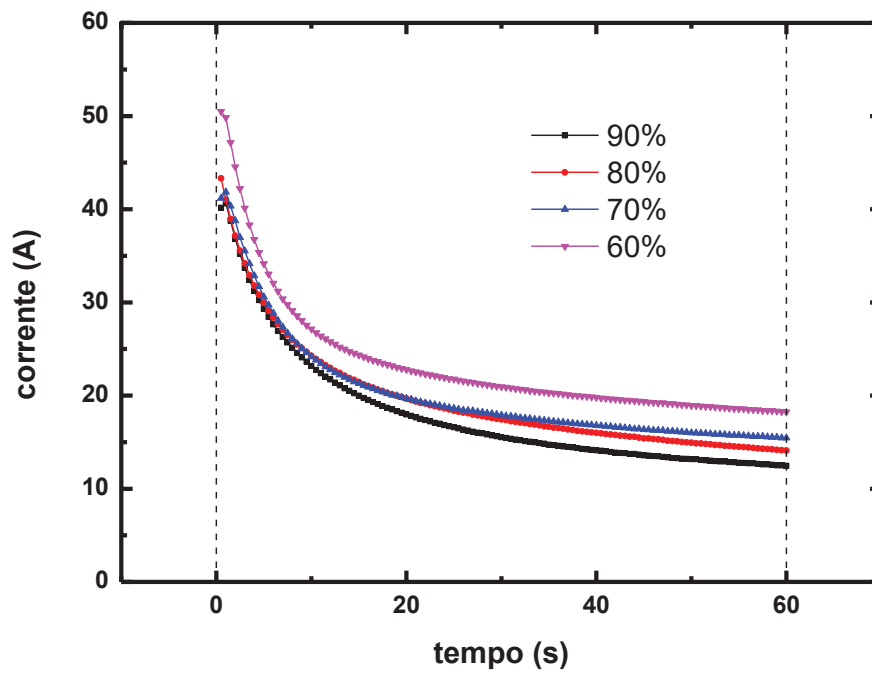
Fonte: O Autor (2022)

Figura A35 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga após durabilidade- Amostra 0,1LSPANI



Fonte: O Autor (2022)

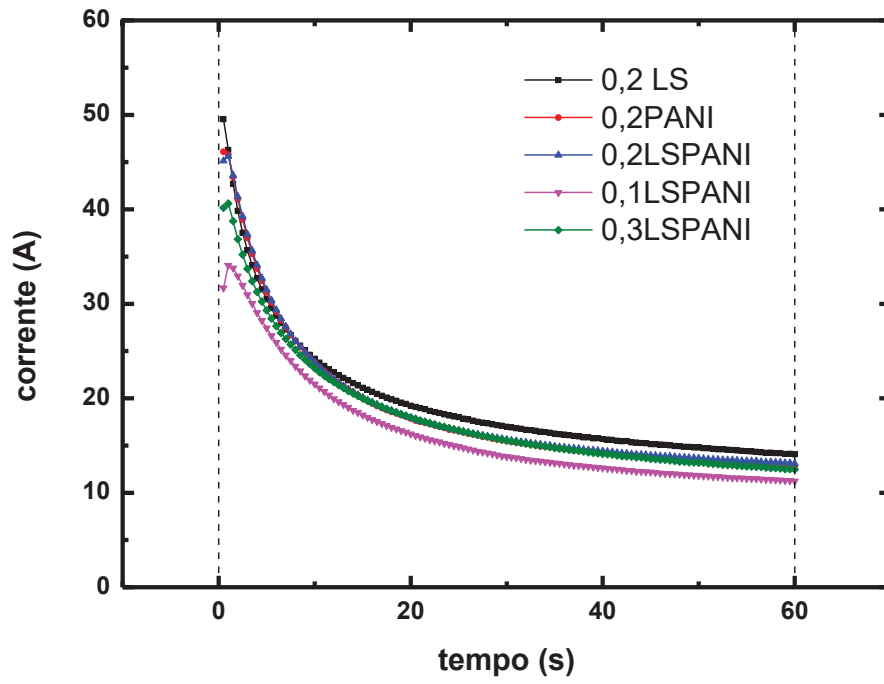
Figura A36 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga após durabilidade- Amostra 0,3LSPANI



Fonte: O Autor (2022)

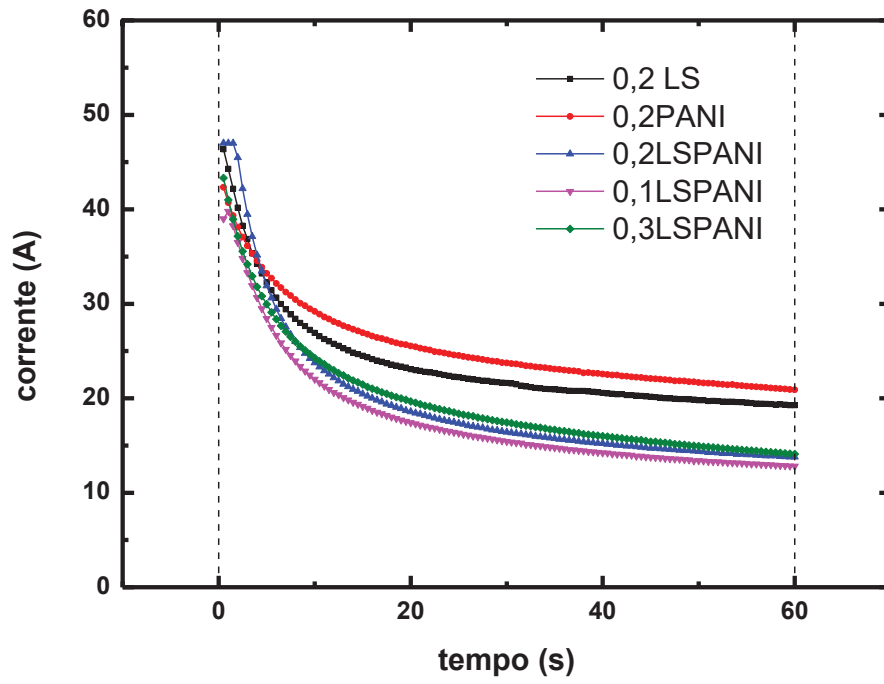
6.4 Os estágios de carga diferentes com todas as amostras após teste de durabilidade.

Figura A37 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga após teste de durabilidade – SOC 90%



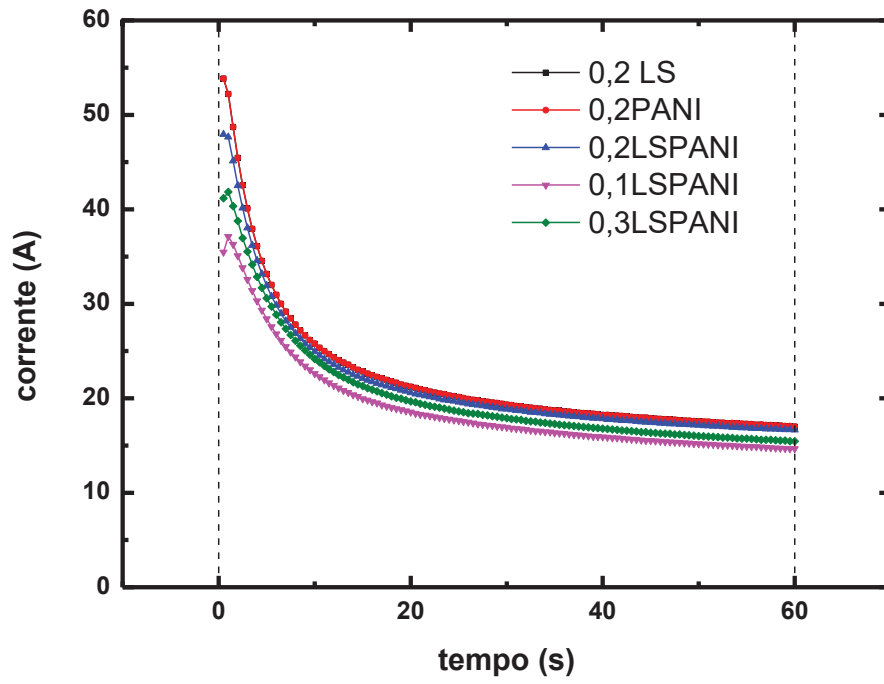
Fonte: O Autor (2022)

Figura A38 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga após teste de durabilidade – SOC 80%



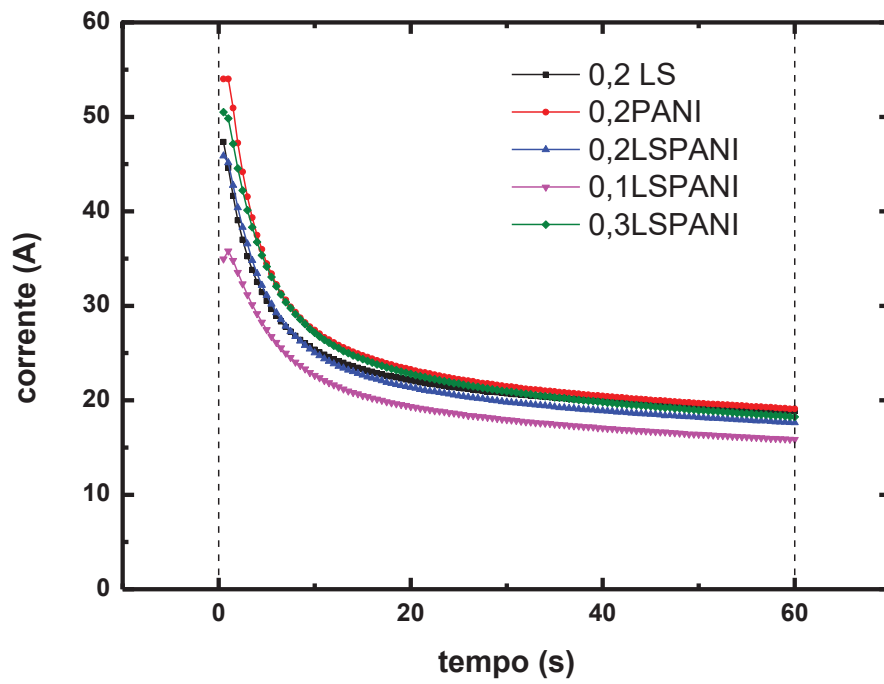
Fonte: O Autor (2022)

Figura A39 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga após teste de durabilidade – SOC 70%



Fonte: O Autor (2022)

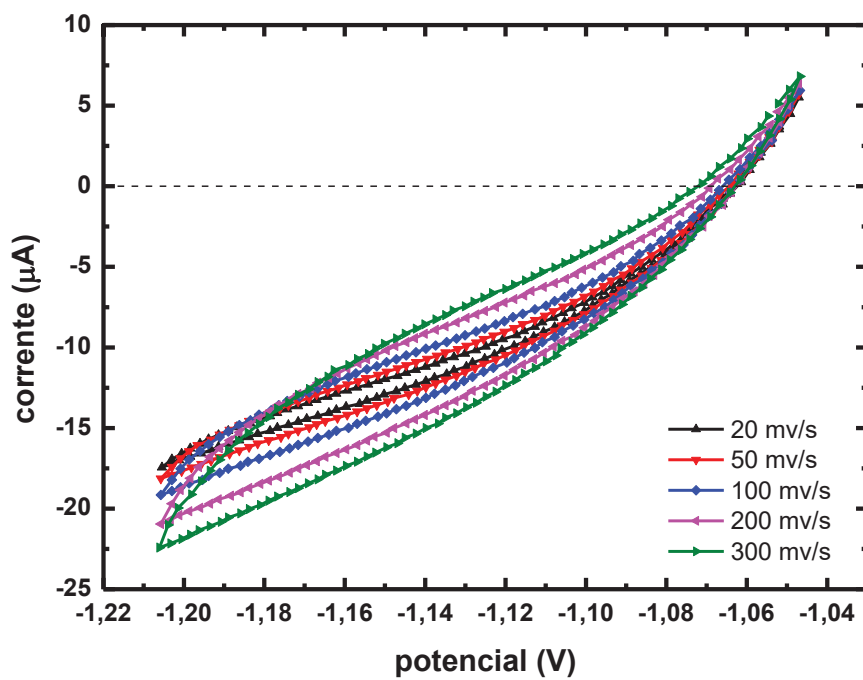
Figura A40 - Perfil de carga do teste de Aceitação de carga após teste de durabilidade – SOC 60%



Fonte: O Autor (2022)

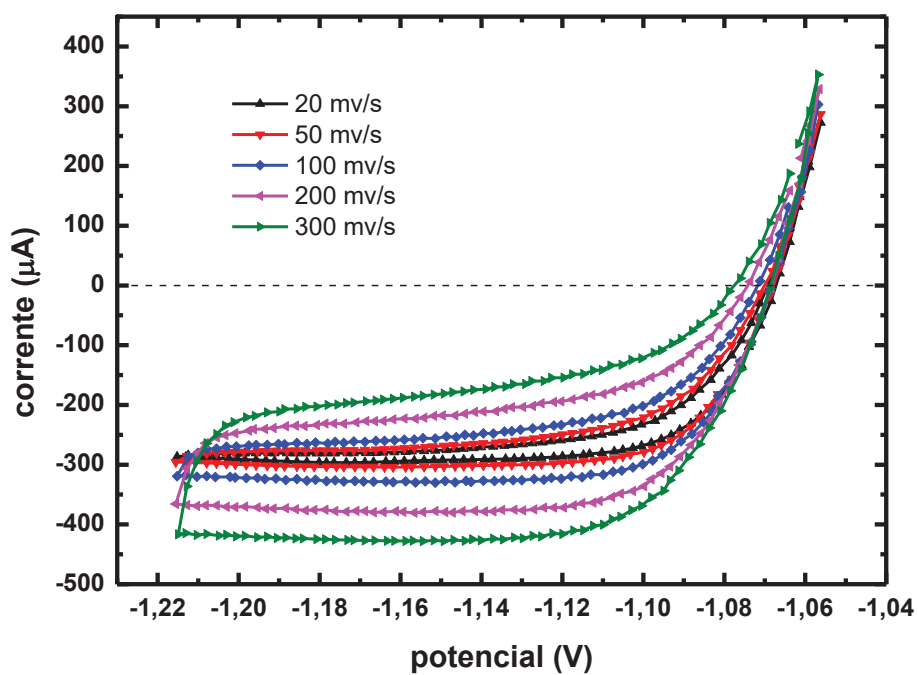
7. Voltametrias cíclicas dos eletrodos de massa

Figura A41 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades - Amostra 0,2PANI



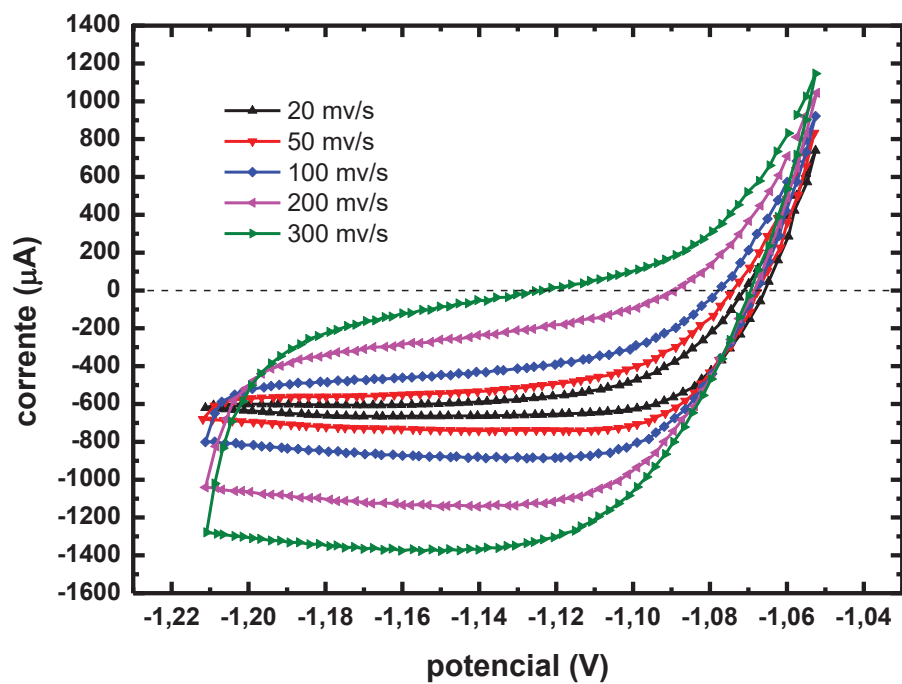
Fonte: O Autor (2022)

Figura A42 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades - Amostra 0,2LSPANI



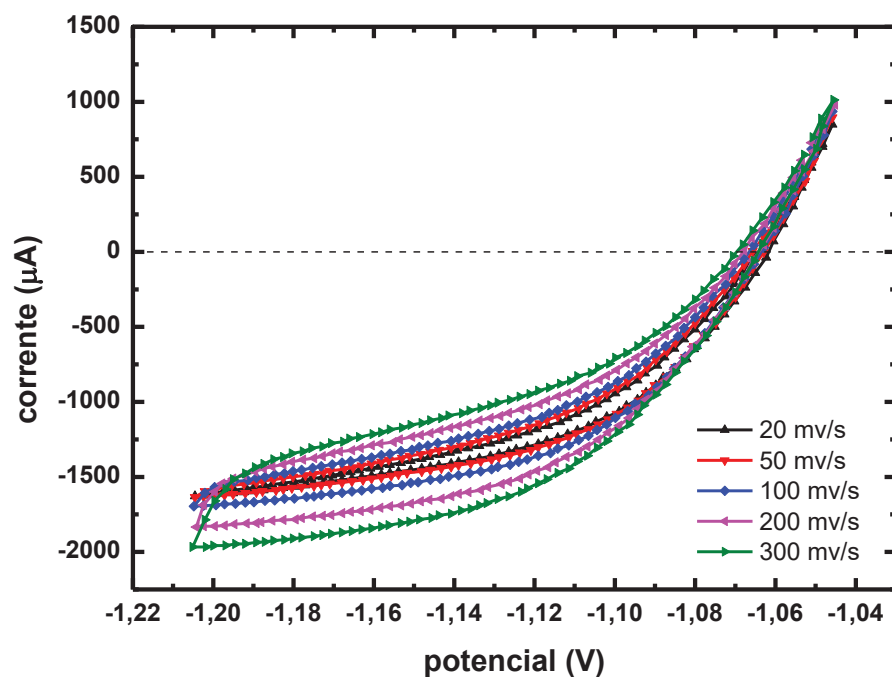
Fonte: O Autor (2022)

Figura A43 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades - Amostra 0,1LSPANI



Fonte: O Autor (2022)

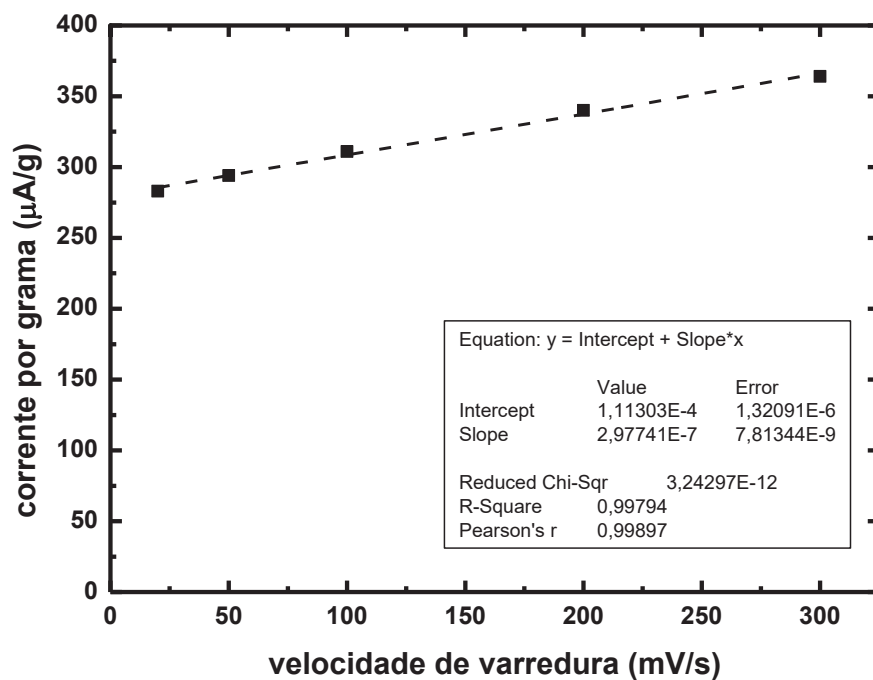
Figura A44 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades - Amostra 0,3LSPANI



Fonte: O Autor (2022)

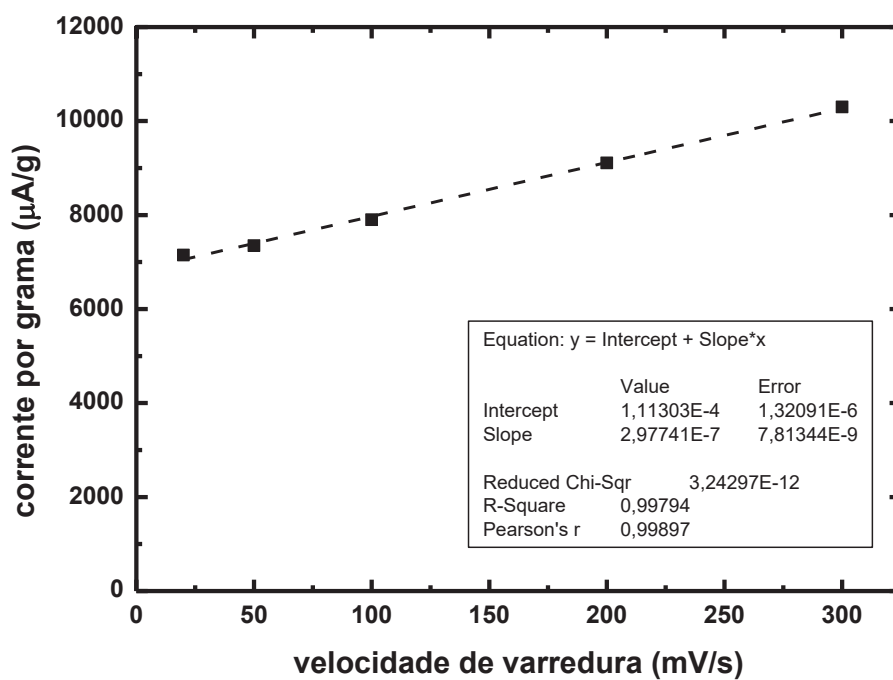
8. Restas plotadas para determinação da capacitância dos eletrodos de massa.

Figura A45 - Reta para determinação da capacitância - Amostra 0,2PANI



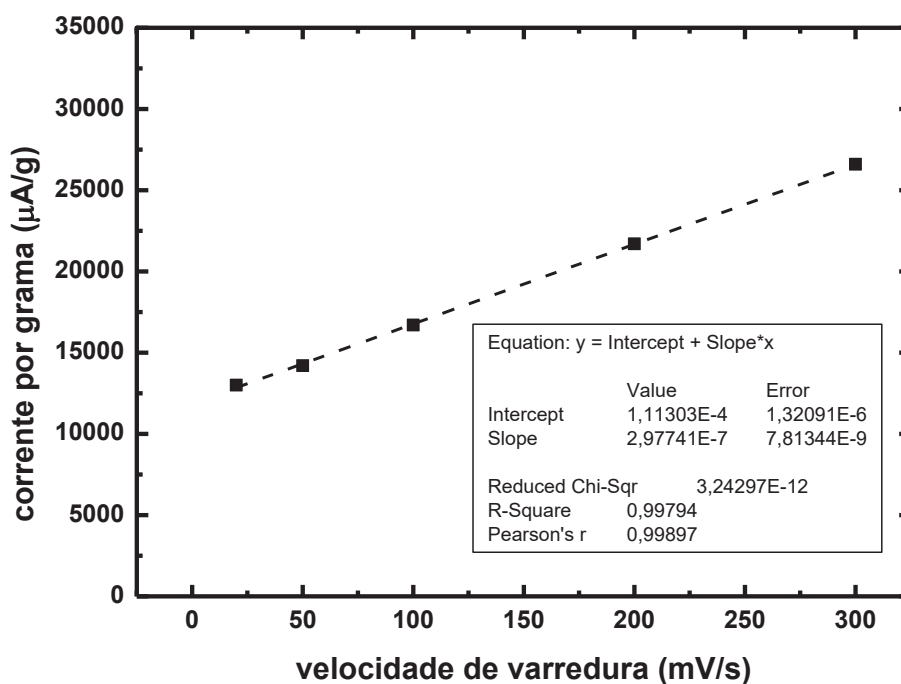
Fonte: O Autor (2022)

Figura A46 - Reta para determinação da capacitância - Amostra 0,2LSPANI



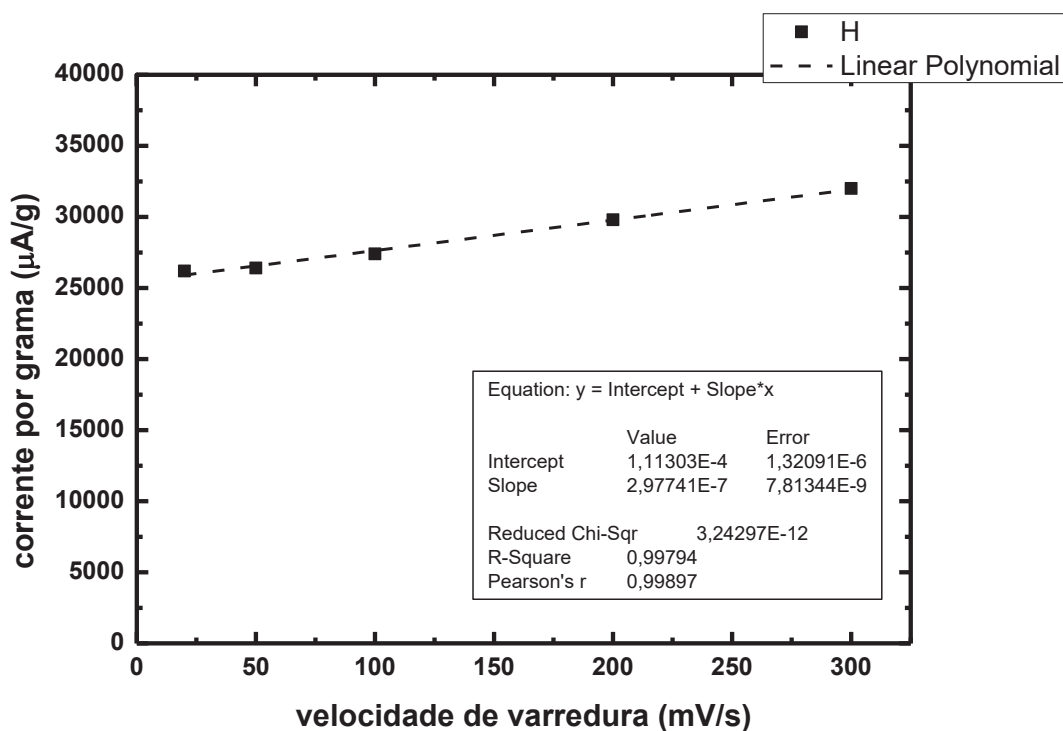
Fonte: O Autor (2022)

Figura A47 - Reta para determinação da capacitância - Amostra 0,1LSPANI



Fonte: O Autor (2022)

Figura A48 - Reta para determinação da capacitância - Amostra 0,3LSPANI



Fonte: O Autor (2022)