

Agradecimentos

A elaboração deste trabalho final de mestrado só foi possível devido ao apoio de inúmeras pessoas que sem o contributo das quais não teria sido possível e sem esquecer o financiamento por parte da Exide Technologies.

Ao Doutor Ruben Leitão pela orientação e tempo dedicado à elaboração desta dissertação.

Ao Engenheiro José Barreiros pela orientação, pelo tempo que dedicou ao meu auxílio, pelo apoio constante e finalmente por me ter proporcionado a oportunidade de pertencer à Exide Technologies.

Ao Sr. António Oliveira pelos conhecimentos transmitidos, pelo rigor, disciplina e principalmente o gosto transmitido de trabalhar nesta indústria.

Ao Engenheiro Tomé Vaz, pelo acolhimento nesta empresa, pelos conhecimentos transmitidos, pelo companheirismo e por toda a ajuda disponibilizada.

Ao Engenheiro André Cunha pela disponibilidade constante e prontidão na ajuda da realização de ensaios.

Ao Engenheiro Miguel Mendes e a todos os funcionários do laboratório eléctrico pelo acolhimento e ajuda.

A todos os funcionários do laboratório químico, em especial ao João Leite, pelo apoio e ajuda, sem esquecer a Carmen Fernandez e o Jesús Valenciano.

Aos meus colegas de departamento, com destaque, Ana Bela Jorge e João Diogo por toda a força e carinho nesta etapa.

A toda a equipa de produção, em especial ao Engenheiro Paulo Albuquerque e Filipe Mateus.

Agradeço muito aos meus pais pelo apoio, força, motivação, confiança e coragem que sempre me transmitiram e a ajuda fornecida da melhor forma que podiam.

Ao meu namorado pela motivação, apoio e compreensão.

Aos meus cães, Winnie e Nino, pelos momentos de bem-estar proporcionados nas alturas mais difíceis.

O meu profundo e sentido obrigado a todas as pessoas que sempre acreditaram e contribuíram para a concretização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho final de mestrado tem como objectivo avaliar a influência das diversas características físico-químicas da matéria activa positiva na performance inicial de baterias VRLA AGM em descargas rápidas.

Este estudo incidiu sobre a variação de parâmetros nas áreas do fabrico de pasta, empastamento e sazonalidade. Foram preparados 7 lotes de pastas e as placas positivas resultantes dos mesmos deram origem a 7 versões, compostas por quatro baterias. Para cada versão, três baterias realizaram ensaios de capacidade e a restante foi sujeita a *teardown*.

Executaram-se regressões lineares entre as características e a capacidade (Cp10min). Em detalhe, foram efectuadas regressões lineares entre as descargas rápidas (Cp15min e C1) e uma descarga lenta (C10) para as seguintes características: densidade socada, absorção do ácido sulfúrico e água do pó de chumbo, temperatura final e densidade da pasta, humidade da placa após forno de secagem, teor de α -PbO, β -PbO, hidrocerussite, rácio 3BS:4BS e porosidade da placa após sazonalidade e rácio PbSO_4 : PbO_2 da placa após formação.

Este estudo permitiu concluir que as características estudadas em detalhe exibem uma influência significativa no desempenho da bateria para descargas rápidas com a excepção do teor de α -PbO, de β -PbO e do rácio 3BS:4BS. Este estudo resultou na obtenção de valores óptimos para as diversas características nas condições experimentais estudadas.

Palavras-chave: Matéria activa positiva; Baterias VRLA AGM; Descargas rápidas; Fabrico de pasta; Empastamento; Sazonamento

ABSTRACT

This master thesis aims to evaluate the influence of various physicochemical characteristics of the positive active material in the initial performance in high rate discharges in VRLA AGM batteries.

This study focused on the variation of parameters in the areas of paste preparation, pasting and curing. Seven batches were prepared of paste and the resulting positive plates thereof originated 7 versions constituted by four batteries. For each version capacity tests were performed to three batteries and one was subjected to teardown.

Linear regressions were performed between the characteristics and the capacity (Cp10min). In detail, linear regressions were made between high rate discharge (Cp15min and C1) and a low rate discharge (C10) of the following characteristics: tapped density, absorption of the sulfuric acid water of leady oxide, final temperature and paste density, the moisture of the plate after drying oven, content of α -PbO, β -PbO, hydrocerussite, 3BS:4BS ratio and porosity of the plate after curing and PbSO_4 : PbO_2 ratio of the plate after formation.

It was found that the characteristics studied in detail exhibited a significant influence in battery performance for high discharges with the exception of the content of α -PbO, β -PbO and of the 3BS:4BS. This study resulted in obtaining optimum values for the various characteristics in experimental conditions studied.

Keywords: Positive active material; VRLA AGM batteries; High rate discharges; Paste preparation; Pasting; Curing

Lista de Abreviaturas

1BS - Sulfato monobásico de chumbo (PbO.PbSO_4)

3BS - Sulfato tribásico de chumbo ($3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$)

4BS – Sulfato tetrabásico de chumbo (4PbO.PbSO_4)

AGM – Absorbent glass mat (Separador absorvente de lã de vidro)

C – Capacidade a corrente constante

CCV – Closed circuit voltage (Tensão de circuito fechado)

Cp – Capacidade a potência constante

DC – Direct current (Corrente contínua)

EOD – End of discharge (Fim da descarga)

EPH – Eléctrodo padrão de hidrogénio

HC – Hidrocerussite

NF – Não formada

OCV – Open circuit voltage (Tensão em circuito aberto)

PAM – Positive active material (Material activo positivo)

SEM – Scanning electron microscopy (Microscópio electrónico de varrimento)

SOC – State of charge (Estado de carga)

VRLA – Valve regulated lead-acid (Chumbo-ácido regulada por válvula)

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1.	Objectivos	1
1.2.	Enquadramento do Tema.....	1
2.	Revisão Bibliográfica.....	3
2.1.	História	3
2.2.	Baterias Secundárias	3
2.3.	Baterias com electrólito aquoso.....	4
2.4.	Baterias VRLA.....	5
2.4.1.	Reacções de carga/descarga.....	6
2.4.2.	Ciclo interno do oxigénio.....	8
2.4.3.	Alteração da estrutura do eléctrodo	9
2.4.4.	A performance da carga.....	9
2.4.5.	Carga flutuante	10
2.4.6.	Teor de energia	10
2.4.7.	Resistência interna	11
2.4.8.	Tensão.....	11
2.4.9.	Capacidade	12
2.5.	Pó de chumbo	12
2.5.1.	Produção do pó de chumbo	12
2.5.2.	Óxido de chumbo	13
2.5.3.	Pureza do chumbo para a produção do óxido de chumbo	14
2.5.4.	Modificação do cristal do óxido de chumbo	14
2.5.5.	Absorção de água e ácido sulfúrico	15
2.5.6.	Densidade Porosa (Aparente) e Densidade Socada.....	15
2.5.7.	Distribuição por tamanho de partícula	15
2.5.8.	Influência das propriedades do óxido nas características de performance da bateria .	16
2.6.	Pastas e empastamento de armaduras	17
2.6.1.	Requisitos gerais das pastas	17
2.6.2.	Pastas de sulfato básico de chumbo - $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3BS)	18
2.6.3.	Composição de fase da pasta como função da temperatura de preparação da pasta .	19
2.6.4.	Ciclos de vida das placas positivas em função da composição física da pasta.....	20
2.6.5.	Densidade da pasta e parâmetros que a influenciam	21
2.6.6.	Consistência da pasta	21
2.7.	Sazonamento das placas	22

2.7.1.	Modificações na composição física e cristalinidade da pasta no sazonalimento	22
2.7.2.	Taxa de oxidação em função do teor de humidade da pasta	23
2.7.3.	Taxa de oxidação de chumbo livre da pasta em função da humidade do ar e da temperatura	23
2.7.4.	Diminuição do teor de humidade da pasta na secagem	24
2.7.5.	Processos atmosféricos dependentes	24
2.7.6.	Adesão de pasta e forças de coesão	25
3.	Procedimento Experimental	27
4.	Resultados e Discussão	29
4.1.	Ensaio de Capacidade	44
4.2.	Correlação linear das características das baterias	52
4.3.	Influência das características físico-químicas da PAM	54
4.3.1.	Densidade socada do pó de chumbo	54
4.3.2.	Absorção do ácido sulfúrico do pó de chumbo	56
4.3.3.	Absorção de água do pó de chumbo	58
4.3.4.	Temperatura final da pasta	60
4.3.5.	Densidade da pasta	62
4.3.6.	Humidade da placa após forno de secagem	64
4.3.7.	Teor de α -PbO da placa após sazonalimento	66
4.3.8.	Teor de β -PbO da placa após sazonalimento	68
4.3.9.	Teor de $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ na placa após sazonalimento	70
4.3.10.	Rácio 3BS:4BS da placa após sazonalimento	72
4.3.11.	Porosidade da placa após sazonalimento	74
4.3.12.	Rácio $PbSO_4:PbO_2$ da placa após formação	76
5.	Conclusões	79
6.	Perspectivas de Trabalhos Futuros	81
7.	Referências Bibliográficas	83
ANEXOS		85
Anexo A – Perfis de Sazonamento		87
Anexo B - Difraccção de raios-X		91
Anexo C – Porosimetria de mercúrio		101
Anexo D – Análise SEM		105
Anexo E – Gráficos de regressão linear		107

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Experiências efectuadas.....	29
Tabela 2 – Resultados experimentais da versão 1	30
Tabela 3 - Resultados experimentais da versão 2	32
Tabela 4 - Resultados experimentais da versão 3	34
Tabela 5 - Resultados experimentais da versão 4	36
Tabela 6 - Resultados experimentais da versão 5	38
Tabela 7 - Resultados experimentais da versão 6	40
Tabela 8 - Resultados experimentais da versão 7	42
Tabela 9 – Resultados eléctricos em percentagem das baterias ensaiadas	49
Tabela 10 - Coeficientes de relação e correlação linear das características estudadas na capacidade (Cp10min) da bateria.....	52
Tabela 11 - Correlação linear entre a densidade socada do pó de chumbo e as capacidades das baterias.....	54
Tabela 12 - Correlação linear entre a absorção de ácido sulfúrico do pó de chumbo e as capacidades das baterias.	56
Tabela 13 - Correlação linear entre a absorção de água do pó de chumbo e as capacidades das baterias.....	58
Tabela 14 - Correlação linear entre a temperatura final da pasta e as capacidades das baterias.	60
Tabela 15 - Correlação linear entre a densidade da pasta e as capacidades das baterias. ...	62
Tabela 16 - Correlação linear entre a humidade da placa após forno de secagem e as capacidades das baterias.	64
Tabela 17 - Correlação linear entre o teor de óxido de chumbo α da placa após sazonalamento e as capacidades das baterias.	66
Tabela 18 - Correlação linear entre o teor de óxido de chumbo β da placa após sazonalamento e as capacidades das baterias.	68
Tabela 19 - Correlação linear entre o teor de hidrocerussite da placa após sazonalamento e as capacidades das baterias.	70
Tabela 20 - Correlação linear entre o rácio 3BS:4BS da placa após sazonalamento e as capacidades das baterias.	72
Tabela 21 - Correlação linear entre a porosidade da placa após sazonalamento e as capacidades das baterias.	74
Tabela 22 - Correlação linear entre o rácio $PbSO_4:PbO_2$ da placa após formação e as capacidades das baterias.	76
Tabela 30 – Picos e respectivas alturas dos picos das fases do pó de chumbo (versão 1) ..	91

Tabela 31 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases do pó de chumbo (versões 2 e 3).....	92
Tabela 32 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases do pó de chumbo (versões 4, 5, 6 e 7).....	93
Tabela 33 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 1)	94
Tabela 34 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 2)	95
Tabela 35 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 3)	96
Tabela 36 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 4)	97
Tabela 37 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 5)	98
Tabela 38 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 6)	99
Tabela 39 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 7)	100

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama de blocos do processo de fabrico de baterias VRLA.	2
Figura 2 - Curvas típicas descarga rápida e lenta de uma bateria chumbo-ácido e os parâmetros principais da descarga. ^[1]	4
Figura 3 - Ciclo interno do oxigénio nas baterias VRLA. ^[1]	5
Figura 4 - Tensão de equilíbrio da célula de uma bateria chumbo-ácido em função da densidade do ácido e da concentração do ácido. ^[1]	7
Figura 5 - Estrutura do α -PbO. ^[4]	13
Figura 6 - Representação esquemática de uma camada de uma cadeia de β -PbO. ^[5]	13
Figura 7- Padrão de difracção por raios-X para uma pasta 3BS ^[6]	19
Figura 8 – Micrografias SEM da estrutura da pasta sazoadada: (a,b) 3BS e (c,d) 4BS. ^[3]	23
Figura 9 – Curvas de descarga a potência constante de 3040 W até tensão final de 9,6 V a 25 °C.	44
Figura 10 – Curvas de descarga a corrente constante de 9,28 A até tensão final de 10,8 V a 25 °C.	45
Figura 11 – Curvas de descarga a potência constante de 2350 W até tensão final de 9,6 V a 25 °C.	46
Figura 12 – Curvas de descarga a corrente constante de 71,5 A até tensão final de 9,6 V a 25 °C.	47
Figura 13 – Curvas de descarga a potência constante de 3040 W até tensão final de 9,6 V a 25 °C.	48
Figura 14 – Histograma comparativo das capacidades (Cp10min inicial e Cp10min final) das baterias ensaiadas.	49
Figura 15 - Histograma do C10 em percentagem para as baterias ensaiadas.	50
Figura 16 – Histograma do Cp15min em percentagem para as baterias ensaiadas.	50
Figura 17 - Histograma do C1 em percentagem para as baterias ensaiadas.	51
Figura 18 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a densidade socada do pó de chumbo.	54
Figura 19 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e Cp1) e a densidade socada do pó de chumbo.	55
Figura 20 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a densidade socada do pó de chumbo.	55
Figura 21 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a absorção do ácido sulfúrico do pó de chumbo.	56
Figura 22 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e a absorção do ácido sulfúrico do pó de chumbo.	57
Figura 23 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a absorção do ácido sulfúrico do pó de chumbo.	57

Figura 24 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a absorção de água do pó de chumbo.	58
Figura 25 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e a absorção de água do pó de chumbo.	59
Figura 26 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a absorção de água do pó de chumbo.	59
Figura 27 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a temperatura final da pasta.	60
Figura 28 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e a temperatura final da pasta.	61
Figura 29 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a temperatura final da pasta.....	61
Figura 30 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a densidade da pasta.	62
Figura 31 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e a densidade da pasta.	63
Figura 32 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a densidade da pasta.....	63
Figura 33 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a humidade da placa após forno de secagem.....	64
Figura 34 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e a humidade da placa após forno de secagem.....	65
Figura 35 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a humidade da placa após forno de secagem.....	65
Figura 36 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e o teor de óxido de chumbo α da placa após sazonalimento.....	66
Figura 37 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e o teor de óxido de chumbo α da placa após sazonalimento.	67
Figura 38 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e o teor de óxido de chumbo α da placa após sazonalimento.....	67
Figura 39 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e o teor de óxido de chumbo β da placa após sazonalimento.....	68
Figura 40 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e o teor de óxido de chumbo β da placa após sazonalimento.	69
Figura 41 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e o teor de óxido de chumbo β da hydroplaca após sazonalimento.....	69
Figura 42 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e o teor de hidrocercussite da placa após sazonalimento.....	70
Figura 43 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e o teor de hidrocercussite da placa após sazonalimento.....	71
Figura 44 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e o teor de hidrocercussite da placa após sazonalimento.	71
Figura 45 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e o rácio 3BS:4BS da placa após sazonalimento.	72

Figura 46 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e o rácio 3BS:4BS da placa após sazonalimento.....	73
Figura 47 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e o rácio 3BS:4BS da placa após sazonalimento.....	73
Figura 48 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a porosidade da placa após sazonalimento.....	74
Figura 49 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e a porosidade da placa após sazonalimento.	75
Figura 50 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a porosidade da placa após sazonalimento.....	75
Figura 51 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e o rácio $PbSO_4:PbO_2$ da placa após formação.	76
Figura 52 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e o rácio $PbSO_4:PbO_2$ da placa após formação.	77
Figura 53 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e o rácio $PbSO_4:PbO_2$ da placa após formação.	77
Figura 54 - Perfil de temperatura, humidade e respectivos <i>set-points</i> da câmara de sazonalimento para a versão 1.	87
Figura 55 - Perfil de temperatura e humidade da câmara de sazonalimento para a versão 1.	87
Figura 56 - Perfil de temperatura da placa e da câmara de sazonalimento para a versão 1.	88
Figura 57 - Perfil de temperatura das placas e da câmara de sazonalimento para as versões 2 e 3.	88
Figura 58 - Perfil de temperatura e humidade da câmara de sazonalimento para as versões 2 e 3.....	89
Figura 59 - Perfil de temperatura das placas para as versões 4, 5, 6 e 7.	89
Figura 60 - Perfil de temperatura e humidade da câmara de sazonalimento para as versões 4, 5, 6 e 7.....	90
Figura 61 - Difracção por raios-X para o pó de chumbo (versão 1).....	91
Figura 62 - Difracção por raios-X para o pó de chumbo (versões 2 e 3).....	92
Figura 63 - Difracção por raios-X para o pó de chumbo (versões 4, 5, 6 e 7).	93
Figura 64 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 1).....	94
Figura 65 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 2).....	95
Figura 66 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 3).....	96
Figura 67 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 4).....	97
Figura 68 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 5).....	98
Figura 69 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 6).....	99
Figura 70 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 7).....	100
Figura 71 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 1).	101

Figura 72 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 2).....	101
Figura 73 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 3).....	102
Figura 74 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 4).....	102
Figura 75 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 5).....	103
Figura 76 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 6).....	103
Figura 77 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 7).....	104
Figura 78 – Micrografias SEM da pasta sazoadada (versão 1).....	105
Figura 79 - Relação entre a capacidade da bateria e o tempo de permanência do pó de chumbo na tulha.....	107
Figura 80 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de óxido de chumbo do pó de chumbo.	107
Figura 81 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de óxido de chumbo α do pó de chumbo.	108
Figura 82 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de óxido de chumbo β do pó de chumbo.	108
Figura 83 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de tetróxido de chumbo do pó de chumbo.	109
Figura 84 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de chumbo do pó de chumbo.	109
Figura 85 - Relação entre a capacidade da bateria e o tamanho das partículas superiores a 150 μm do pó de chumbo.....	110
Figura 86 - Relação entre a capacidade da bateria e o tamanho das partículas iguais ou inferiores a 150 μm e superiores a 53 μm do pó de chumbo.	110
Figura 87 - Relação entre a capacidade da bateria e o tamanho das partículas iguais ou inferiores a 53 μm do pó de chumbo.	111
Figura 88 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de cobre do pó de chumbo.	111
Figura 89 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de ferro do pó de chumbo.	112
Figura 90 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de bismuto do pó de chumbo.	112
Figura 91 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de prata do pó de chumbo.	113
Figura 92 - Relação entre a capacidade da bateria e a temperatura do ácido sulfúrico utilizado na preparação da pasta.....	113
Figura 93 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de ferro do ácido sulfúrico utilizado na preparação da pasta.....	114
Figura 94 - Relação entre a capacidade da bateria e o pH da água desionizada utilizada na preparação da pasta.	114
Figura 95 - Relação entre a capacidade da bateria e a temperatura da água desionizada utilizada na preparação da pasta.....	115
Figura 96 - Relação entre a capacidade da bateria e a condutividade eléctrica da água desionizada utilizada na preparação da pasta.	115

Figura 97 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de ferro da água desionizada utilizada na preparação da pasta.....	116
Figura 98 - Relação entre a capacidade da bateria e a penetração da pasta.	116
Figura 99 - Relação entre a capacidade da bateria e a humidade da pasta.	117
Figura 100 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de ferro da pasta.....	117
Figura 101 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de chumbo da placa após sazonalimento.....	118
Figura 102 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de tetróxido de chumbo da placa após sazonalimento.....	118
Figura 103 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de sulfato de chumbo monobásico da placa após sazonalimento.....	119
Figura 104 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de sulfato de chumbo tribásico da placa após sazonalimento.....	119
Figura 105 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de sulfato de chumbo tetrabásico da placa após sazonalimento.	120
Figura 106 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de sulfatos de chumbo da placa após sazonalimento.	120
Figura 107 - Relação entre a capacidade da bateria e a densidade da placa após sazonalimento.....	121
Figura 108 - Relação entre a capacidade da bateria e o diâmetro médio do poro da placa após sazonalimento.	121
Figura 109 - Relação entre a capacidade da bateria e humidade da placa após sazonalimento.....	122
Figura 110 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de carbonatos da placa após sazonalimento.....	122
Figura 111 - Relação entre a capacidade da bateria e teor de dióxido de chumbo da placa após formação.	123
Figura 112 - Relação entre a capacidade da bateria e teor de sulfato de chumbo da placa após formação.	123
Figura 113 - Relação entre a capacidade da bateria e a saturação do electrólito no separador AGM após formação.....	124
Figura 114 - Relação entre a capacidade da bateria e a estratificação do electrólito no separador AGM após formação.....	124
Figura 115 - Relação entre a capacidade e a resistência interna da bateria.....	125
Figura 116 - Relação entre a capacidade da bateria e a quantidade de electrólito da bateria.	125
Figura 117 - Relação entre a capacidade da bateria e a perda de água da bateria após formação.	126
Figura 118 - Relação entre a capacidade da bateria e o peso da bateria em vazio.	126

1. Introdução

1.1. Objectivos

Este trabalho final de mestrado tem como objectivo avaliar a influência de diversas características físico-químicas da matéria activa positiva na performance inicial (capacidade obtida após carga e até três descargas seguintes) de baterias VRLA AGM em descargas rápidas (descargas de duração igual ou inferior a uma hora).

1.2. Enquadramento do Tema

As baterias chumbo-ácido são o sistema de armazenamento de energia electroquímica mais comum. A sua capacidade de armazenamento é moderada comparada com outros sistemas electroquímicos, mas a bateria tem várias características que a fazem especialmente adequada para as aplicações estacionárias. Além disso, o seu preço baixo é uma das razões para o seu amplo uso.

O elemento de base de cada bateria é a célula. O termo bateria refere-se geralmente a várias células (pelo menos duas) ligadas em série ou em paralelo. O IEC (*Internacional electrotechnical commission*), no entanto, estendeu o termo "bateria" a células individuais, se estas tiverem arranjos de terminais de tal forma que permita a sua colocação num compartimento de uma bateria, proporcionando contacto adequado.

O termo matéria activa designa um dos componentes dos eléctrodos positivos e negativos referindo-se aos componentes da reacção da célula que são usados ou regenerados em consequência de uma descarga ou carga.

O material básico para o material activo positivo e negativo é o pó de chumbo, um pó fino constituído por cerca de 70-80% de óxido de chumbo e o restante chumbo. O pó de chumbo é produzido a partir de lingotes de chumbo através de *ball mill*. No processo *ball mill* o chumbo sólido (que pode variar em tamanho desde pequenos provetes a lingotes) é alimentado a um moinho rotativo. A acção de rotação do chumbo gera calor e a superfície do chumbo é oxidada pela corrente de ar circulante. À medida que as partículas rolam no tambor, as camadas superficiais do óxido são removidas para expor um chumbo mais limpo para a oxidação. A corrente de ar transporta o pó para uma tulha de armazenagem.

Este pó é misturado com água e ácido sulfúrico diluído para formar a pasta (material activo), que é aplicada na armadura por máquinas de empastamento. A armadura (rede de fios de chumbo produzida por fundição de ligas de chumbo) deve providenciar o suporte mecânico para a matéria activa e a condutividade eléctrica para a corrente.

Para melhorar a força mecânica (coesão) do material activo são adicionadas pequenas fibras de poliéster. Além disso, a pasta aplicada no eléctrodo negativo contém expansores, substâncias orgânicas e sulfato de bário, que mantêm a actividade (área superficial) do material no eléctrodo negativo. As placas após estarem empastadas passam por um forno de secagem com o intuito de proporcionar a humidade adequada.

O processo subsequente ao empastamento é o sazonalamento. As placas são colocadas em câmaras de sazonalamento, sob condições de temperatura e humidade controladas. Essa atmosfera permite a oxidação de 95 a 98% do chumbo presente na pasta e a evaporação da água (cerca de 90% da água existente inicialmente na pasta). O volume inicialmente ocupado pela água origina o volume do poro do material activo.

Após o sazonalamento as placas são agrupadas e ligadas em paralelo. Esta ligação é assegurada pela soldadura da extensão metálica das armaduras, designada por patilha, a uma união e um terminal. Estes grupos de placas contêm separador entre as placas de diferente polaridade para prevenir a ocorrência de curtos-circuitos.

Estas células são introduzidas num recipiente e ligadas em série, proporcionando uma unidade mecanicamente estável. O recipiente é cheio posteriormente com ácido sulfúrico diluído. Por fim a bateria é carregada electricamente para formar as placas.

Este estudo incidiu sobre a variação dos parâmetros nas seguintes áreas: fabrico de pasta, empastamento e sazonalamento. Deste modo, pretendeu-se comprovar a influência dos parâmetros de acordo com a bibliografia e a obtenção de valores experimentais para as baterias VRLA AGM.

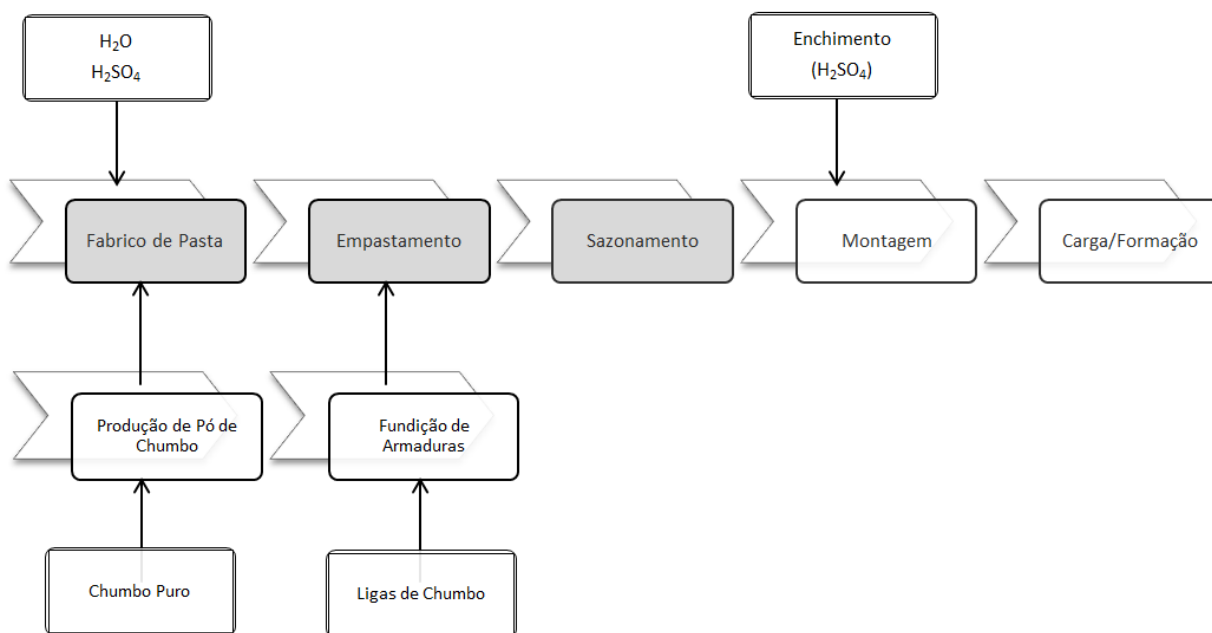


Figura 1 - Diagrama de blocos do processo de fabrico de baterias VRLA.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. História

A história das baterias é usualmente referida a Luigi Galvani (1737-1798) que detectou o fenómeno eléctrico entre diferentes metais nas suas famosas experiências com pernas de rã. Alessandro Volta (1745-1827) construiu a primeira bateria primária, também designada de pilha Volta. A fundação científica de armazenamento de energia electroquímica foi derivada por Michael Faraday (1791-1867).^[1]

O início do desenvolvimento de baterias secundárias é ligado a nomes como Gaston Planté (1834-1899), Camille Alfons Faure (1840-1898) e Henry Owen Tudor (1859-1928) no campo das baterias chumbo-ácido, enquanto Thomas Alva Edison (1847-1931) e Valdemar Jungner (1869-1924) são dois nomes importantes na conexão com baterias níquel-ferro e níquel-cádmio.^[1]

Nas décadas seguintes a estas descobertas os sistemas chumbo-ácido e níquel-cádmio foram constantemente melhorados. As baterias seladas níquel-cádmio fornecem a energia para a maior parte dos equipamentos electrónicos portáteis e as baterias VRLA ganharam um largo mercado para baterias estacionárias, como por exemplo UPS (*uninterruptible power supply*) e estações de telecomunicações.^[1]

2.2. Baterias Secundárias

As baterias secundárias são sistemas de armazenamento genuíno, visto que as suas reacções de carga e descarga são reversíveis. A eficiência do processo de armazenamento é limitada, por duas razões:

1. Os parâmetros cinéticos causam polarização (o somatório de todas as quedas de tensão, sobrecarga e tensão óhmica, causado pelo fluxo de corrente) o que diminui a tensão durante a descarga e aumenta durante a carga. A diferença entre a tensão de carga e de descarga caracteriza a perda de energia.
2. As reacções secundárias que ocorrem em paralelo, podem consumir uma quantidade de corrente aplicada para a carga.^[1]

A figura 2 mostra um exemplo típico de duas curvas de descarga de uma bateria chumbo-ácido. A curva superior representa uma descarga lenta e a curva inferior uma descarga rápida. A curva a tracejado representa a tensão de equilíbrio que diminui gradualmente com o processo de descarga tendo em conta a diluição de ácido. A diferença entre as curvas de descarga reais e U^0 (tensão de equilíbrio da decomposição da água) resulta da polarização. Esta diferença geralmente aumenta com o progresso da descarga devido a um aumento gradual da resistência interna.^[1]

A capacidade nominal de uma bateria é especificada pelo fabricante, como o valor padrão que caracteriza esta bateria. Geralmente é especificado para uma descarga de corrente constante a 25°C. Para várias aplicações, as capacidades nominais são muitas vezes referidas como duração da

descarga, denominado como C_{20} , C_{10} , ou C_5 , onde o subscrito denota o período de descarga, em horas. ^[1] Para descargas rápidas (inferior ou igual a uma hora) o período é em minutos ou hora.

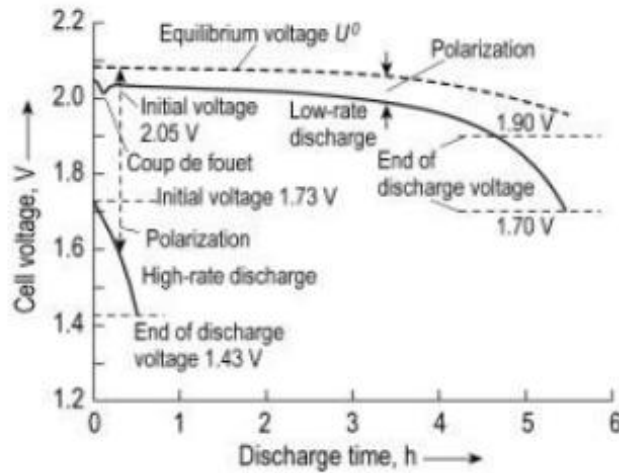


Figura 2 - Curvas típicas descarga rápida e lenta de uma bateria chumbo-ácido e os parâmetros principais da descarga. ^[1]

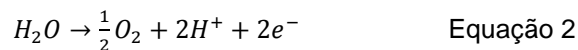
2.3. Baterias com electrólito aquoso

A maioria das baterias usadas comercialmente é baseada em electrólitos aquosos como, soluções diluídas em ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio. A maior vantagem destes electrólitos é a sua elevada condutividade. ^[1]

A maior desvantagem dos electrólitos aquosos é a baixa tensão de decomposição da água. Assim que a tensão da célula excede o valor de tensão de decomposição, a água no electrólito é decomposta em hidrogénio e oxigénio de acordo com:



A decomposição da água é a combinação de duas reacções electroquímicas. A evolução do oxigénio no eléctrodo positivo através da oxidação de iões O^{2-} de acordo com:



E a evolução do hidrogénio, através da redução de iões H^+ no eléctrodo negativo:



A tensão de equilíbrio da decomposição da água é $U^0 = 1,229 \text{ (V vs EPH)}$. ^[1]

2.4. Baterias VRLA

As baterias VRLA são baseadas no ciclo interno do oxigénio, comportando reacções secundárias indesejáveis, como a evolução do hidrogénio e a corrosão da armadura, que perturbam o ciclo como indicado na figura 3. [1]

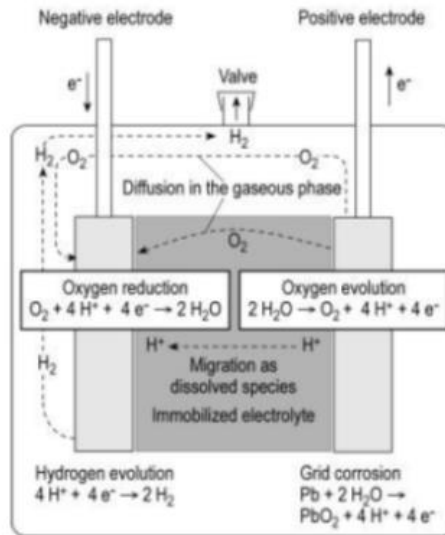


Figura 3 - Ciclo interno do oxigénio nas baterias VRLA. [1]

Como consequência, as baterias VRLA não podem ser consideradas como um sistema selado. O hidrogénio gerado tem de abandonar a célula, desde que a taxa de oxidação do hidrogénio que vai formar o ciclo interno de hidrogénio seja insignificante. Com uma tensão de flutuante de cerca de 2,25 V/célula, as taxas de evolução do hidrogénio são no mínimo entre 0,5 e 2 mL por 100 Ah, provocando o escape periodicamente através da válvula. [1]

O oxigénio é consumido pela corrosão. Ambas as reacções (evolução do oxigénio e corrosão da armadura) significam perda de água, mas apenas uma pequena quantidade contribui para a redução de performance durante a vida de serviço. No entanto, sobre condições não favoráveis (temperatura elevada), a perda de água pode ser um factor sério de envelhecimento, desde que não possa ser compensada através de reenchimento. [1]

A eficiência do ciclo interno de oxigénio e a evolução do hidrogénio são de grande importância devendo balancear a taxa de corrosão para garantir uma carga flutuante apropriada. [1]

O recipiente e os terminais de uma bateria VRLA devem ser devidamente selados e as válvulas fechadas. De outro modo, o oxigénio que permuta dentro da bateria VRLA rapidamente atinge o eléctrodo negativo e actua como um ânodo adicional de corrente que causa a descarga do eléctrodo negativo. [1]

O desenho da bateria VRLA tem várias vantagens:

- A perda de água é fortemente reduzida dado que o reenchimento não é requerido em toda a vida de serviço.

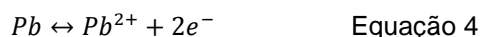
- A evolução do hidrogénio é reduzida comparando com as baterias ventiladas.
- O ácido não é derramado e os vapores do ácido não escapam da bateria sob condições de operação normais. Por ambas as razões, a bateria pode ser instalada perto do equipamento eléctrico.
- Podem ser operadas em posição horizontal, permitindo otimizar o espaço requerido para a bateria.^[1]

Devido a estas vantagens, as baterias VRLA tornaram-se de uso generalizado em menos de 20 anos. No campo das aplicações estacionárias elas substituíram a maioria das baterias ventiladas. Contudo, as baterias VRLA são mais sensíveis às condições de operação do que as baterias ventiladas, devendo ser sempre cuidadosamente mantidas sobre controlo, especialmente quando são operadas a temperaturas elevadas.^[1]

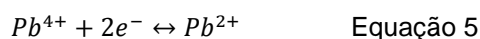
2.4.1. Reacções de carga/descarga

As reacções do eléctrodo no sistema de chumbo-ácido são ambas baseadas no chumbo, mas em diferentes estados de oxidação, mais precisamente Pb^{2+} e Pb^{4+} .^[1]

Durante a descarga, o Pb é oxidado a Pb^{2+} no eléctrodo negativo:

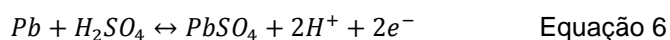


e Pb^{4+} é reduzido a Pb^{2+} no eléctrodo positivo:

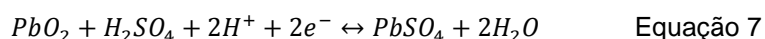


Estas equações podem ser reversíveis através de adição de energia. A reversão descreve o processo de carga. As equações têm de ser completas, porque a solubilidade dos iões Pb^{2+} em ácido sulfúrico é extremamente baixa ($\approx 10^{-6}$ mol/L), e nenhum Pb^{2+} formado para além desta concentração é precipitado a sulfato de chumbo ($PbSO_4$). Além disso, no eléctrodo positivo, os iões Pb^{4+} não ocorrem na forma livre mas como dióxido de chumbo (PbO_2). Quando ambos os factos são observados, as reacções completas são:^[1]

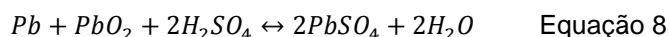
No eléctrodo negativo:



E no eléctrodo positivo:



O somatório destas duas reacções dos eléctrodos resulta na reacção da célula:



Quando a bateria de chumbo-ácido é descarregada, o chumbo (Pb) e o PbO₂ são convertidos em PbSO₄. Por outras palavras, durante a descarga, iões sulfato provenientes do electrólito são absorvidos nos eléctrodos. Quando a bateria é carregada, o sulfato é libertado dos eléctrodos. As reacções de ambos os eléctrodos incluem o estado dissolvido, i.e., as espécies reaccionais são dissolvidas no sentido da reacção. Os novos componentes químicos formados pelas reacções, são precipitados outra vez como matéria sólida. A dissolução de 8g de substância tem de ser promovida pelo desenho do eléctrodo ou por ampere-hora carregado.^[1]

Na gama de concentração usada nas baterias, H₂SO₄ diluído é dissociado principalmente em H⁺ e iões HSO₄⁻. Apenas cerca de 1% das moléculas de H₂SO₄ são dissociadas em 2H⁺ e SO₄²⁻. Em consideração desta dissociação, a reacção da célula pode ser escrita como:^[1]



A energia livre desta reacção é $\Delta G = -372,6 \text{ kJ}$ e o valor padrão da tensão de equilíbrio $E^0 = 1,931 \text{ (V vs EPH)}$. Este valor padrão aplica-se quando as actividades (concentrações efectivas) dos componentes solúveis da reacção, mais precisamente H⁺, HSO₄⁻ e H₂O, se elevam a 1 mol/L. Isto ocorre quando a concentração de ácido apresenta valores de 1,083 mol/L ($\approx 10 \%$ (m/m) ou uma densidade de 1,066 g/cm³. A dependência da tensão de equilíbrio da concentração é dada pela equação de Nernst:^[1]

$$E^0 = 1,931 + 0,0592 \log \frac{a_{H^+} a_{HSO_4^-}}{a_{H_2O}} \text{ (V vs EPH)} \quad \text{Equação 10}$$

A tensão de equilíbrio da célula depende apenas da concentração do ácido, i.e., é independente das quantidades de chumbo, dióxido de chumbo ou sulfato de chumbo presentes, desde que as três substâncias estejam disponíveis no eléctrodo.^[1]

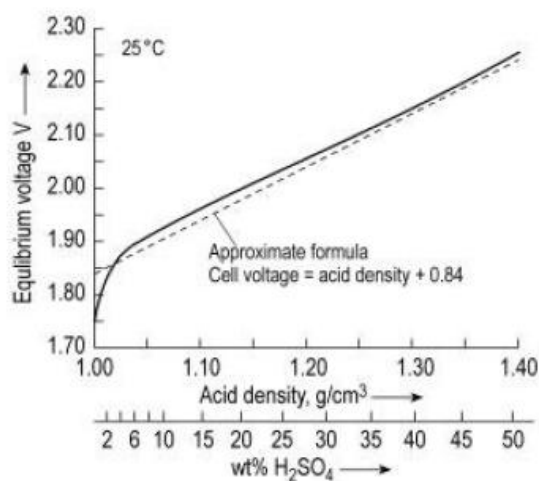


Figura 4 - Tensão de equilíbrio da célula de uma bateria chumbo-ácido em função da densidade do ácido e da concentração do ácido.^[1]

Na prática usa-se habitualmente a seguinte aproximação:^[1]

$$\text{Tensão de equilíbrio da célula} = \text{Densidade do ácido (em g/cm}^3 \text{ ou kg/L)} + 0,84 \quad \text{Equação 11}$$

A figura 4 mostra que a curva calculada apresenta valores similares à equação 11. Na verdade, não é a tensão de equilíbrio, mas a tensão em circuito aberto que pode ser medida nas baterias chumbo-ácido. Devido a reacções secundárias indesejáveis como a evolução do hidrogénio e oxigénio e corrosão da armadura, são estabelecidos potenciais mistos em ambos os eléctrodos que são diferentes do verdadeiro potencial de equilíbrio. Estas diferenças são pequenas e podem ser negligenciadas.^[1]

Dado que o H_2SO_4 participa na reacção do eléctrodo, o electrólito torna-se mais diluído durante a descarga e é reconcentrado durante a carga. Como consequência, a tensão de descarga não permanece constante mesmo em taxas de descarga baixa. Além disso a condutividade do ácido varia quando a bateria é carregada ou descarregada e, em ambientes frios, o ponto de solidificação do electrólito pode ainda ser atingido durante a descarga.

Caso a condutividade do electrólito esteja significativamente baixa, a carga e a descarga podem ser impossibilitadas. Por outro lado, a concentração do ácido na carga providencia uma ferramenta para determinar o estado da carga.^[1]

2.4.2. Ciclo interno do oxigénio

As baterias VRLA são caracterizadas pelo ciclo interno do oxigénio: o oxigénio que é gerado durante a carga ou sobrecarga no eléctrodo positivo é subsequentemente reduzido no eléctrodo negativo pela inversão da reacção de produção de oxigénio. A geração de oxigénio no eléctrodo positivo é assim compensada no eléctrodo negativo e o ciclo de oxigénio criado absorve a corrente de sobrecarga que por outro lado iria decompor água em hidrogénio e oxigénio.^[1]

Para atingir o transporte de oxigénio requerido, o electrólito deve estar imobilizado num separador absorvente de vidro (AGM) nas baterias chumbo-ácido. A quantidade de electrólito deve estar limitada de modo a que os poros largos da matriz continuem abertos e providenciem espaço para a difusão rápida do oxigénio na fase gasosa. Nas baterias chumbo-ácido, o electrólito pode ser alternativamente fixado como um gel através da adição de SiO_2 . No gel formam-se fendas que facilitam a difusão.^[1]

Em ambos os casos o impedimento do transporte de oxigénio para o eléctrodo negativo é claramente eficiente, visto que o transporte do oxigénio ocorre cerca de 10^6 vezes mais rápido através da fase gasosa do que pela via de dissolução através do electrólito e apenas uma camada fina na superfície do eléctrodo negativo pode ser penetrada pelo oxigénio dissolvido. Assim, quase todo o oxigénio que é criado no eléctrodo positivo atinge a superfície do eléctrodo negativo e é aí reduzido pela reversão da reacção de evolução do oxigénio.^[1]

2.4.3. Alteração da estrutura do eléctrodo

A solubilidade dos produtos de reacção é um parâmetro muito importante para as reacções do eléctrodo que ocorrem através da dissolução dos reagentes. Se o produto é altamente solúvel o eléctrodo vai, em grande extensão, ser dissolvido durante a descarga e vai perder a sua estrutura inicial. Este fenómeno leva a problemas durante a recarga porque a redeposição do metal é favorecida onde a concentração da solução tem o seu valor mais elevado. Como consequência, a estrutura do eléctrodo vai ser alterada.^[1]

Outra desvantagem da alta solubilidade é a tendência para que durante a recarga, o material precipitado forme dendrites que podem penetrar no separador e atingir o eléctrodo oposto e assim originar a criação progressiva de um curto-circuito. Uma solubilidade baixa dos produtos de reacção leva à precipitação imediata e, assim, à formação de um revestimento impermeável na camada do eléctrodo.^[1]

Como consequência, a reacção de descarga chega a um impasse assim que a camada de passivação é concluída. Para neutralizar a passivação, o material activo nos eléctrodos é usado como uma estrutura porosa que tem uma grande área superficial da ordem de m^2/g . Uma vantagem adicional desta estrutura porosa é que os produtos de reacção são precipitados imediatamente após a sua formação dentro dos poros do material activo e a estrutura do eléctrodo permanece praticamente estável.^[1]

2.4.4. A performance da carga

A performance da carga de baterias chumbo-ácido depende fortemente da influência limitante dos parâmetros cinéticos. A aceitação de carga é alta desde que o SOC seja baixo, mas reduz-se assim que a bateria atinge a carga total.^[1]

Assim que a carga tem início, a taxa de aceitação de carga é elevada e a corrente é limitada pelo carregador. Quando o processo de carga está quase completo, a corrente de carga atinge um valor na ordem dos mA e a corrente é reduzida à taxa de evolução de oxigénio/hidrogénio (corrente flutuante). Três parâmetros determinam o processo de carga: a corrente de carga inicial, a tensão de carga e o tempo de carga. A tensão de carga elevada é efectiva desde que a aceitação de carga seja alta e no fim da carga esta apenas aumenta a taxa de decomposição de água. Por esta razão é recomendado carregar a uma tensão elevada apenas por um período de carga curto. A maneira mais eficaz de reduzir o tempo de carga é aumentar a corrente inicial de carga mas tendo em atenção as suas limitações (resistência interna elevada nesta fase e com um aumento da corrente excessiva leva a uma tensão elevada).^[1]

Os planos de carga actuais são sempre uma combinação de passos de tensão constante e corrente constante. Quando a bateria é operada em ciclos de carga/descarga, é requerida uma sobrecarga no fim do ciclo.^[1]

Nas baterias VRLA, a estratificação do ácido não representa um problema pois o electrólito está “gelificado” devido à forte imobilização do electrólito. Nas células com separador de fibra de vidro (AGM), existe a influência da gravidade daí que a recomendação geral seja a de evitar alturas de separadores superiores a 30 cm quando operando baterias mais altas na posição vertical. [1]

Pequenas variações na eficiência do ciclo podem causar variações no estado da carga das células individuais mesmo depois de um reduzido número de ciclos. Por esta razão, passos de equalização a uma tensão elevada são usualmente aplicados ao plano de carga de baterias VRLA quando fazem ciclos, no entanto estas aumentam a perda de água. A razão para tal é o ciclo interno do oxigénio que consome a maioria da corrente, quando a bateria atinge o estado total de carga. [1]

2.4.5. Carga flutuante

Uma vantagem das baterias de chumbo-ácido é que estas podem ser carregadas até uma tensão ligeiramente acima do valor de equilíbrio. Usualmente, a sobrecarga permanente a tensão flutuante é realizada conectando as baterias a um fornecedor de alimentação DC. Em aplicações estacionárias, a bateria é continuamente ligeiramente sobrecarregada e, no caso de uma falha na rede de segurança, constitui uma fonte de alimentação ininterrupta (embora a uma tensão ligeiramente reduzida). [1]

A polarização dos eléctrodos positivo e negativo é um parâmetro importante para a tensão flutuante visto que o eléctrodo positivo apenas permanece totalmente carregado quando o potencial é mantido acima do seu valor de equilíbrio, enquanto que o potencial do eléctrodo negativo deve ser mantido abaixo do seu valor de equilíbrio. A uma dada tensão flutuante, a polarização dos eléctrodos é determinada pela seguinte regra geral: correntes iguais devem fluir através dos eléctrodos positivos e negativos. [1]

2.4.6. Teor de energia

Em geral, a energia que pode ser removida de uma bateria é representada pelo produto:

$$U = \int_0^t E(t) \cdot i(t) \cdot dt \quad \text{Equação 12}$$

Onde U é o teor de energia em watts-horas, $E(t)$ é a tensão em volts, $i(t)$ a corrente de descarga em amperes e t o período de descarga em horas. [1]

As medições directas de energia são feitas com potência constante (W), o que significa que a tensão decresce com o procedimento de descarga e tem de ser compensada por um aumento de corrente. O modo como a bateria é descarregada (corrente ou potência constante) depende da aplicação e a produção de energia é calculada multiplicando a capacidade medida pela tensão média de descarga. [1]

2.4.7. Resistência interna

A resistência interna da célula afecta fortemente o desempenho da capacidade. Esta provoca uma queda de tensão durante a operação, a qual também consome parte da energia útil na forma de calor. A queda de tensão devido à resistência interna é normalmente referida como polarização óhmica ou queda de resistência interna e é proporcional à corrente retirada a partir do sistema. A resistência interna total de uma célula é o somatório da resistência iónica do electrólito (no separador e nos eléctrodos porosos), as resistências electrónicas da massa activa e das armaduras e a resistência de contacto entre a massa activa e a armadura. Estas resistências seguem a lei de Ohm, com uma relação linear entre queda de tensão e corrente.^[2]

2.4.8. Tensão

No caso de sistemas reversíveis, a tensão da célula pode ser derivada a partir dos dados termodinâmicos das reacções da célula. Mas muitas vezes esta tensão de equilíbrio não pode ser exactamente medida (mesmo em circuito fechado), dado que as reacções secundárias causam um ligeiro desvio. O que se realmente mede em circuito aberto é o OCV porque dependendo do sistema é muitas vezes uma função do estado de carga (SOC).^[1]

A tensão em circuito fechado (CCV) depende da corrente, do estado da carga e da história da célula como, por exemplo, o seu tempo de vida, período de armazenamento e número de ciclos de carga/descarga.

Um outro termo utilizado é a tensão nominal de uma célula ou da bateria que se aproxima da tensão do sistema da bateria em questão.^[1]

No início da descarga de uma bateria chumbo-ácido completamente carregada, atinge-se uma inflexão na curva de tensão (*coup de fouet*). Esta queda de tensão de cerca de 20-30 mV é interpretada como uma sobretensão de nucleação, i.e., a superfície completamente carregada da placa positiva não contém núcleos suficientes de PbSO_4 para que se inicie o crescimento do cristal.^[1] É um parâmetro importante nas descargas rápidas para a definição dos equipamentos (por exemplo fusíveis) e da bateria a fornecer para determinada instalação.

2.4.9. Capacidade

A capacidade de uma bateria é definida pela convenção internacional como a carga eléctrica em unidades de ampere-hora que pode ser extraída da bateria. Assim, quando a bateria é descarregada com uma corrente constante, a sua capacidade é dada pela relação:

$$C_{AH} = i \cdot \Delta t \quad \text{Equação 13}$$

Uma definição mais geral pode ser:

$$C_{AH} = \int_0^t i(t) \cdot dt \quad \text{Equação 14}$$

Os parâmetros de descarga que, além do desenho da bateria, influenciam principalmente a capacidade são os seguintes:

- Corrente de descarga;
- Tensão limite que tem de ser especificada e é conhecida como tensão final de descarga (EOD);
- Temperatura;
- Estado de carga (SOC).^[1]

2.5. Pó de chumbo

2.5.1. Produção do pó de chumbo

O pó de chumbo consiste em óxido de chumbo e chumbo metálico livre e é produzido por dois processos – Barton *pot* ou *ball mill*. No processo Barton *pot* uma corrente fina de chumbo fundido é arrastado em volta de um vaso em forma de pote e o oxigénio presente no ar, reage com as gotículas finas ou partículas para produzir um revestimento de óxido à volta de cada gotícula. Os óxidos típicos Barton *pot* contêm 70-80% de PbO, que usualmente existem como um núcleo de uma partícula esférica fina de óxido de chumbo.^[2]

O *ball mill* descreve uma variedade de processos. As peças de chumbo são colocadas num moinho mecânico rotatório e o atrito das peças origina flocos finos metálicos. O ar oxida os flocos através de uma corrente de ar, que serve também para remover o óxido de chumbo para um reservatório (tulha). A matéria-prima para os *ball mills* pode variar desde pequenos pedaços fundidos pesando menos de 30 g a lingotes de chumbo que pesam aproximadamente 30 kg. Os óxidos típicos do *ball mil* contêm 65-75% de PbO na forma de núcleo achatado de plaquetas revestido por óxido.^[2]

Quando o pó de chumbo contém mais de 30% (m/m) de chumbo livre, o material torna-se bastante reactivo. O material é rapidamente oxidado pela humidade do ar e o calor produzido por esta reacção exotérmica pode levar a uma combustão causando danos no equipamento de produção. Portanto, um controlo efectivo da percentagem do teor de chumbo não oxidado no pó de chumbo é bastante importante durante o processo de produção e durante o subsequente manuseamento e armazenamento do pó de chumbo.

2.5.2. Óxido de chumbo

O óxido de chumbo (PbO) existe em duas formas (polimorfos): (1) óxido de chumbo tetragonal vermelho (vulgarmente designado como α -PbO) e (2) óxido de chumbo ortorrômbico amarelo (vulgarmente designado como β -PbO). O α -PbO é estável a baixas temperaturas e baixas pressões. A transição de α -PbO a β -PbO dá-se a temperaturas da ordem de 486-489 °C com um efeito térmico de transição de 1,35 kJ.mol⁻¹. Quando o β -PbO é arrefecido rapidamente, ele continua inalterável e continua a existir a baixas temperaturas. Eventualmente, ele é lentamente transformado em α -PbO sobre uma acção física externa. O óxido de chumbo também existe na forma amorfa. A quantidade depende do método de fabrico do PbO. [3]

A célula elementar (unidade) α -PbO tem uma estrutura em camada bem definida. A ligação entre as camadas é o resultado das interacções Pb-Pb. A estrutura em camada é paralela ao plano (001). As camadas são dispostas na estrutura Pb-O-Pb. Dentro da camada, cada ião Pb²⁺ está localizado no topo da pirâmide PbO₄ e todas as distâncias Pb-O são idênticas e iguais a 2,32 Å. Numa primeira aproximação, os iões Pb²⁺ podem ser considerados em empacotamento cúbico.

Os iões oxigénio usam orbitais híbridas sp³ para formar ligações com átomos de chumbo. As ligações podem ser consideradas aproximadamente covalentes. Esta distribuição localizada do electrão em PbO determina a sua elevada resistência eléctrica de 10¹² Ω.cm. [3]

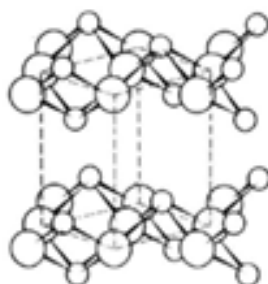


Figura 5 - Estrutura do α -PbO. [4]

O β -PbO também tem uma estrutura em camada e as camadas são construídas com infinitas cadeias de Pb-O como mostra na figura 6.

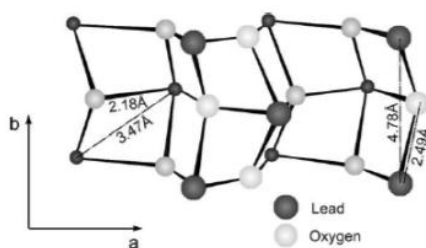


Figura 6 - Representação esquemática de uma camada de uma cadeia de β -PbO. [5]

2.5.3. Pureza do chumbo para a produção do óxido de chumbo

Um dos factores de extrema importância para o funcionamento correcto das baterias são as impurezas contidas no metal usado para a fabricação do pó de chumbo. O chumbo para a indústria das baterias é derivado de minérios de diferentes partes do mundo (chumbo primário). Padrões de pureza têm sido adoptados para o chumbo utilizado na produção de pó de chumbo. É dada especial atenção ao bismuto presente no chumbo, sendo este um elemento de difícil remoção durante a produção de chumbo. No entanto, o bismuto contribui para a conservação da estrutura de massa activa do dióxido de chumbo e serve como um aglutinante entre as partículas de PbO_2 . O seu teor máximo permitido no chumbo para a produção de óxido é de 0,03%.^[3]

Nas baterias VRLA, são utilizadas armaduras livres de antimónio, pelo que a influência das impurezas nos processos de gaseificação aumenta substancialmente. É essencial especificar as concentrações máximas permitidas dos diferentes elementos no chumbo inicial para a fabricação de pó de chumbo tendo em vista o seu efeito sobre as taxas de evolução do hidrogénio e oxigénio. Para a gaseificação do hidrogénio, os efeitos mascarados ('efeitos sinérgicos benéficos') ocorrem principalmente a partir da acção combinada de bismuto, cádmio, germânio, prata e zinco. Uma combinação de bismuto, prata e zinco dá uma maior supressão de gaseificação, enquanto o níquel e selénio aceleram acentuadamente a taxa de gaseificação, ou seja, que o níquel e selénio exercem um "efeito sinérgico negativo" sobre a evolução de hidrogénio.

Para a gaseificação do oxigénio, os efeitos de encobrimento advêm da acção combinada do antimónio e do ferro. Mais uma vez, o níquel e o selénio são adicionados para aumentar a taxa de gaseificação, mas o efeito não é tão forte como para a gaseificação de hidrogénio.^[3]

2.5.4. Modificação do cristal do óxido de chumbo

A modificação dos cristais de óxido de chumbo depende das condições da sua produção. A temperaturas de oxidação abaixo dos 470 °C (como no caso do processo *ball mill*), forma-se o α - PbO . As baterias produzidas com pastas positivas 3BS têm um máximo permitido de teor de β - PbO de 10% (m/m).^[3]

O tipo de sulfato básico de chumbo na pasta afecta a estrutura dos materiais activos formados, especialmente a massa activa de dióxido de chumbo. A estrutura da massa activa por sua vez determina o desempenho dos ciclos de carga/descarga da bateria. Assim, o controlo da razão α - PbO : β - PbO é de importância fundamental para a qualidade das baterias.^[3]

2.5.5. Absorção de água e ácido sulfúrico

Esta característica dá uma informação útil sobre a qualidade e, mais precisamente, sobre a reactividade do pó de chumbo usado para o fabrico de placas de bateria. A quantidade de água absorvida é uma medida aproximada da área superficial do óxido. A absorção da água depende do número de partículas e da sua susceptibilidade para a hidratação. [3]

A absorção de ácido pelo pó de chumbo depende do método de produção do mesmo e do equipamento utilizado. A produção através do *ball mill* apresenta um valor superior de ácido absorvido, ou seja, maior reactividade comparado com o óxido produzido pelo processo Barton, devido à maior superfície específica do óxido *ball mill* que é composto por partículas pequenas. [3]

2.5.6. Densidade Porosa (Aparente) e Densidade Socada

A densidade porosa (aparente) é um importante parâmetro tecnológico e deve ser determinada regularmente para garantir a produção do pó de chumbo com características estáveis. A densidade aparente é definida como o volume por unidade de peso do pó de chumbo e não inclui apenas as partículas de sólidos, mas também o volume dos poros entre eles. Existem métodos padrão e equipamentos para determinação da densidade porosa. Um dispositivo comum para a medição da densidade porosa do pó de chumbo é o volúmetro Scott. A densidade aparente do pó de chumbo é um parâmetro importante utilizado para monitorizar e controlar as condições de funcionamento dos moinhos, pois o seu valor é afectado tanto pela relação entre os grãos finos e grosseiros, como pela quantidade de chumbo não oxidado no pó de chumbo. [3]

A densidade socada do pó de chumbo é também determinada por aplicação de métodos padrão. Estes métodos diferem principalmente pela técnica usada para a embalagem (prensagem) do pó num recipiente de um determinado volume e peso. [3]

2.5.7. Distribuição por tamanho de partícula

A superfície específica do pó de chumbo é determinada pelo tamanho da partícula (através de granulometria) e pela sua forma. O pó de chumbo produzido pelo processo Barton consiste em partículas esféricas e o *ball mill* contém maioritariamente partículas em forma de floco. O pó de chumbo com partículas em floco é geralmente preferido devido a ter uma área superficial maior que a apresentada pelas partículas esféricas. [3]

A distribuição do tamanho das partículas é responsável pela maior reactividade e absorção de ácido, bem como para a sua densidade aparente baixa. [3]

2.5.8. Influência das propriedades do óxido nas características de performance da bateria

Como mencionado no início deste capítulo, as propriedades do pó de chumbo afectam o desempenho da bateria, sendo que o efeito dos parâmetros descritos acima do pó de chumbo é muito mais forte sobre o desempenho das placas positivas do que nas negativas. A justificação de tal fenómeno prende-se com a formação das placas quando o processo de formação ocorre no material activo positivo, como resultado do PbO_2 formado na massa activa. Assim, a estrutura e morfologia das partículas contidas na pasta são precursores essenciais. Os precursores dependem da distribuição do tamanho de partícula do pó de chumbo inicial.^[3]

O tamanho das partículas de pó de chumbo exerce uma grande influência sobre as características iniciais das baterias chumbo-ácido. Pó de chumbo com uma estrutura muito refinada origina uma capacidade inicial alta que em seguida, diminui muito significativamente. Pelo contrário, quando o pó é composto por grãos grosseiros, a capacidade da bateria durante os ciclos iniciais é baixa, mas em seguida, aumenta gradualmente até um máximo e começa a declinar lentamente após esse valor. Este comportamento pode ser explicado pela formação incompleta das placas produzidas com pós de chumbo grosseiros, o que resulta na baixa capacidade inicial. É necessário um certo número de ciclos de carga/descarga para o óxido não formado ser convertido em PbO_2 e, assim, produzir a desejada capacidade nominal da placa. Pós de chumbo de grão médio (5 μm a 50 μm) com modificações predominantes $\alpha\text{-PbO}$ asseguram uma capacidade típica de cerca de 50% do valor teórico e uma longa vida de ciclos de descarga profunda.^[3]

Com base nas informações acima, pode concluir-se que um dos factores mais influentes para as características de desempenho das placas positivas está relacionado com as propriedades do pó de chumbo utilizado. Estas propriedades são alteradas no decurso das fases de fabrico subsequentes à preparação da pasta, sazonalidade e formação, mas a sua influência nas placas positivas permanece visível durante esses estágios, se nenhum PbO for convertido em sulfatos básicos de chumbo. Quando o pó de chumbo com diferentes distribuições de tamanho de partícula, superfície específica e composição física é usado como material de partida para a preparação da pasta, os seus componentes requerem diferentes quantidades de ácido sulfúrico e diferentes condições de preparação das pastas de modo a obter-se materiais activos de elevada potência e como resultado um adequado desempenho de capacidade, tal como exigido para as diferentes aplicações da bateria.

[3]

2.6. Pastas e empastamento de armaduras

O objectivo base do processo da preparação de pasta para placas de bateria positivas (PbO_2) e negativas (Pb) é produzir partículas de composição e forma definida. Estas partículas são os elementos de construção base da pasta que, após espalhada nas armaduras (colectores de corrente), sazonalização das placas (durante este processo as partículas estão integradas na massa porosa) e formação (onde a massa porosa é convertida electroquimicamente em material activo) produzem os eléctrodos (placas) das células chumbo-ácido. As placas são caracterizadas por porosidade definida, superfície activa, dureza da massa activa e a sua ligação com a armadura. É o tamanho das partículas da pasta que determina a porosidade dos materiais activos. ^[3]

A preparação da pasta inicia com a introdução de fibras na amassadora. Em seguida, é adicionada água e a suspensão é misturada. O próximo passo é a adição de pó de chumbo, sofrendo uma mistura durante alguns minutos até à obtenção de uma massa homogénea. Depois, a solução de ácido sulfúrico é adicionada lentamente. A temperatura é monitorizada continuamente e mantida abaixo de 50 °C com o sistema de arrefecimento da amassadora activo. Depois de adicionar a solução de H_2SO_4 , a pasta é misturada para permitir que os cristais de sulfato básicos de chumbo comecem a crescer. Por fim, são retiradas amostras de pasta para medir a sua densidade e consistência. Se estes parâmetros satisfizerem as exigências tecnológicas, a pasta pode ser usada para o empastamento das armaduras. Se não, terão de ser corrigidos de forma a colocar a pasta nos parâmetros tecnológicos definidos, adicionando água no caso de a densidade de pasta ser maior do que a necessária ou continuar a misturar para permitir que o excesso de água evapore, no caso contrário. ^[3]

2.6.1. Requisitos gerais das pastas

As pastas para placas positivas e negativas devem atender aos seguintes requisitos no que respeita às suas características técnicas:

- Química adequada e composição física que contém partículas de tamanho adequado e uma estrutura que, depois da formação produzirá um esqueleto estável e uma óptima estrutura energética das massas activas. Isto é conseguido através de uma mistura de 3BS (e/ou 4BS) e α -PbO (com pequenas quantidades de β -PbO) para a preparação de as pastas.
- Densidade de pasta adequada. A densidade da pasta é responsável pela porosidade das matérias activas formadas, que por sua vez garante grande superfície activa e afecta a capacidade da bateria. A densidade das pastas para placas positivas deve estar dentro do intervalo 3,90-4,20 g/cm³. Pastas com densidades mais elevadas são usadas quando é requerido um desempenho de ciclo de vida longo em vez de uma capacidade inicial elevada. Quando a vida da bateria é de preocupação fundamental, no entanto, a densidade da pasta deve situar-se entre 4,30 e 4,60 g.cm⁻³.

- Teor de humidade adequado da pasta: 11-12%. É necessário este nível de humidade para que o processo de sazonalização da placa prossiga eficientemente.
- Boa plasticidade: esta característica é medida pela penetração do cone do penetrómetro na pasta. A plasticidade da pasta é importante para facilitar o espalhamento uniforme da pasta sobre as armaduras, bem como para impedir o derramamento da pasta para fora das armaduras durante os procedimentos subsequentes de fabricação das placas (ou seja, a adesão pasta/armadura).
- Homogeneidade da pasta: esta característica depende da tecnologia de preparação da pasta e das características de desenho e técnicas da amassadora da pasta, ou seja, a sua capacidade de misturar uniformemente a pasta em todo o seu volume.^[3]

2.6.2. Pastas de sulfato básico de chumbo - $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3BS)

As pastas de sulfato tribásico de chumbo são as mais usadas na indústria de baterias para a produção de placas positivas. A razão da aplicação preferencial destas pastas é a formação rápida e fácil (nucleação e crescimento) do 3BS, o tamanho apropriado e a estrutura das partículas 3BS e aglomerados obtidos.^[3]

As partículas de pasta para uma maior capacidade, devem ser em forma de agulha (prismáticas), ter comprimento de 3-30 μm e um diâmetro de 0,4-5 μm . Estas partículas produzem massa activa positiva com porosidade apropriada o que assegura uma superfície activa altamente específica, adequada dureza da massa porosa e uma óptima distribuição dos poros permitindo um fácil acesso dos iões de H_2SO_4 e moléculas de H_2O para parte do volume da placa. O sulfato tribásico de chumbo ($3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ - 3BS) e o sulfato tetrabásico de chumbo ($4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ - 4BS) têm cristais com os tamanhos mencionados acima. Para melhorar a dureza da construção da massa porosa destes dois tipos de partículas, uma certa quantidade de PbO e as suas espécies hidratadas são também necessárias. Durante a preparação da pasta é usada água como agente de fusão de poros. As partículas 3BS e 4BS são formadas como resultado das reacções entre pó de chumbo (contendo 70-80% PbO) e a solução H_2SO_4 . Depois da nucleação e do crescimento das partículas 3BS e/ou 4BS, a pasta deve apresentar uma densidade definida e conteúdo de mistura.^[3]

2.6.3. Composição de fase da pasta como função da temperatura de preparação da pasta

Os componentes básicos da pasta são fases cristalinas de 3BS e/ou 4BS e pequenas quantidades de β -PbO, α -PbO e Pb e cada uma das fases do cristal contido na pasta tem os seus picos característicos de difracção. A partir da área (ou altura) desses picos podemos determinar a quantidade de uma dada fase na pasta usando o método de análise de raios-X quantitativo. É interessante analisar a relação entre as mudanças na composição de fases da pasta e as modificações em alguns parâmetros na preparação da pasta, e.g., quantidade de H_2SO_4 usada, temperatura, etc.^[3]

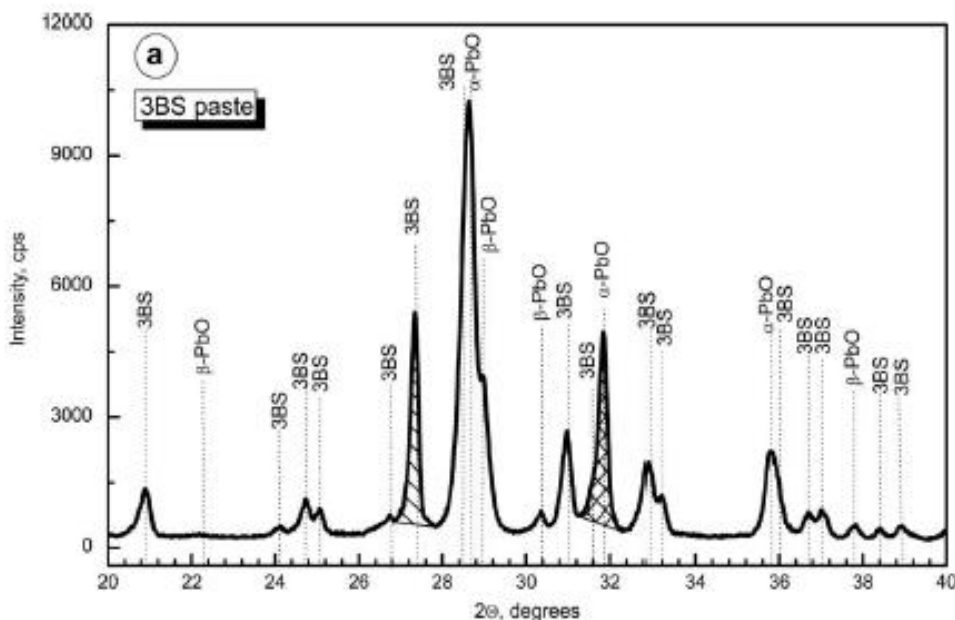


Figura 7- Padrão de difracção por raios-X para uma pasta 3BS^[6].

A composição da fase do cristal das pastas e das massas activas é facilmente determinada através da análise de difracção de raios-X pela medição das intensidades relativas das linhas de difracção características para as diferentes fases nas pastas. O teor em percentagem relativa de uma fase numa mistura de componentes de cristal é C_a e é igual a:

$$C_a = \frac{I_a}{\sum I_n} \quad \text{Equação 15}$$

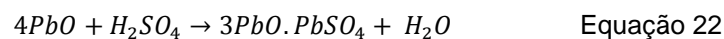
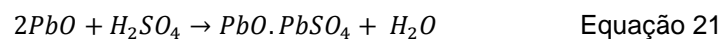
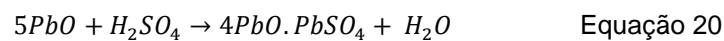
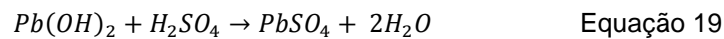
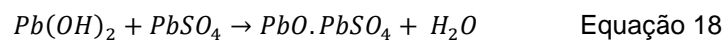
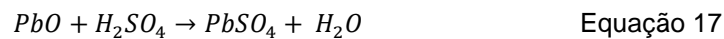
Onde I_a é área do pico ou a intensidade da linha de difracção de raios X característica para a fase e $\sum I_n$ é o somatório das áreas dos picos ou as intensidades das linhas de difracção características para todas as fases da pasta.^[3]

A composição de fase do sistema $PbO/H_2SO_4/H_2O$ depende fortemente da temperatura. Entre 20 e 60 °C, as pastas contêm as seguintes fases cristalinas: $3PbO.PbSO_4.H_2O$, α -PbO e β -PbO. A temperaturas entre 65 e 80 °C, a reacção resulta na formação de $4PbO.PbSO_4$. A pasta contém portanto 4 fases: $3PbO.PbSO_4.H_2O$, α -PbO, β -PbO e $4PbO.PbSO_4$. Quando a pasta é preparada a

uma temperatura superior a 75 °C, a fase 3BS desaparece e predomina a fase 4BS na pasta com pequenas quantidades de β -PbO e também de α -PbO.^[3]

Durante a preparação da pasta, ocorrem reacções exotérmicas que causam o aumento da temperatura na misturadora. Para garantir a obtenção de uma pasta com uma composição física definida e morfologia de cristal, que vai garantir uma performance da bateria alta e estável, a temperatura na misturadora deve ser monitorizada e controlada continuamente em todo o processo de preparação de pasta.^[3]

O aumento da temperatura durante a preparação da pasta é o resultado dos efeitos térmicos das reacções químicas que ocorrem e do calor gerado pela fricção entre as partículas agitadas. Três tipos de reacções ocorrem durante a preparação da pasta: (1) oxidação do chumbo, (2) formação de sulfatos básicos de chumbo e (3) formação de hidratos.^[3]



O teor de fases amorfas deve ser de 10-15%. Tais componentes amorfos na pasta são muitas vezes hidróxidos. Alguns destes hidróxidos amorfos são obtidos como resultado da oxidação do Pb no óxido de chumbo durante a preparação da pasta e sazonalidade da placa. O conteúdo de Pb elementar no óxido de chumbo é da ordem de 15-25%. Durante a preparação da pasta, parte do Pb é oxidado e o seu teor na pasta diminui para 10-15% e os produtos desta oxidação são hidróxido de chumbo e sulfato básico de chumbo hidratado (ver equações 16, 17, 18, 19, 20, 21 e 22). Estas fases amorfas servem como ligantes (agentes de cola) entre as partículas de cristal de 3BS e/ou 4BS. Assim, estas melhoram a resistência mecânica da pasta sazonal, facilitando a sua formação e prolonga a vida das placas.^[3]

2.6.4. Ciclos de vida das placas positivas em função da composição física da pasta

A composição física da pasta das placas positivas exerce uma forte influência na capacidade e nos ciclos de vida das baterias. Massas activas obtidas a partir de pastas contendo 3BS e 1BS exibem uma capacidade inicial igual ao ou perto do valor nominal, mas com poucos ciclos de vida. A capacidade e os parâmetros energéticos das baterias, bem como a extensão da sua vida de serviço são predeterminados durante o processo de preparação da pasta.^[3]

A explicação da influência da composição da pasta na performance da bateria reduz-se essencialmente a um problema estrutural. A massa activa positiva consiste em: (a) estrutura

energética que é reduzida durante a descarga e reconstruída durante a carga subsequente; (b) estrutura do esqueleto que conduz a corrente por todas as partes da PAM e providencia um suporte mecânico à estrutura energética. Apenas uma pequena parte da estrutura do esqueleto participa nos processos de carga e descarga. Esta parcela depende de vários factores:

- Do planeamento dos ciclos. Quando os ciclos incluem descargas profundas uma grande parte da estrutura do esqueleto da PAM é envolvido no processo de descarga e depressa a estrutura do esqueleto vai 'esquecer' a sua origem e vice-versa.
- Da espessura dos ramos no esqueleto que, por sua vez, dependem da morfologia dos cristais e aglomerados na pasta como uma das condições dos procedimentos tecnológicos subsequentes (enchimento e formação). Os cristais dos sulfatos básicos de chumbo diferem substancialmente na morfologia a partir das partículas de PbO. As diferenças no tempo de vida e na capacidade de performance de baterias '3BS' e '4BS' podem estar relacionadas com a diferente morfologia cristalina dos dois sulfatos básicos de chumbo.
- O teor de α -PbO₂ da estrutura do esqueleto também influencia o processo de reestruturação do esqueleto da PAM na ciclagem. O α -PbO₂ tem uma utilização menor do que a modificação β -PbO₂ e assim suporta a estrutura do esqueleto (obtida durante a preparação da pasta, sazonalidade e formação) intacta por um longo período de tempo durante a ciclagem, i.e., assegura uma vida longa de ciclos.^[3]

2.6.5. Densidade da pasta e parâmetros que a influenciam

A densidade da pasta é determinada pelo quociente entre o peso da pasta contida dentro de um cilindro e o volume do mesmo. Como mencionado anteriormente, a composição física da pasta depende da relação entre os teores de ácido sulfúrico e de pó de chumbo usado para a preparação da pasta. A densidade da pasta não depende da proporção entre as diferentes fases (α -PbO, 3BS, 4BS e β -PbO) na pasta, mas sim na proporção entre as fases líquida e sólida.^[3]

As mudanças na densidade da pasta têm um ligeiro efeito sobre a composição da fase da pasta sazonalizada e da massa activa formada, bem como a capacidade de desempenho, mas exercem uma forte influência sobre o ciclo de vida da bateria.^[3]

2.6.6. Consistência da pasta

O teor de humidade da pasta é de importância vital tanto para a sua densidade como para a sua consistência de modo a facilitar o empastamento e envolvimento da armadura de modo a facilitar o contacto pasta /armadura.

A consistência da pasta é medida com a ajuda de penetrómetros, i.e., verificando a profundidade de penetração do cone na pasta com um dado ângulo e um dado peso. A consistência da pasta é inversamente proporcional ao valor de profundidade de penetração. A penetração depende do teor de água, da morfologia do cristal e do tempo de mistura da pasta.^[3]

2.7. Sazonamento das placas

No processo de sazonalamento, as partículas da pasta são interligadas para formar uma forte e ininterrupta massa porosa (esqueleto), que, por sua vez, estão firmemente ligadas à armadura. Os seguintes processos básicos ocorrem durante o sazonalamento da placa:

- É conseguido o esqueleto (massa dura porosa) da pasta sazonalada. Pequenos cristais na pasta dissolvem e maiores crescem em tamanho. A água contida na pasta evapora, contribuindo para a formação de cristais 3BS, 4BS e partículas de PbO, que interconectam, promovendo um esqueleto forte.
- Quando o sazonalamento é conduzido a temperaturas superiores a 80 °C, a pasta 3BS é convertida a pasta sazonalada 4BS.
- Chumbo residual na pasta é oxidado. As quantidades de chumbo no pó de chumbo que não haviam oxidado durante o processo de preparação da pasta.
- A liga da armadura é oxidada e é constituída uma camada de corrosão na superfície da armadura, que está fortemente vinculado à pasta sazonalada.

Os processos de sazonalamento da placa são influenciados por dois tipos de parâmetros:

- Internos, ou seja, características de pasta: composição física, densidade e teor de humidade da pasta.
- Externos, ou seja, as características do meio circundante: temperatura do ar, humidade relativa e taxa de fluxo do ar. Os processos de sazonalamento são fortemente dependentes da atmosfera.^[3]

Os parâmetros acima determinam o teor de água (humidade) da pasta. A humidade, por sua vez, determina as taxas dos processos básicos de sazonalamento. A matriz da pasta sazonalada é preservada com alguma extensão e constrói a estrutura da massa activa de dióxido de chumbo. Assim, os processos que ocorrem durante a preparação de pastas positivas e durante o sazonalamento da placa positiva exercem uma forte influência sobre o desempenho da bateria.^[3]

2.7.1. Modificações na composição física e cristalinidade da pasta no sazonalamento

Durante o processo tecnológico do sazonalamento da placa, têm lugar alguns processos de recristalização através dos quais as partículas pequenas (na maioria das vezes amorfas) dissolvem-se e os cristais maiores crescem em tamanho. Para que isso aconteça, o teor de humidade da pasta deve estar entre 6 e 11%. Para manter o teor de humidade durante o processo de sazonalamento, a humidade relativa do ar na câmara de sazonalamento deverá ser mantida a um nível de 100%.^[3]

Durante o processo de sazonalamento, é criado um sistema de poros na pasta sazonalada que determina o sistema de poros das massas activas na fase subsequente de formação da placa. O sistema do poro é o segundo elemento (a par da estrutura das massas activas de Pb e PbO₂) que determina a capacidade e o desempenho de energia da bateria. Durante o sazonalamento da placa, a distribuição de poros na pasta altera-se, devido à recristalização e os processos de conversão química.^[3]

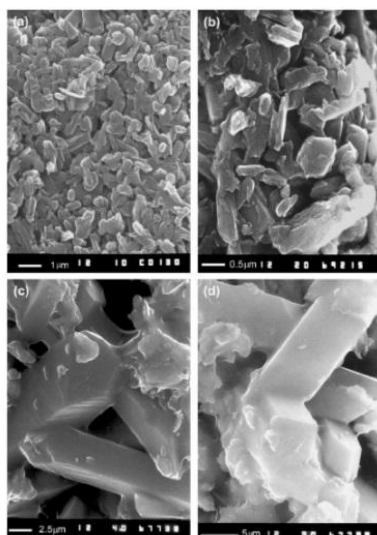


Figura 8 - Micrografias SEM da estrutura da pasta sazoadada: (a,b) 3BS e (c,d) 4BS. ^[3]

2.7.2. Taxa de oxidaçãoo em funçãoo do teor de humidade da pasta

A água actua como catalisador para a reacçãoo exotérmica da oxidaçãoo do chumbo, enquanto que o calor libertado durante este processo faz com que a humidade da pasta diminua. A maior taxa de oxidaçãoo é observada dentro da faixa de humidade 7-9%. No sazoadamento, o teor de humidade da pasta permanece dentro desta gama apenas por um curto período de tempo. O processo de oxidaçãoo do chumbo pode ser prolongado ou a sua taxa pode atingir um máxíoo se a humidade inicial da pasta for 9,5-10%. No início do processo, a taxa de oxidaçãoo do chumbo irá começaar a aumentar, embora lentamente, devido à diminuiçãoo do teor de humidade. Quando este último atinge um valor de 8,5%, a taxa de oxidaçãoo apresenta um máxíoo. ^[3]

A humidade e temperatura na câmara de sazoadamento são continuamente monitorizados e controlados e o teor de humidade da pasta varia de acordo com o perfil de humidade seleccionado. ^[3]

2.7.3. Taxa de oxidaçãoo de chumbo livre da pasta em funçãoo da humidade do ar e da temperatura

A taxa de oxidaçãoo do chumbo é maior em níoois de humidade entre 55 e 86%. Assim, para facilitar a oxidaçãoo do chumbo residual na pasta, a humidade relativa na câmara de sazoadamento deve ser reduzida para valores dentro da gama acima, após o processo de recristalizaçãoo ser concluído. O segundo parâmetro que afecta a taxa de oxidaçãoo do chumbo é a temperatura. Com o aumento da temperatura na câmara de sazoadamento, a taxa de oxidaçãoo do chumbo aumenta, independentemente da humidade relativa. ^[3]

A taxa de oxidaçãoo do chumbo é influenciada também pelo teor de humidade da pasta antes do sazoadamento. A quantidade de água nos poros da pasta deve ser reduzida de modo a abrir os poros para o acesso do oxigénio presente no ar e para oxidar o chumbo residual na pasta.

A taxa de evaporação de água a partir dos poros da pasta depende da humidade relativa na câmara de sazonalidade.^[3]

O tempo necessário para atingir o valor óptimo de humidade da pasta que garante maior taxa de oxidação de chumbo, bem como o tempo durante o qual a taxa máxima de oxidação é mantida, dependerá da taxa de evaporação de água da pasta, e dos valores de humidade e temperatura na câmara de sazonalidade.^[3]

2.7.4. Diminuição do teor de humidade da pasta na secagem

Após conclusão da recristalização de 3BS e 4BS, o chumbo residual na pasta sazonalada é oxidado e forma-se uma camada de corrosão na superfície da armadura. Neste estágio do processo a estrutura da placa ainda é mecanicamente fraca. Um grande número de partículas interligadas da pasta através das suas camadas hidratadas ou através dos filmes líquidos finos formados entre eles têm o objectivo de melhorar a dureza e resistência das placas que são submetidas a secagem para reduzir o teor de humidade.^[3]

A secagem prossegue em duas etapas. Na primeira etapa a água enche os vasos capilares ligados às partículas. Posteriormente a água evapora e poros vazios e grandes são formados. Na segunda etapa a água das camadas finas de líquido entre as partículas também se evapora e a placa contrai.^[3]

2.7.5. Processos atmosféricos dependentes

O teor de humidade das camadas de superfície das placas depende do vapor de água ou da pressão de vapor na atmosfera acima da placa. A humidade diminui com a diminuição do acesso de ar para as placas.

A água das partes interiores de placa difunde para a superfície da placa numa tentativa de restaurar o equilíbrio de humidade em todo o volume da placa. Por conseguinte, os capilares maiores no interior da placa são evacuados também.^[3]

Por vezes, a evaporação da água a partir das camadas superficiais das placas pode provocar um aumento da taxa de difusão da água por capilaridade a partir da camada interior para a sua superfície. Nestes casos, o diâmetro dos poros presentes nas camadas superficiais da placa vão diminuir mais rapidamente do que aqueles que se encontram no interior da placa. Assim, as tensões internas criadas na pasta sazonalada dão origem a fissuras. Para evitar tal fenómeno, a humidade do ar na câmara de secagem deve ser reduzida lentamente, reduzindo-se assim a velocidade de circulação de água por capilaridade através da secção transversal da placa.^[3]

2.7.6. Adesão de pasta e forças de coesão

A força de ligação entre os cristais (partículas) da pasta é a sua força de coesão e, entre a pasta e a armadura, é a força de adesão. A força de adesão está associada à constituição da camada de corrosão na superfície da armadura. A formação de uma camada de corrosão bem definida (2-3 μm de espessura) melhora a ligação entre pasta sazoadada e armadura, que depois fornece um contacto fiável armadura/massa activa.^[3]

A força de adesão é menor do que a força de coesão, o que implica que a ligação armadura/pasta pode tornar-se um factor limitante da capacidade e/ou comportamento em ciclos. As forças de adesão e de coesão aumentam lentamente durante a segunda fase de secagem da pasta. Se este processo for acelerado a duração do processo de sazoadamento pode ser encurtado.^[3]

3. Procedimento Experimental

Materiais e reagentes:

Foram preparados 7 lotes de pastas. As pastas foram preparadas com pó de chumbo (produzido pelo processo *ball mill* com diferentes percentagens de PbO), seguidamente com adição de fibras de poliéster (3 mm), água desionizada e adição de ácido sulfúrico (densidade de 1,4 g/cm³). As quantidades de ácido sulfúrico e de água foram variadas. O ciclo termina quando a pasta atinge o valor de temperatura igual ou inferior a 42 °C.

A pasta foi empastada em armaduras PbCaSn e as placas foram seguidamente sazoadas a 45 °C e com uma humidade relativa de 96% durante 21 horas e secagem a 70 °C durante 19 horas.

As placas positivas sazoadas foram montadas em elementos com 6 placas positivas e 7 placas negativas separadas por separador AGM (Bernard Dumas 266 g/m²). Estes elementos foram introduzidos em baterias VRLA de 12 V, que após enchimento com ácido sulfúrico, foram posteriormente carregadas com 715 Ah.

Métodos Analíticos:

Para o pó de chumbo foi verificado qual o moinho em que foi produzido e o tempo após produção. Foram retiradas amostras deste pó para as seguintes análises: composição química do pó do chumbo, densidade socada, absorção de ácido, absorção de água, granulometria e impurezas.

No caso do ácido sulfúrico foi verificada a sua temperatura e analisado o teor de ferro e a sua densidade. Na água foi verificada a sua temperatura e analisado o seu pH, condutividade eléctrica e teor de ferro.

Na produção de pasta positiva foi variada a formulação da pasta, ou seja, as quantidades de ácido e água. Após a produção de pasta foi verificado a densidade, penetração, temperatura final, humidade da pasta, assim como o teor de ferro e antimónio.

No empastamento foi verificado a temperatura e velocidade do tapete do forno e a humidade da placa positiva após o forno.

O sazoadamento foi monitorizado a temperatura e humidade dentro das câmaras de sazoadamento.

Após o sazoadamento foram retiradas amostras para verificar a composição química da placa, porosidade, densidade, diâmetro médio do poro, humidade e teor de carbonatos.

A análise da composição da fase de materiais activos foi determinada através de difractometria de raios-X. As amostradas recolhidas após o sazoadamento foram analisadas através de raios-X e os dados tratados através do *software Peaks*. É utilizado este método para validar a presença de vários cristais (3BS, 4BS, PbO, etc.) e as suas proporções relativas.

Após a carga foram efectuados ensaios de capacidade e destrutivos (*teardown*). Nos ensaios de capacidade foram realizados os seguintes ensaios: Cp10min (Capacidade a potência constante com o objectivo de atingir os 10 minutos e uma tensão mínima de 9,6V), C10 (Capacidade a corrente constante com o objectivo de atingir as 10 horas e uma tensão mínima de 10,8V), Cp15min (Capacidade a potência constante com o objectivo de atingir os 15 minutos e uma tensão mínima de 9,6V), C1 (Capacidade a corrente constante com o objectivo de atingir a 1 hora e uma tensão mínima de 9,6V) e novamente o Cp10min. No *teardown* o objectivo foi de analisar a composição química das placas positivas após carga, a densidade do electrólito e consequente estratificação.

4. Resultados e Discussão

De modo a concretizar o objectivo deste trabalho foram realizadas 7 versões em que foram produzidas 4 baterias por versão num total de 28 baterias para estudo. Por cada versão, três baterias realizaram ensaios de capacidade e numa foi efectuado o *teardown*. Na tabela seguinte é possível identificar as baterias e a respectiva versão.

Tabela 1 – Experiências efectuadas.

Bateria N.º	Versão
1	1
2	1
3	1
4	1
5	2
6	2
7	2
8	2
9	3
10	3
11	3
12	3
13	4
14	4
15	4
16	4
17	5
18	5
19	5
20	5
21	6
22	6
23	6
24	6
25	7
26	7
27	7
28	7

As baterias n.º: 4, 8, 12,16, 20, 24 e 28 foram consideradas para o estudo de *Teardown*.

Os dados obtidos por versão são os seguintes:

Tabela 2 – Resultados experimentais da versão 1

1		Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
ID	Fase do processo			Valores	Unidades
1	Pó de Chumbo	Moinho	-	Harding	-
2		Tempo na tulha	-	10	h
3		PbO	Análise química	68,4	%
4		α -PbO	Difracção de raios X	66,0	%
5		β -PbO	Difracção de raios X	0	%
6		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	2,4	%
7		Pb	Difracção de raios X	31,6	%
8		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	0	%
9		Densidade socada	Stampfvolumeter	2,72	g/cm ³
10		Absorção de ácido	Análise química	249	mg/g
11		Absorção de água	Análise química	11,1	mg/g
12		Tamanho da partícula > 150 μ m	Granulometria	0,20	%
13		Tamanho da partícula > 53 μ m e \leq 150 μ m	Granulometria	0,36	%
14		Tamanho da partícula \leq 53 μ m	Granulometria	99,44	%
15		As	Absorção atómica	<10	ppm
16		Sn	Absorção atómica	<10	ppm
17		Sb	Absorção atómica	<1	ppm
18		Cu	Absorção atómica	<1	ppm
19		Fe	Absorção atómica	1	ppm
20		Bi	Absorção atómica	74	ppm
21		Ag	Absorção atómica	3	ppm
22		Ni	Absorção atómica	<1	ppm
23	Ácido Sulfúrico H ₂ SO ₄	Densidade	Areómetro	1,402	g/cm ³
24		Temperatura	Termómetro	21	°C
25		Fe	Absorção atómica	0,8	ppm
26	Água Desionizada H ₂ O	pH	Medidor de pH	6,2	-
27		Temperatura	Termómetro	20	°C
28		Condutividade eléctrica	Conduvímetero	4,1	μ S/cm
29		Fe	Absorção atómica	0,6	ppm
30	Produção de Pasta	H ₂ O	Balança	142	kg
31		H ₂ SO ₄	Balança	102	kg
32		Pó de chumbo	Balança	1000	kg
33		Penetração	Penetrómetro Humboldt	368	-
34		Densidade	Balança	3,97	g/cm ³
35		Temperatura final de pasta	Termómetro	42,1	°C
36		Humidade	Balança	14,03	%
37		Fe	Absorção atómica	2	ppm
38		Sb	Absorção atómica	<1	ppm

1		Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
ID	Fase do processo			Valores	Unidades
39	Empastamento	Temperatura forno	Termómetro	215	°C
40		Velocidade do tapete do forno	Controlador	15	Hz
41		Humidade após forno	Balança Halogéneo	10,21	%
42	Sazonamento	Câmara de Sazonamento	-	9	-
43		Humidade	Higrómetro	Anexo A	-
44		Temperatura	Termopar	Anexo A	-
45		Pb	Análise química	0,2	%
46		α -PbO	Difracção de raios X	42,5	%
47		β -PbO	Difracção de raios X	9,3	%
48		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	1,6	%
49		1BS	Difracção de raios X	1,9	%
50		3BS	Difracção de raios X	36,4	%
51		4BS	Difracção de raios X	3,9	%
52		PbSO ₄	Difracção de raios X	3,4	%
53		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	0,7	%
54		Porosidade	Porosimetria de mercúrio	49,8	%
55		Densidade	Porosimetria de mercúrio	3,99	g/cm ³
56		Diâmetro médio do poro	Porosimetria de mercúrio	0,53	µm
57		Humidade	Balança	1,3	%
58		Carbonatos	Análise química	0,16	%
59	Testes Destrutivos	PbO ₂	Análise química	91,5	%
60		PbSO ₄	Análise química	6,3	%
61		Saturação	Método Interno	91,9	%
62		Densidade do electrólito	Areómetro	1,319	g/cm ³
63		Estratificação	Areómetro	0,2	%
64		Resistência interna	Amperímetro	3,51	mΩ
65		Peso electrólito	Balança	6,268	kg
66		Perda de água	Balança	13,3	%
67		Peso bateria	Balança	31,617	kg
68	Testes Eléctricos	Cp10min	Rectificadores	103,1	%
69		C10	Rectificadores	102,6	%
70		Cp15min	Rectificadores	108,3	%
71		C1	Rectificadores	105,0	%
72		Cp10min	Rectificadores	105,8	%

Tabela 3 - Resultados experimentais da versão 2

2		Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
ID	Fase do processo			Valores	Unidades
1	Pó de Chumbo	Moinho	-	CAM	-
2		Tempo na tulha	-	240	h
3		PbO	Análise química	68,8	%
4		α -PbO	Difracção de raios X	67,6	%
5		β -PbO	Difracção de raios X	1,2	%
6		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	0	%
7		Pb	Difracção de raios X	31,2	%
8		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	0	%
9		Densidade socada	Stampfvolumeter	2,75	g/cm ³
10		Absorção de ácido	Análise química	255	mg/g
11		Absorção de água	Análise química	11,5	mg/g
12		Tamanho da partícula > 150 μ m	Granulometria	2,50	%
13		Tamanho da partícula > 53 μ m e \leq 150 μ m	Granulometria	6,03	%
14		Tamanho da partícula \leq 53 μ m	Granulometria	91,39	%
15		As	Absorção atómica	<10	ppm
16		Sn	Absorção atómica	<10	ppm
17		Sb	Absorção atómica	<1	ppm
18		Cu	Absorção atómica	1	ppm
19		Fe	Absorção atómica	0,67	ppm
20		Bi	Absorção atómica	36	ppm
21		Ag	Absorção atómica	4,8	ppm
22		Ni	Absorção atómica	0	ppm
23	Ácido Sulfúrico H ₂ SO ₄	Densidade	Areómetro	1,4	g/cm ³
24		Temperatura	Termómetro	22	°C
25		Fe	Absorção atómica	0,94	ppm
26	Água Desionizada H ₂ O	pH	Medidor de pH	6	-
27		Temperatura	Termómetro	22	°C
28		Condutividade eléctrica	Conduvímetero	3,7	μ S/cm
29		Fe	Absorção atómica	0,6	ppm
30	Produção de Pasta	H ₂ O	Balança	142	kg
31		H ₂ SO ₄	Balança	100	kg
32		Pó de chumbo	Balança	1000	kg
33		Penetração	Penetrómetro Humboldt	320	-
34		Densidade	Balança	3,99	g/cm ³
35		Temperatura final de pasta	Termómetro	42,5	°C
36		Humidade	Balança	14,47	%
37		Fe	Absorção atómica	1,21	ppm
38		Sb	Absorção atómica	<1	ppm

2		Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
ID	Fase do processo			Valores	Unidades
39	Empastamento	Temperatura forno	Termómetro	219	°C
40		Velocidade do tapete do forno	Controlador	15	Hz
41		Humidade após forno	Balança Halogéneo	9,59	%
42	Sazonamento	Câmara de Sazonamento	-	8	-
43		Humidade	Higrómetro	Anexo A	-
44		Temperatura	Termopar	Anexo A	-
45		Pb	Análise química	1,2	%
46		α -PbO	Difracção de raios X	44,3	%
47		β -PbO	Difracção de raios X	2,4	%
48		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	2,4	%
49		1BS	Difracção de raios X	0	%
50		3BS	Difracção de raios X	34,3	%
51		4BS	Difracção de raios X	7,6	%
52		PbSO ₄	Difracção de raios X	6,4	%
53		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	1,3	%
54		Porosidade	Porosimetria de mercúrio	44,8	%
55		Densidade	Porosimetria de mercúrio	4,23	g/cm ³
56		Diâmetro médio do poro	Porosimetria de mercúrio	0,43	µm
57		Humidade	Balança	0,12	%
58		Carbonatos	Análise química	0,17	%
59	Testes Destrutivos	PbO ₂	Análise química	94,7	%
60		PbSO ₄	Análise química	3,1	%
61		Saturação	Método Interno	89,2	%
62		Densidade do electrólito	Areómetro	1,303	g/cm ³
63		Estratificação	Areómetro	1,65	%
64		Resistência interna	Amperímetro	3,46	mΩ
65		Peso electrólito	Balança	6,252	kg
66		Perda de água	Balança	11,1	%
67		Peso bateria	Balança	31,372	kg
68	Testes Eléctricos	Cp10min	Rectificadores	102,4	%
69		C10	Rectificadores	102,1	%
70		Cp15min	Rectificadores	101,6	%
71		C1	Rectificadores	100,7	%
72		Cp10min	Rectificadores	101,5	%

Tabela 4 - Resultados experimentais da versão 3

3		Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
ID	Fase do processo			Valores	Unidades
1	Pó de Chumbo	Moinho	-	CAM	-
2		Tempo na tulha	-	240	h
3		PbO	Análise química	68,8	%
4		α -PbO	Difracção de raios X	67,6	%
5		β -PbO	Difracção de raios X	1,2	%
6		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	0	%
7		Pb	Difracção de raios X	31,2	%
8		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	0	%
9		Densidade socada	Stampfvolumeter	2,75	g/cm ³
10		Absorção de ácido	Análise química	255	mg/g
11		Absorção de água	Análise química	11,5	mg/g
12		Tamanho da partícula > 150 μ m	Granulometria	2,58	%
13		Tamanho da partícula > 53 μ m e \leq 150 μ m	Granulometria	6,03	%
14		Tamanho da partícula \leq 53 μ m	Granulometria	91,39	%
15		As	Absorção atómica	<10	ppm
16		Sn	Absorção atómica	<10	ppm
17		Sb	Absorção atómica	<1	ppm
18		Cu	Absorção atómica	1	ppm
19		Fe	Absorção atómica	0,67	ppm
20		Bi	Absorção atómica	36	ppm
21		Ag	Absorção atómica	4,8	ppm
22		Ni	Absorção atómica	0	ppm
23	Ácido Sulfúrico H ₂ SO ₄	Densidade	Areómetro	1,4	g/cm ³
24		Temperatura	Termómetro	22	°C
25		Fe	Absorção atómica	0,94	ppm
26	Água Desionizada H ₂ O	pH	Medidor de pH	6	-
27		Temperatura	Termómetro	22	°C
28		Condutividade eléctrica	Conduvímetero	3,7	μ S/cm
29		Fe	Absorção atómica	0,6	ppm
30	Produção de Pasta	H ₂ O	Balança	145	kg
31		H ₂ SO ₄	Balança	100	kg
32		Pó de chumbo	Balança	1000	kg
33		Penetração	Penetrómetro Humboldt	325	-
34		Densidade	Balança	3,93	g/cm ³
35		Temperatura final de pasta	Termómetro	42,7	°C
36		Humidade	Balança	14,44	%
37		Fe	Absorção atómica	1,21	ppm
38		Sb	Absorção atómica	<1	ppm

3		Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
ID	Fase do processo			Valores	Unidades
39	Empastamento	Temperatura forno	Termómetro	220	°C
40		Velocidade do tapete do forno	Controlador	15	Hz
41		Humidade após forno	Balança Halogéneo	9,9	%
42	Sazonamento	Câmara de Sazonamento	-	8	-
43		Humidade	Higrómetro	Anexo A	-
44		Temperatura	Termopar	Anexo A	-
45		Pb	Análise química	0,1	%
46		α -PbO	Difracção de raios X	40,6	%
47		β -PbO	Difracção de raios X	10,9	%
48		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	1,3	%
49		1BS	Difracção de raios X	0	%
50		3BS	Difracção de raios X	33,5	%
51		4BS	Difracção de raios X	1,8	%
52		PbSO ₄	Difracção de raios X	10,7	%
53		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	1,2	%
54		Porosidade	Porosimetria de mercúrio	46,4	%
55		Densidade	Porosimetria de mercúrio	4,09	g/cm ³
56		Diâmetro médio do poro	Porosimetria de mercúrio	0,42	µm
57		Humidade	Balança	0,14	%
58		Carbonatos	Análise química	0,4	%
59	Testes Destrutivos	PbO ₂	Análise química	95,4	%
60		PbSO ₄	Análise química	2,9	%
61		Saturação	Método Interno	89,3	%
62		Densidade do electrólito	Areómetro	1,322	g/cm ³
63		Estratificação	Areómetro	1,2	%
64		Resistência interna	Amperímetro	2,95	mΩ
65		Peso electrólito	Balança	6,272	kg
66		Perda de água	Balança	12,7	%
67		Peso bateria	Balança	31,664	kg
68	Testes Eléctricos	Cp10min	Rectificadores	103,3	%
69		C10	Rectificadores	102,2	%
70		Cp15min	Rectificadores	102,4	%
71		C1	Rectificadores	102,0	%
72		Cp10min	Rectificadores	100,9	%

Tabela 5 - Resultados experimentais da versão 4

4		Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
ID	Fase do processo			Valores	Unidades
1	Pó de Chumbo	Moinho	-	CAM	-
2		Tempo na tulha	-	120	h
3		PbO	Análise química	68,8	%
4		α -PbO	Difracção de raios X	66,3	%
5		β -PbO	Difracção de raios X	1,2	%
6		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	1,3	%
7		Pb	Difracção de raios X	31,2	%
8		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	0	%
9		Densidade socada	Stampfvolumeter	2,63	g/cm ³
10		Absorção de ácido	Análise química	247	mg/g
11		Absorção de água	Análise química	10,9	mg/g
12		Tamanho da partícula > 150 μ m	Granulometria	2,65	%
13		Tamanho da partícula > 53 μ m e \leq 150 μ m	Granulometria	5,50	%
14		Tamanho da partícula \leq 53 μ m	Granulometria	91,85	%
15		As	Absorção atómica	<10	ppm
16		Sn	Absorção atómica	<10	ppm
17		Sb	Absorção atómica	<1	ppm
18		Cu	Absorção atómica	0,55	ppm
19		Fe	Absorção atómica	0,47	ppm
20		Bi	Absorção atómica	12	ppm
21		Ag	Absorção atómica	1,5	ppm
22		Ni	Absorção atómica	0	ppm
23	Ácido Sulfúrico H ₂ SO ₄	Densidade	Areómetro	1,399	g/cm ³
24		Temperatura	Termómetro	29	°C
25		Fe	Absorção atómica	1,72	ppm
26	Água Desionizada H ₂ O	pH	Medidor de pH	5,1	-
27		Temperatura	Termómetro	26	°C
28		Condutividade eléctrica	Conduvímetero	6,5	μ S/cm
29		Fe	Absorção atómica	0	ppm
30	Produção de Pasta	H ₂ O	Balança	145	kg
31		H ₂ SO ₄	Balança	100	kg
32		Pó de chumbo	Balança	1000	kg
33		Penetração	Penetrómetro Humboldt	347	-
34		Densidade	Balança	3,8	g/cm ³
35		Temperatura final de pasta	Termómetro	39,8	°C
36		Humidade	Balança	14,09	%
37		Fe	Absorção atómica	1,37	ppm
38		Sb	Absorção atómica	< 1	ppm

4		Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
ID	Fase do processo			Valores	Unidades
39	Empastamento	Temperatura forno	Termómetro	220	°C
40		Velocidade do tapete do forno	Controlador	15	Hz
41		Humidade após forno	Balança Halogéneo	10,72	%
42	Sazonamento	Câmara de Sazonamento	-	9	-
43		Humidade	Higrómetro	Anexo A	-
44		Temperatura	Termopar	Anexo A	-
45		Pb	Análise química	0,8	%
46		α -PbO	Difracção de raios X	53,6	%
47		β -PbO	Difracção de raios X	5,2	%
48		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	0	%
49		1BS	Difracção de raios X	0	%
50		3BS	Difracção de raios X	27,1	%
51		4BS	Difracção de raios X	3,2	%
52		PbSO ₄	Difracção de raios X	10,2	%
53		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	0	%
54		Porosidade	Porosimetria de mercúrio	51,5	%
55		Densidade	Porosimetria de mercúrio	3,94	g/cm ³
56		Diâmetro médio do poro	Porosimetria de mercúrio	0,54	µm
57		Humidade	Balança	0,1	%
58		Carbonatos	Análise química	1,3	%
59	Testes Destrutivos	PbO ₂	Análise química	92	%
60		PbSO ₄	Análise química	6,3	%
61		Saturação	Método Interno	91,4	%
62		Densidade do electrólito	Areómetro	1,315	g/cm ³
63		Estratificação	Areómetro	0	%
64		Resistência interna	Amperímetro	3,07	mΩ
65		Peso electrólito	Balança	6,27	kg
66		Perda de água	Balança	12,5	%
67		Peso bateria	Balança	31,66	kg
68	Testes Eléctricos	Cp10min	Rectificadores	105,5	%
69		C10	Rectificadores	103,0	%
70		Cp15min	Rectificadores	106,7	%
71		C1	Rectificadores	106,2	%
72		Cp10min	Rectificadores	106,7	%

Tabela 6 - Resultados experimentais da versão 5

5		Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
ID	Fase do processo			Valores	Unidades
1	Pó de Chumbo	Moinho	-	CAM	-
2		Tempo na tulha	-	120	h
3		PbO	Análise química	68,8	%
4		α -PbO	Difracção de raios X	66,3	%
5		β -PbO	Difracção de raios X	1,2	%
6		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	1,3	%
7		Pb	Difracção de raios X	31,2	%
8		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	0	%
9		Densidade socada	Stampfvolumeter	2,63	g/cm ³
10		Absorção de ácido	Análise química	247	mg/g
11		Absorção de água	Análise química	10,9	mg/g
12		Tamanho da partícula > 150 μ m	Granulometria	2,65	%
13		Tamanho da partícula > 53 μ m e \leq 150 μ m	Granulometria	5,50	%
14		Tamanho da partícula \leq 53 μ m	Granulometria	91,85	%
15		As	Absorção atómica	<10	ppm
16		Sn	Absorção atómica	<10	ppm
17		Sb	Absorção atómica	<1	ppm
18		Cu	Absorção atómica	0,55	ppm
19		Fe	Absorção atómica	0,47	ppm
20		Bi	Absorção atómica	12	ppm
21		Ag	Absorção atómica	1,5	ppm
22		Ni	Absorção atómica	0	ppm
23	Ácido Sulfúrico H ₂ SO ₄	Densidade	Areómetro	1,399	g/cm ³
24		Temperatura	Termómetro	29	°C
25		Fe	Absorção atómica	1,72	ppm
26	Água Desionizada H ₂ O	pH	Medidor de pH	5,1	-
27		Temperatura	Termómetro	26	°C
28		Condutividade eléctrica	Conduvímetero	6,5	μ S/cm
29		Fe	Absorção atómica	0	ppm
30	Produção de Pasta	H ₂ O	Balança	145	kg
31		H ₂ SO ₄	Balança	97	kg
32		Pó de chumbo	Balança	1000	kg
33		Penetração	Penetrómetro Humboldt	345	-
34		Densidade	Balança	3,93	g/cm ³
35		Temperatura final de pasta	Termómetro	40,4	°C
36		Humidade	Balança	13,45	%
37		Fe	Absorção atómica	1,37	ppm
38		Sb	Absorção atómica	< 1	ppm

5		Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
ID	Fase do processo			Valores	Unidades
39	Empastamento	Temperatura forno	Termómetro	220	°C
40		Velocidade do tapete do forno	Controlador	15	Hz
41		Humidade após forno	Balança Halogéneo	10,95	%
42	Sazonamento	Câmara de Sazonamento	-	9	-
43		Humidade	Higrómetro	Anexo A	-
44		Temperatura	Termopar	Anexo A	-
45		Pb	Análise química	0,2	%
46		α -PbO	Difracção de raios X	63,7	%
47		β -PbO	Difracção de raios X	2,0	%
48		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	0	%
49		1BS	Difracção de raios X	0	%
50		3BS	Difracção de raios X	27,5	%
51		4BS	Difracção de raios X	6,5	%
52		PbSO ₄	Difracção de raios X	0	%
53		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	0	%
54		Porosidade	Porosimetria de mercúrio	51,3	%
55		Densidade	Porosimetria de mercúrio	4,01	g/cm ³
56		Diâmetro médio do poro	Porosimetria de mercúrio	0,51	µm
57		Humidade	Balança	0,1	%
58		Carbonatos	Análise química	2,4	%
59	Testes Destrutivos	PbO ₂	Análise química	89,9	%
60		PbSO ₄	Análise química	8,2	%
61		Saturação	Método Interno	92,2	%
62		Densidade do electrólito	Areómetro	1,311	g/cm ³
63		Estratificação	Areómetro	0,1	%
64		Resistência interna	Amperímetro	3,04	mΩ
65		Peso electrólito	Balança	6,288	kg
66		Perda de água	Balança	12,9	%
67		Peso bateria	Balança	31,819	kg
68	Testes Eléctricos	Cp10min	Rectificadores	107,0	%
69		C10	Rectificadores	102,0	%
70		Cp15min	Rectificadores	109,0	%
71		C1	Rectificadores	107,2	%
72		Cp10min	Rectificadores	109,7	%

Tabela 7 - Resultados experimentais da versão 6

6		Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
ID	Fase do processo			Valores	Unidades
1	Pó de Chumbo	Moinho	-	CAM	-
2		Tempo na tulha	-	120	h
3		PbO	Análise química	68,8	%
4		α -PbO	Difracção de raios X	66,3	%
5		β -PbO	Difracção de raios X	1,2	%
6		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	1,3	%
7		Pb	Difracção de raios X	31,2	%
8		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	0	%
9		Densidade socada	Stampfvolumeter	2,63	g/cm ³
10		Absorção de ácido	Análise química	247	mg/g
11		Absorção de água	Análise química	10,9	mg/g
12		Tamanho da partícula > 150 μ m	Granulometria	2,65	%
13		Tamanho da partícula > 53 μ m e \leq 150 μ m	Granulometria	5,50	%
14		Tamanho da partícula \leq 53 μ m	Granulometria	91,85	%
15		As	Absorção atómica	<10	ppm
16		Sn	Absorção atómica	<10	ppm
17		Sb	Absorção atómica	<1	ppm
18		Cu	Absorção atómica	0,55	ppm
19		Fe	Absorção atómica	0,47	ppm
20		Bi	Absorção atómica	12	ppm
21		Ag	Absorção atómica	1,5	ppm
22		Ni	Absorção atómica	0	ppm
23	Ácido Sulfúrico H ₂ SO ₄	Densidade	Areómetro	1,399	g/cm ³
24		Temperatura	Termómetro	29	°C
25		Fe	Absorção atómica	1,72	ppm
26	Água Desionizada H ₂ O	pH	Medidor de pH	5,1	-
27		Temperatura	Termómetro	26	°C
28		Condutividade eléctrica	Conduvímetero	6,5	μ S/cm
29		Fe	Absorção atómica	0	ppm
30	Produção de Pasta	H ₂ O	Balança	148	kg
31		H ₂ SO ₄	Balança	97	kg
32		Pó de chumbo	Balança	1000	kg
33		Penetração	Penetrómetro Humboldt	346	-
34		Densidade	Balança	3,89	g/cm ³
35		Temperatura final de pasta	Termómetro	40	°C
36		Humidade	Balança	15,89	%
37		Fe	Absorção atómica	1,37	ppm
38		Sb	Absorção atómica	<1	ppm

6		Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
ID	Fase do processo			Valores	Unidades
39	Empastamento	Temperatura forno	Termómetro	220	°C
40		Velocidade do tapete do forno	Controlador	15	Hz
41		Humidade após forno	Balança Halogéneo	10,45	%
42	Sazonamento	Câmara de Sazonamento	-	9	-
43		Humidade	Higrómetro	Anexo A	-
44		Temperatura	Termopar	Anexo A	-
45		Pb	Análise química	0,6	%
46		α -PbO	Difracção de raios X	67,8	%
47		β -PbO	Difracção de raios X	0	%
48		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	0	%
49		1BS	Difracção de raios X	0	%
50		3BS	Difracção de raios X	31,6	%
51		4BS	Difracção de raios X	0	%
52		PbSO ₄	Difracção de raios X	0	%
53		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	0	%
54		Porosidade	Porosimetria de mercúrio	51,5	%
55		Densidade	Porosimetria de mercúrio	4,03	g/cm ³
56		Diâmetro médio do poro	Porosimetria de mercúrio	0,51	µm
57		Humidade	Balança	0,1	%
58		Carbonatos	Análise química	1,9	%
59	Testes Destrutivos	PbO ₂	Análise química	89,4	%
60		PbSO ₄	Análise química	7,5	%
61		Saturação	Método Interno	91,08	%
62		Densidade do electrólito	Areómetro	1,307	g/cm ³
63		Estratificação	Areómetro	0,15	%
64		Resistência interna	Amperímetro	2,94	mΩ
65		Peso electrólito	Balança	6,282	kg
66		Perda de água	Balança	12,4	%
67		Peso bateria	Balança	32,104	kg
68	Testes Eléctricos	Cp10min	Rectificadores	105,7	%
69		C10	Rectificadores	101,5	%
70		Cp15min	Rectificadores	107,2	%
71		C1	Rectificadores	105,7	%
72		Cp10min	Rectificadores	108,9	%

Tabela 8 - Resultados experimentais da versão 7

7		Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
ID	Fase do processo			Valores	Unidades
1	Pó de Chumbo	Moinho	-	CAM	-
2		Tempo na tulha	-	120	h
3		PbO	Análise química	68,8	%
4		α -PbO	Difracção de raios X	66,3	%
5		β -PbO	Difracção de raios X	1,2	%
6		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	1,3	%
7		Pb	Difracção de raios X	31,2	%
8		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	0	%
9		Densidade socada	Stampfvolumeter	2,63	g/cm ³
10		Absorção de ácido	Análise química	247	mg/g
11		Absorção de água	Análise química	10,9	mg/g
12		Tamanho da partícula > 150 μ m	Granulometria	2,65	%
13		Tamanho da partícula > 53 μ m e \leq 150 μ m	Granulometria	5,50	%
14		Tamanho da partícula \leq 53 μ m	Granulometria	91,85	%
15		As	Absorção atómica	<10	ppm
16		Sn	Absorção atómica	<10	ppm
17		Sb	Absorção atómica	<1	ppm
18		Cu	Absorção atómica	0,55	ppm
19		Fe	Absorção atómica	0,47	ppm
20		Bi	Absorção atómica	12	ppm
21		Ag	Absorção atómica	1,5	ppm
22		Ni	Absorção atómica	0	ppm
23	Ácido Sulfúrico H ₂ SO ₄	Densidade	Areómetro	1,399	g/cm ³
24		Temperatura	Termómetro	29	°C
25		Fe	Absorção atómica	1,72	ppm
26	Água Desionizada H ₂ O	pH	Medidor de pH	5,1	-
27		Temperatura	Termómetro	26	°C
28		Condutividade eléctrica	Conduvímetero	6,5	μ S/cm
29		Fe	Absorção atómica	0	ppm
30	Produção de Pasta	H ₂ O	Balança	148	kg
31		H ₂ SO ₄	Balança	94	kg
32		Pó de chumbo	Balança	1000	kg
33		Penetração	Penetrómetro Humboldt	360	-
34		Densidade	Balança	3,87	g/cm ³
35		Temperatura final de pasta	Termómetro	40,6	°C
36		Humidade	Balança	13,6	%
37		Fe	Absorção atómica	1,37	ppm
38		Sb	Absorção atómica	< 1	ppm

ID	Fase do processo	Parâmetro de Controlo	Equipamento ou método	Resultados	
				Valores	Unidades
39	Empastamento	Temperatura forno	Termómetro	220	°C
40		Velocidade do tapete do forno	Controlador	15	Hz
41		Humidade após forno	Balança Halogéneo	10,59	%
42	Sazonamento	Câmara de Sazonamento	-	9	-
43		Humidade	Higrómetro	Anexo A	-
44		Temperatura	Termopar	Anexo A	-
45		Pb	Análise química	0,8	%
46		α -PbO	Difracção de raios X	56,5	%
47		β -PbO	Difracção de raios X	1,8	%
48		Pb ₃ O ₄	Difracção de raios X	0	%
49		1BS	Difracção de raios X	0	%
50		3BS	Difracção de raios X	17,7	%
51		4BS	Difracção de raios X	23,2	%
52		PbSO ₄	Difracção de raios X	0	%
53		Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Difracção de raios X	0	%
54		Porosidade	Porosimetria de mercúrio	51,9	%
55		Densidade	Porosimetria de mercúrio	3,93	g/cm ³
56		Diâmetro médio do poro	Porosimetria de mercúrio	0,56	µm
57		Humidade	Balança	0,1	%
58		Carbonatos	Análise química	2,6	%
59	Testes Destrutivos	PbO ₂	Análise química	89,9	%
60		PbSO ₄	Análise química	7,3	%
61		Saturação	Método Interno	92	%
62		Densidade do electrólito	Areómetro	1,311	g/cm ³
63		Estratificação	Areómetro	0	%
64		Resistência interna	Amperímetro	3,01	mΩ
65		Peso electrólito	Balança	6,26	kg
66		Perda de água	Balança	12,7	%
67		Peso bateria	Balança	31,476	kg
68	Testes Eléctricos	Cp10min	Rectificadores	104,6	%
69		C10	Rectificadores	101,4	%
70		Cp15min	Rectificadores	106,2	%
71		C1	Rectificadores	105,7	%
72		Cp10min	Rectificadores	107,6	%

4.1. Ensaios de Capacidade

A capacidade, como referido em 2.2., é o valor padrão que caracteriza a bateria e é referida como a duração de descarga. Os ensaios de capacidade foram realizados de acordo com a norma IEC-60896-21/22:2004 para as diferentes versões e para as várias capacidades. É possível verificar na figura 9 que todas as baterias cumpriram o Cp10min, ou seja, a duração pretendida (10 minutos) e com alguma margem positiva. Também se verifica que a bateria que atingiu um desempenho melhor foi a bateria n.º 17 (versão 5).

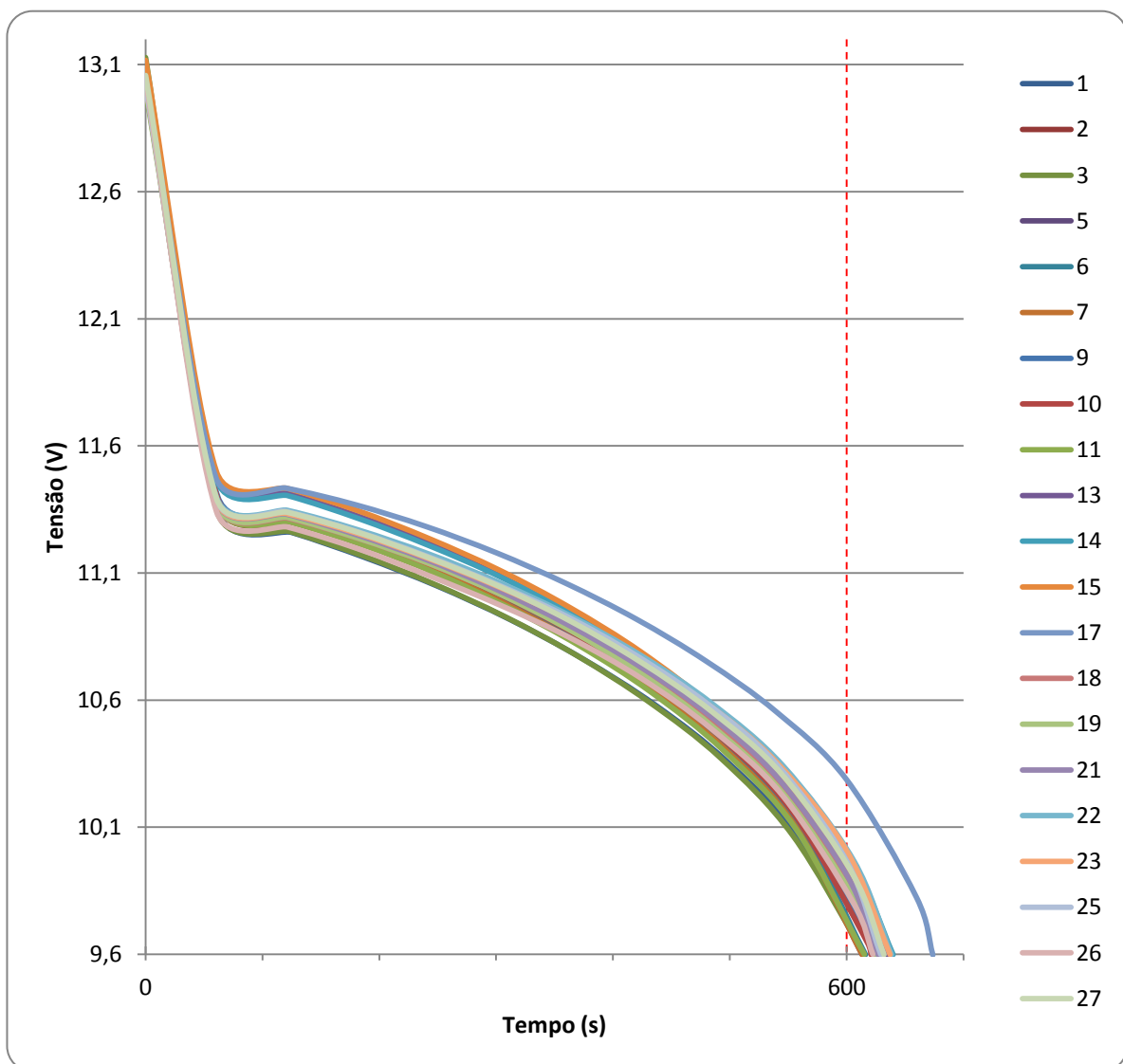


Figura 9 – Curvas de descarga a potência constante de 3040 W até tensão final de 9,6 V a 25 °C.

É possível verificar na figura 10 que todas as baterias cumpriram o C10, ou seja, a duração pretendida (10 horas). Todas as baterias demonstram um comportamento idêntico com a exceção da bateria 11 (versão 3) que apresenta o *coup de fouet* mais baixo comparativamente com as outras baterias. As baterias n.º 2 e 3 (versão 1) apresentaram também um *coup de fouet* mais baixo mas menos acentuado. Este fenómeno como descrito em 2.4.8. ocorre devido à baixa quantidade de núcleos de PbSO_4 .

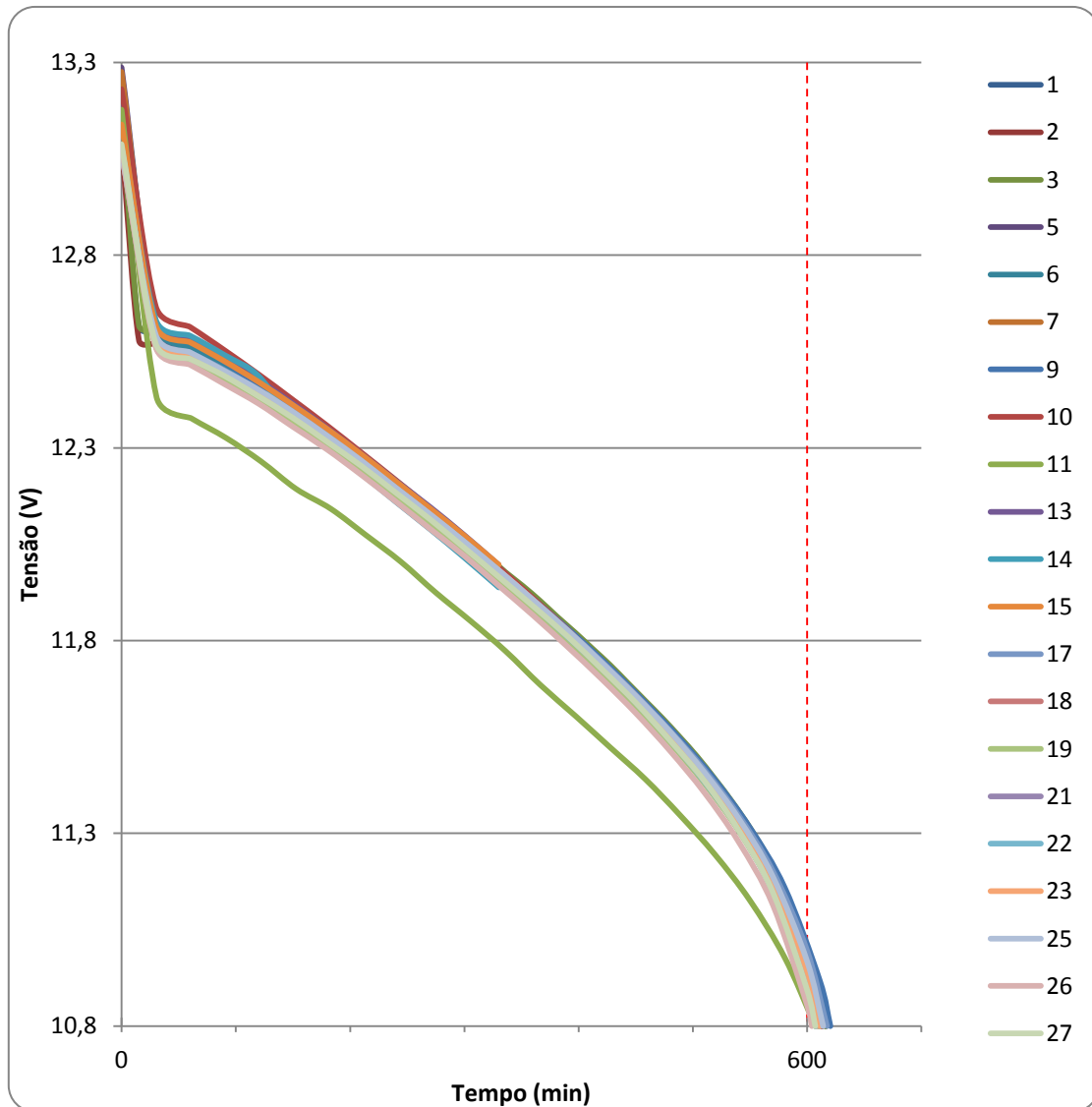


Figura 10 – Curvas de descarga a corrente constante de 9,28 A até tensão final de 10,8 V a 25 °C.

De acordo com o representado na figura 11 verifica-se que todas as baterias cumpriram o Cp15min, ou seja, a duração pretendida (15 minutos) sendo que a bateria n.º 17 (versão 5) foi a que obteve uma duração maior. A questão do *coup de fouet* é verificada novamente para as baterias n.º 2, 3 (versão 11) e 11 (versão 3), mas também ocorre para as baterias n.º 1 (versão 1), 5, 6, 7 (versão 2), 9 e 10 (versão 11).

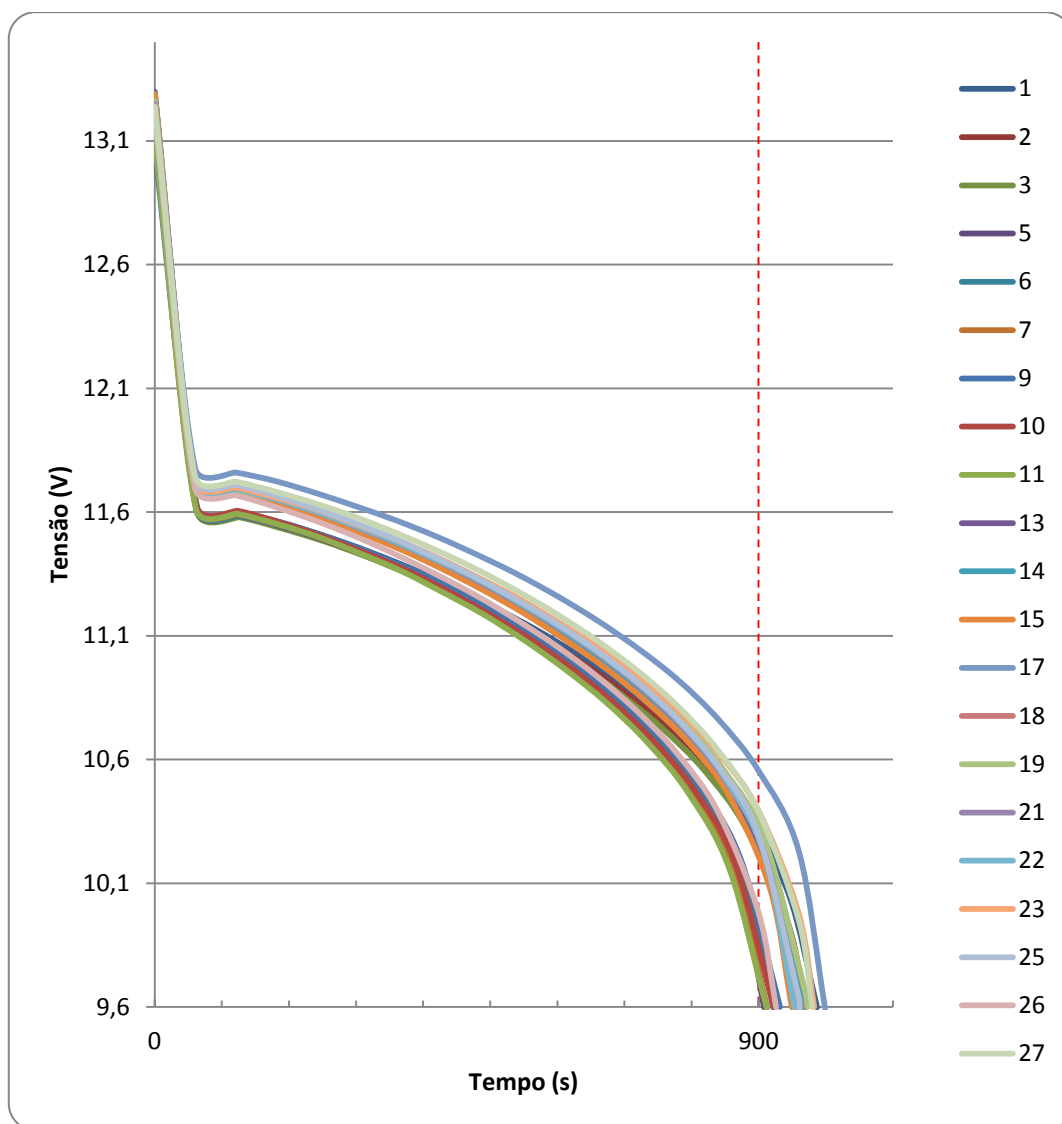


Figura 11 – Curvas de descarga a potência constante de 2350 W até tensão final de 9,6 V a 25 °C.

Na descarga de C1 (1 hora), todas as baterias cumpriram a duração pretendida. A bateria n.º 5 (versão 2) cumpriu mesmo no limite a duração. Nas baterias n.º 1, 2 e 3 (versão 1) não foi possível obter todos os valores de tensão ao longo do tempo devido a erro de leitura do equipamento. É de notar novamente que a bateria que obteve melhor desempenho foi a bateria n.º 17 (versão 5).

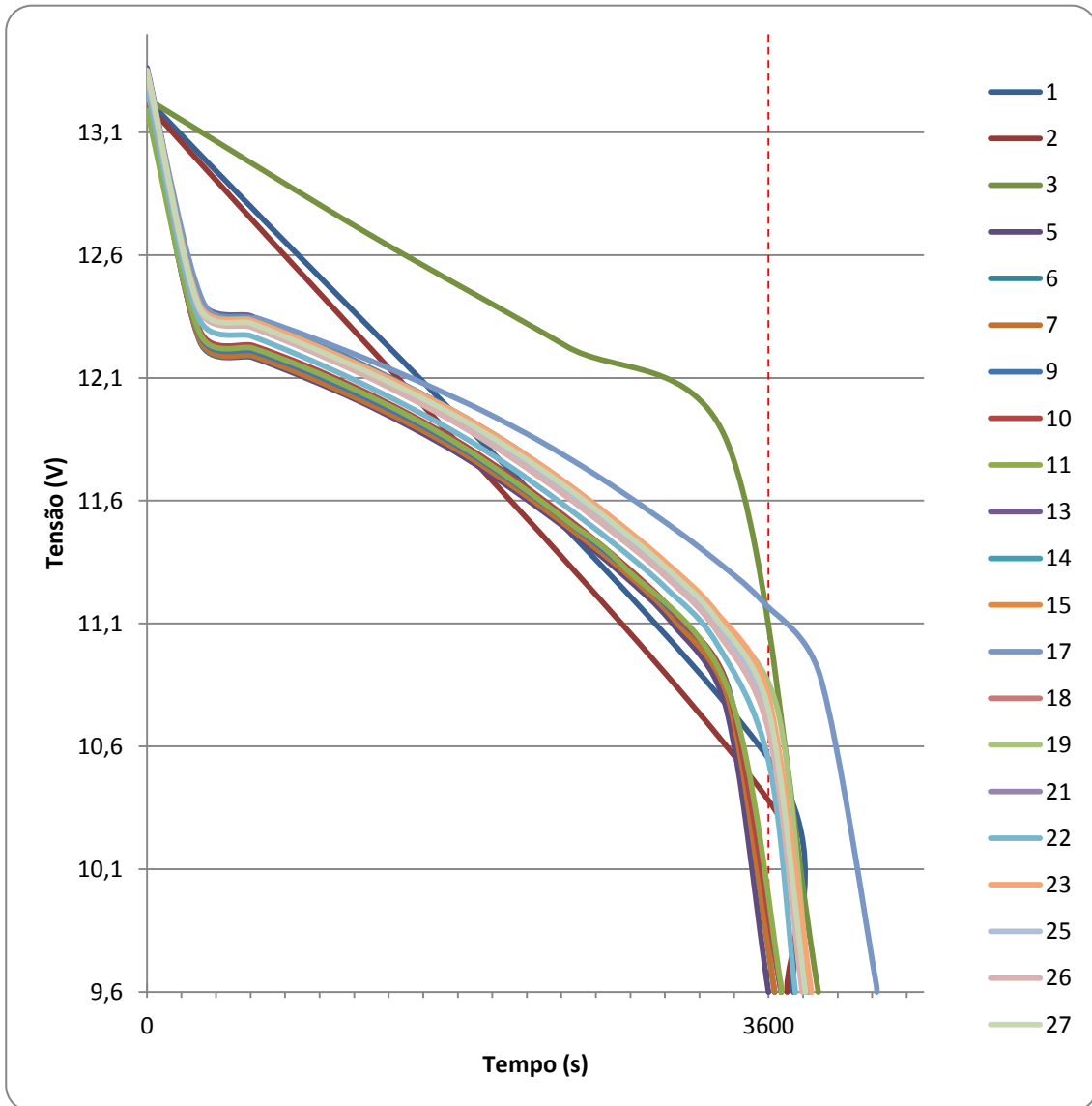


Figura 12 – Curvas de descarga a corrente constante de 71,5 A até tensão final de 9,6 V a 25 °C.

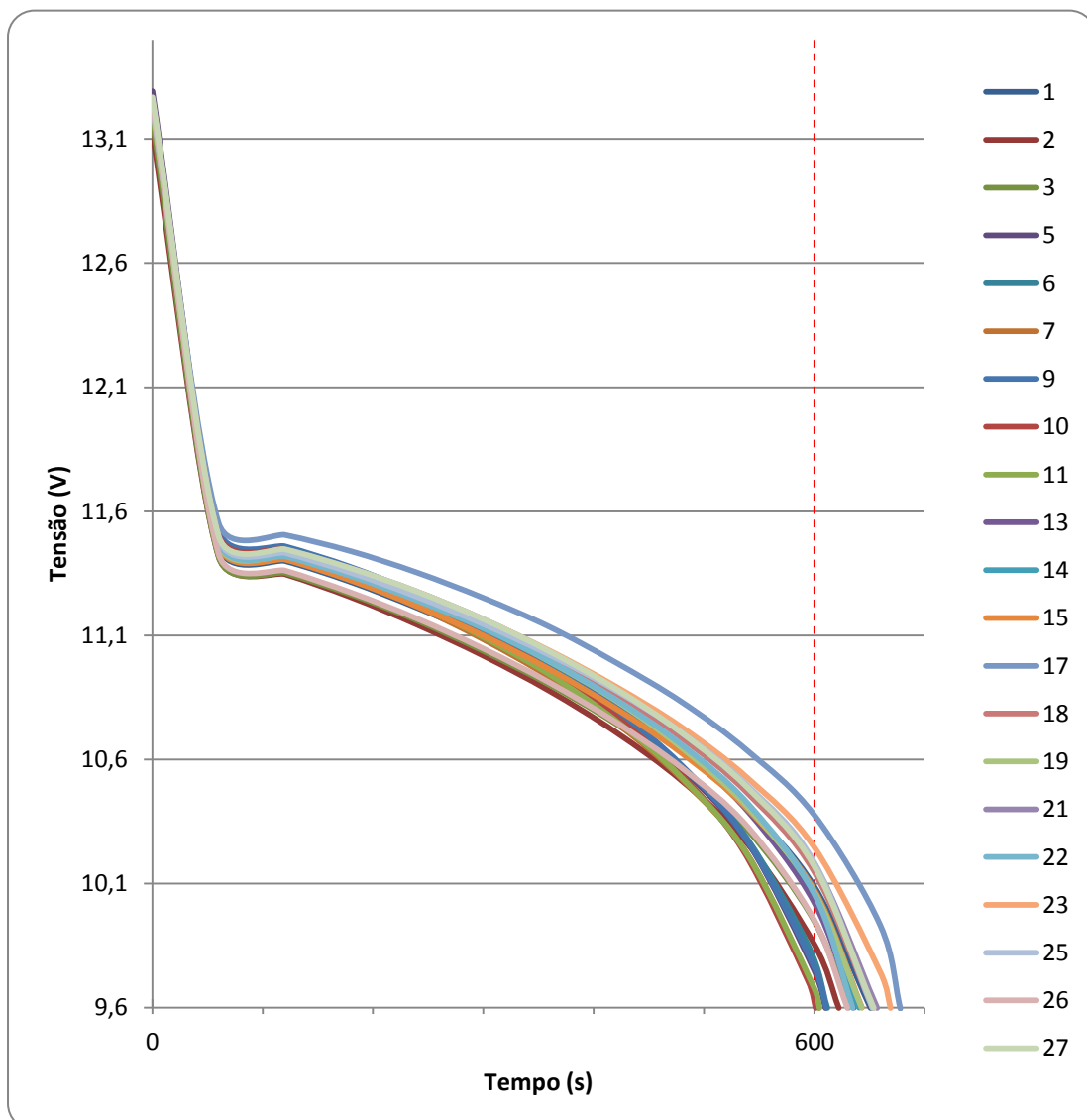


Figura 13 – Curvas de descarga a potência constante de 3040 W até tensão final de 9,6 V a 25 °C.

De modo a verificar o comportamento das baterias após várias descargas, foi repetido novamente o Cp10min para comparar com o ensaio inicial. Verifica-se na figura 13 que as baterias, comparativamente com o Cp10min inicial, cumpriram os 10 minutos pretendidos e que a bateria n.º 17 mantém-se com a duração maior.

De modo a ser mais fácil a sua comparação e verificar bateria a bateria, na figura 14 o histograma pode ser observado. As baterias no geral aumentaram a sua duração após descargas com a exceção das baterias n.º 2 (versão 1), 5, 6, 7 (versão 2), 9, 10, 11 (versão 3) e 22 (versão 6). Estas baterias representam 1/3 do universo ensaiado, ou seja, 1/3 das baterias diminuíram a sua capacidade na descarga a potência constante de 3040 W.

Tabela 9 – Resultados eléctricos em percentagem das baterias ensaiadas

Bateria	Cp10min (%)	C10 (%)	Cp15min (%)	C1 (%)	Cp10min (2) (%)
1	102,4	102,3	109,7	104,0	108,5
2	104,3	102,7	107,6	103,0	103,7
3	102,6	102,7	107,5	108,0	105,2
5	102,2	102,2	100,9	100,0	101,7
6	102,7	101,8	102,4	101,0	102
7	102,2	102,2	101,4	101,0	100,7
9	103,8	103,4	103,5	102,0	101,8
10	103,5	102,1	102,5	102,0	100,2
11	102,5	101,2	101,3	102,0	100,8
13	105,8	102,7	106,8	105,8	106,0
14	106,6	103,4	107,7	106,4	106,8
15	104,2	102,9	105,5	106,5	107,2
17	112,3	102,9	111,0	108,4	113,0
18	104,5	101,6	107,9	106,7	108,8
19	104,2	101,6	108,1	106,6	107,2
21	104,5	101,3	106,6	106,0	109,5
22	106,4	101,2	105,9	104,3	105,8
23	106,2	101,9	109,2	106,9	111,5
25	104,8	102,3	106,8	105,7	108,8
26	103,7	100,7	102,9	105,4	105,0
27	105,3	101,2	108,9	106,0	109,0

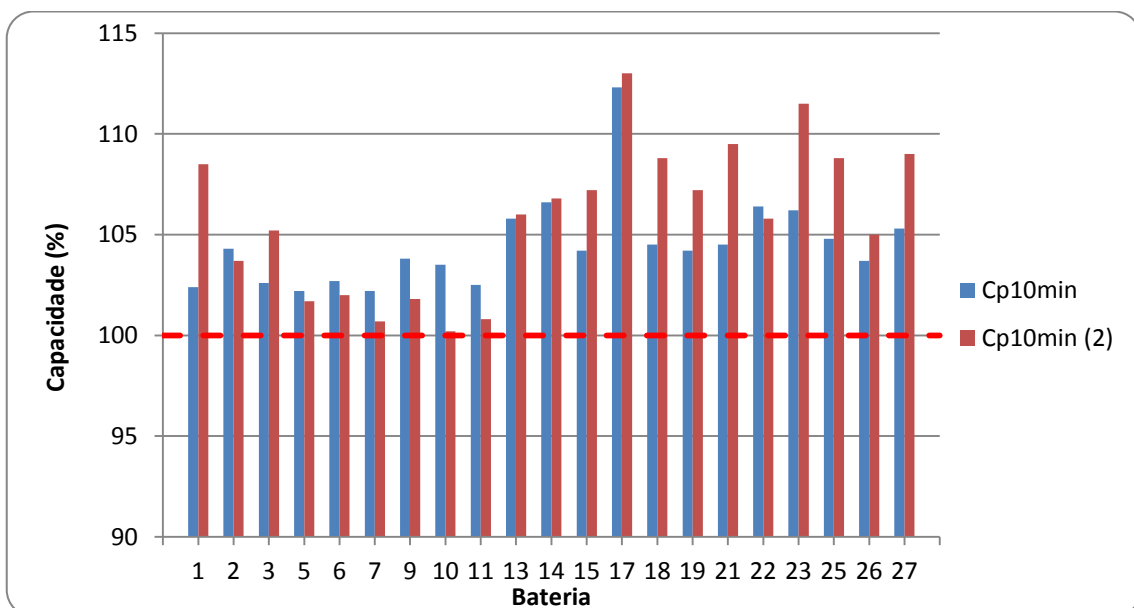


Figura 14 – Histograma comparativo das capacidades (Cp10min inicial e Cp10min final) das baterias ensaiadas.

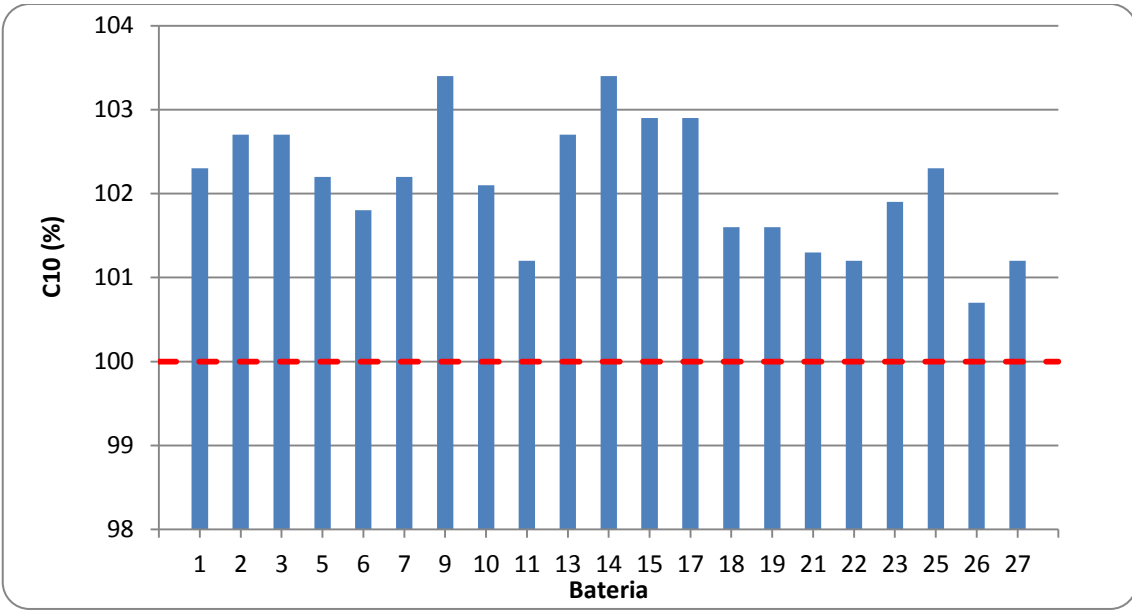


Figura 15 - Histograma do C10 em porcentagem para as baterias ensaiadas.

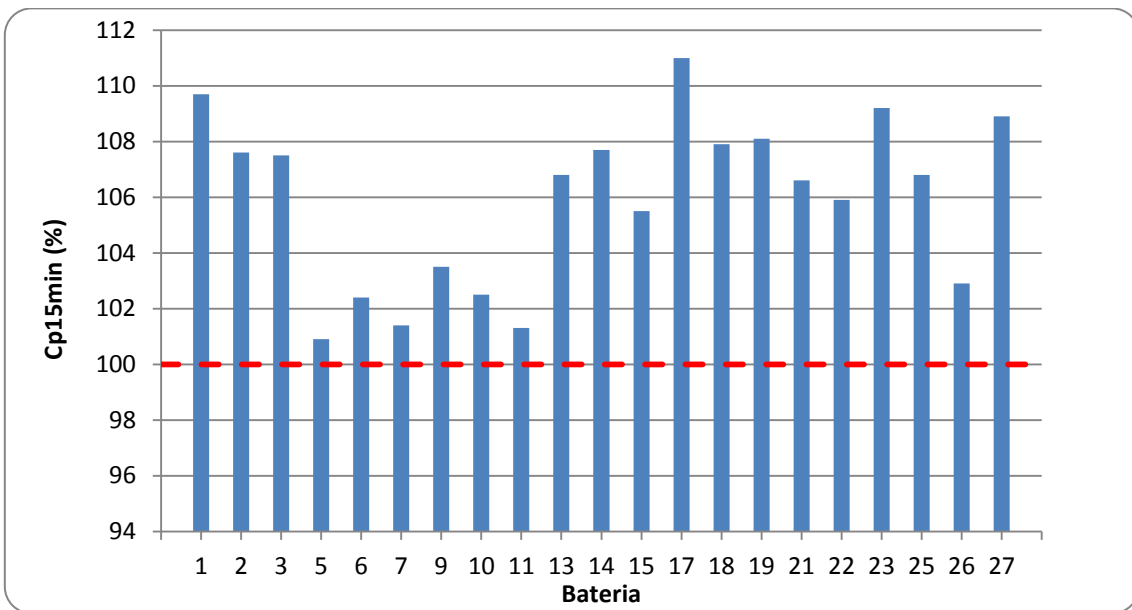


Figura 16 – Histograma do Cp15min em porcentagem para as baterias ensaiadas.

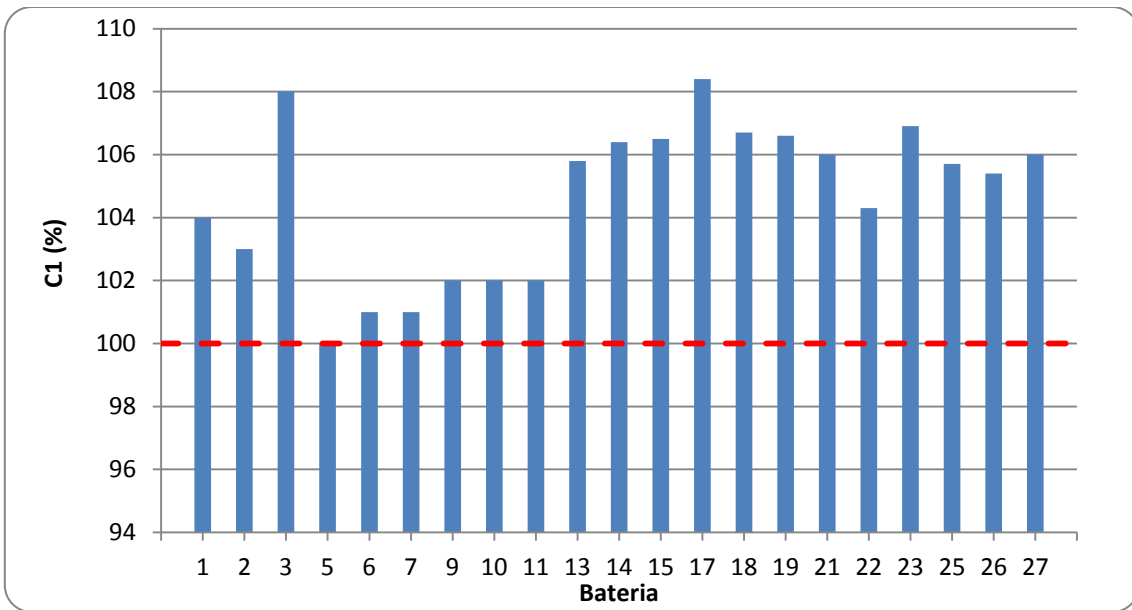


Figura 17 - Histograma do C1 em percentagem para as baterias ensaiadas.

4.2. Correlação linear das características das baterias

Foram realizadas regressões lineares entre os ensaios efectuados (características) e a capacidade média de Cp10min para cada versão. Assim, foram identificadas várias correlações, ou seja, analisou-se o que sucede a uma variável quando outra varia, existindo correlação linear quando é possível ajustar os pontos identificados a uma recta. A intensidade da associação linear existente entre variáveis pode ser quantificada através da correlação linear de Pearson (R).

Como se verifica na tabela 10, existem características de correlação forte, moderada, fraca e ínfima. Como o objectivo do estudo é baseado nas características da PAM, foram estudadas em detalhe algumas correlações que não eram fortes. Os gráficos das características que não foram estudadas devido a não irem de encontro com o objectivo encontram-se no anexo E.

Tabela 10 - Coeficientes de relação e correlação linear das características estudadas na capacidade (Cp10min) da bateria

Característica	R ²	R	Tipo	Correlação
Humidade da placa após forno de secagem	0,84	0,9	Positiva	Forte
Teor de Pb ₃ O ₄ na placa após sazonalamento	0,80	-0,9	Negativa	
Condutividade Eléctrica H ₂ O utilizado na pasta	0,80	0,9	Positiva	
Teor de Fe presente na H ₂ O utilizada na pasta	0,79	-0,9	Negativa	
Densidade Socada do pó de chumbo	0,79	-0,9	Negativa	
Temperatura do H ₂ SO ₄ utilizado na pasta	0,78	0,9	Positiva	
Teor de Fe presente no H ₂ SO ₄ utilizado na pasta	0,78	0,9	Positiva	
pH da H ₂ O utilizada na pasta	0,77	-0,9	Negativa	
Teor de α-PbO na placa após sazonalamento	0,77	0,9	Positiva	
Teor de Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ na placa após sazonalamento	0,76	-0,9	Negativa	
Temperatura final da pasta	0,76	-0,9	Negativa	
Temperatura da H ₂ O utilizada na pasta	0,72	0,8	Positiva	
Teor de Ag no pó de chumbo	0,71	-0,8	Negativa	
Teor de carbonatos na placa após sazonalamento	0,68	0,8	Positiva	
Teor de PbSO ₄ na placa após formação	0,66	0,8	Positiva	
Absorção H ₂ O do pó de chumbo	0,66	-0,8	Negativa	
Porosidade da placa após sazonalamento	0,62	0,8	Positiva	
Absorção de H ₂ SO ₄ do pó de chumbo	0,61	-0,8	Negativa	
Teor de PbO ₂ na placa após formação	0,55	-0,8	Negativa	
Estratificação do electrólito na bateria	0,52	-0,7	Negativa	
Teor de Bi no pó de chumbo	0,52	-0,7	Negativa	
Teor de Fe no pó de chumbo	0,51	-0,7	Negativa	
Teor de Cu no pó de chumbo	0,47	0,7	Positiva	
Peso em vazio da bateria	0,45	0,7	Positiva	

Característica	R ²	R	Tipo	Correlação
Saturação do electrólito na bateria	0,42	0,6	Positiva	Moderada
Resistência interna da bateria	0,41	-0,6	Negativa	
Teor de α -PbO no pó de chumbo	0,34	-0,6	Negativa	
Densidade da placa após sazonalamento	0,33	-0,6	Negativa	
Densidade da pasta	0,32	-0,6	Negativa	
Quantidade de electrólito na bateria	0,29	0,5	Positiva	
Diâmetro médio do poro da placa	0,28	0,5	Positiva	
Teor de β -PbO na placa após sazonalamento	0,27	-0,5	Negativa	
Teor de 3BS na placa após sazonalamento	0,24	-0,5	Negativa	
Teor de PbSO ₄ na placa após sazonalamento	0,20	-0,5	Negativa	
Tamanho de partícula do pó de chumbo >150 μ m	0,17	0,4	Positiva	Frac
Humidade da placa após sazonalamento	0,16	-0,4	Negativa	
Teor de PbO no pó de chumbo	0,14	0,4	Positiva	
Teor de β -PbO no pó de chumbo	0,14	0,4	Positiva	
Teor de Pb no pó de chumbo	0,14	-0,4	Negativa	
Teor de 1BS na placa após sazonalamento	0,14	-0,4	Negativa	
Perda de água na bateria após formação	0,13	0,4	Positiva	
Teor de Pb ₃ O ₄ no pó de chumbo	0,11	0,3	Positiva	
Tamanho partícula do pó de chumbo \leq 53 μ m	0,10	-0,3	Negativa	
Tempo do pó de chumbo na tulha	0,09	-0,3	Negativa	
Penetração da pasta	0,08	0,3	Positiva	
Tamanho partícula do pó de chumbo [53-150] μ m	0,07	0,3	Positiva	
Teor de Pb na placa após sazonalamento	0,05	-0,2	Negativa	
Teor de Fe na pasta	0,02	-0,1	Negativa	
Humidade da pasta	0,01	-0,1	Negativa	
Teor de 4BS na placa após sazonalamento	0,00	-0,0	Negativa	Ínfima

4.3. Influência das características físico-químicas da PAM

Como referido em 4.2. foi estudada em pormenor a influência das características físico-químicas da PAM nas capacidades médias das baterias e a determinaram-se os parâmetros óptimos de trabalho. As características estudadas podem ser analisadas em detalhe nos pontos seguintes.

4.3.1. Densidade socada do pó de chumbo

Como referido em 2.5.6., a densidade socada representa as partículas de sólidos (grãos finos, grosseiros e a quantidade de chumbo não oxidado) e o volume dos poros entre eles. O efeito da densidade nas descargas rápidas é designado na tabela 11. É evidente através dos gráficos que descargas rápidas são reduzidas com o aumento da densidade. Este facto pode ser atribuído à falta de criação de poros que são necessárias para uma descarga eficiente. Verifica-se que uma densidade socada na ordem dos 2,63 g/cm³ é favorável nas condições experimentais observadas. É de notar que não se verifica qualquer influência no caso de uma descarga lenta (C10).

Tabela 11 - Correlação linear entre a densidade socada do pó de chumbo e as capacidades das baterias.

	Densidade Socada	R ²	R	Correlação
Capacidades	Cp10min	0,79	-0,89	Forte
	Cp15min	0,51	-0,71	Moderada
	C1	0,80	-0,89	Forte
	C10	0,07	0,26	Fraca

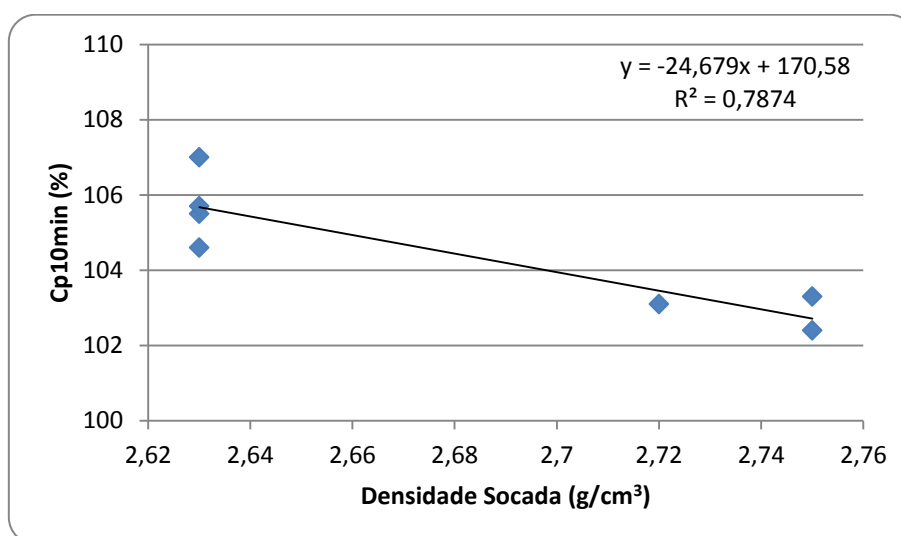


Figura 18 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a densidade socada do pó de chumbo.

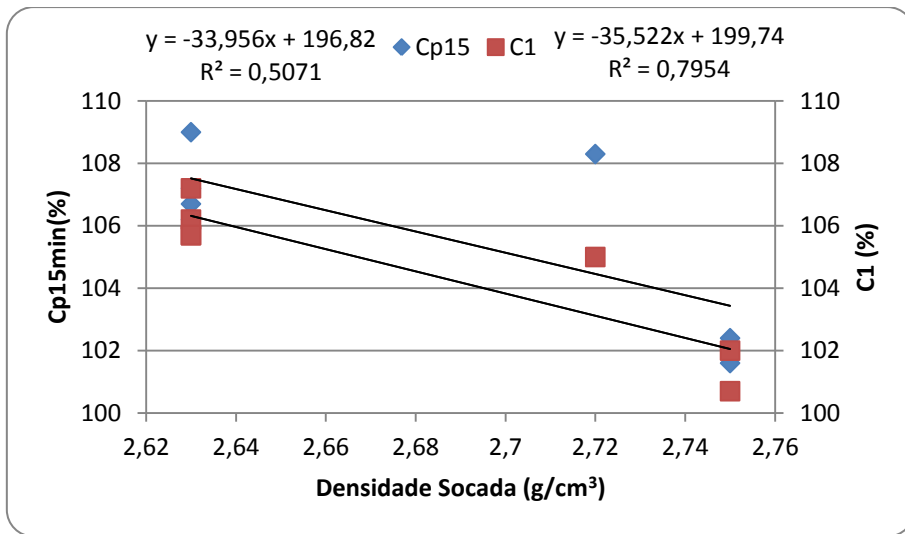


Figura 19 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e Cp1) e a densidade socada do pó de chumbo.

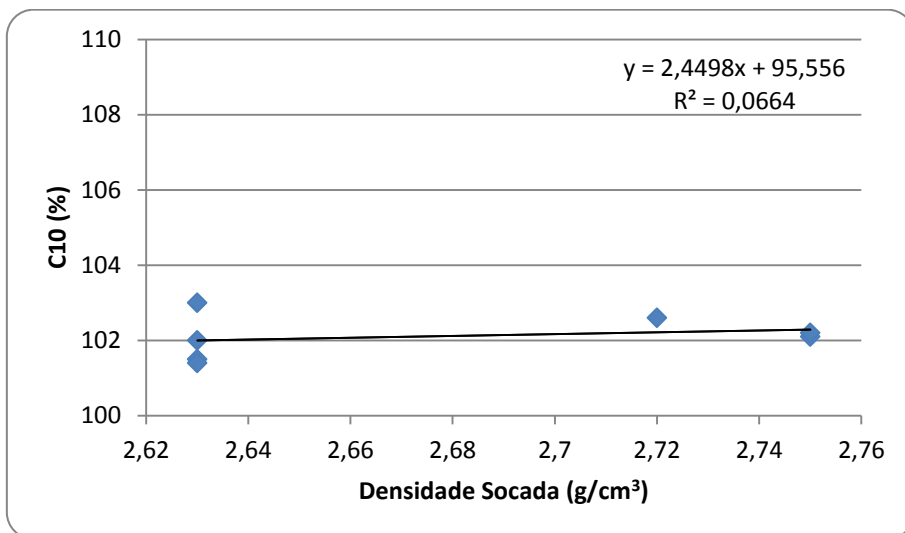


Figura 20 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a densidade socada do pó de chumbo.

4.3.2. Absorção do ácido sulfúrico do pó de chumbo

De acordo com 2.5.5. a absorção de ácido sulfúrico está relacionada com a superfície específica e por sua vez com a reactividade. Quanto maior a absorção de ácido, maior a superfície específica, maior a reactividade e partículas mais pequenas, indo de encontro com o referido em 4.3.2.

Na tabela 12 observa-se que a absorção de ácido sulfúrico está fortemente correlacionada com as descargas rápidas e infimamente com as descargas lentas. Quanto maior a absorção de ácido menor a capacidade da bateria nas descargas rápidas. O valor benéfico de absorção de ácido para uma descarga é de 247 mg/g nas condições experimentais observadas.

Tabela 12 - Correlação linear entre a absorção de ácido sulfúrico do pó de chumbo e as capacidades das baterias.

Capacidades	Absorção Ácido Sulfúrico	R ²	R	Correlação
	Cp10min	0,61	-0,78	Moderada
	Cp15min	0,80	-0,90	Forte
	C1	0,93	-0,96	Forte
	C10	0,01	0,12	Ínfima

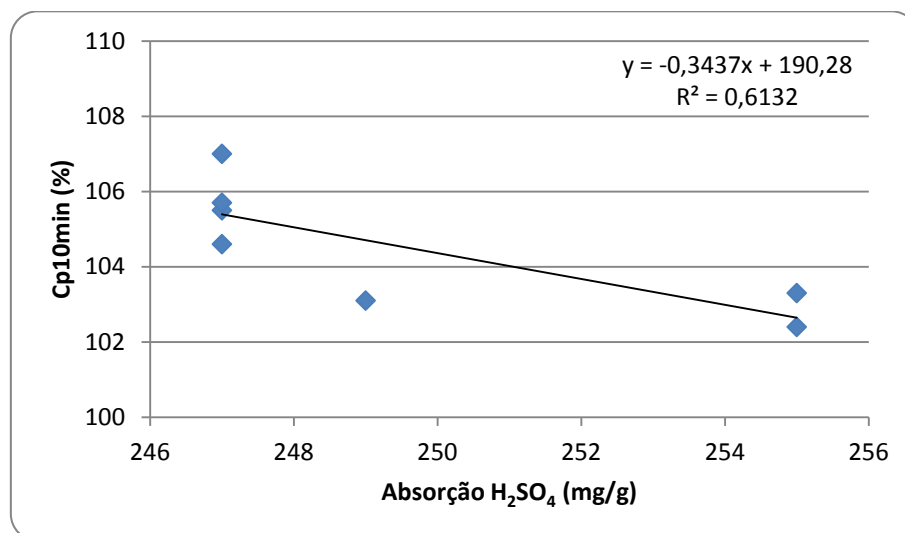


Figura 21 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a absorção do ácido sulfúrico do pó de chumbo.

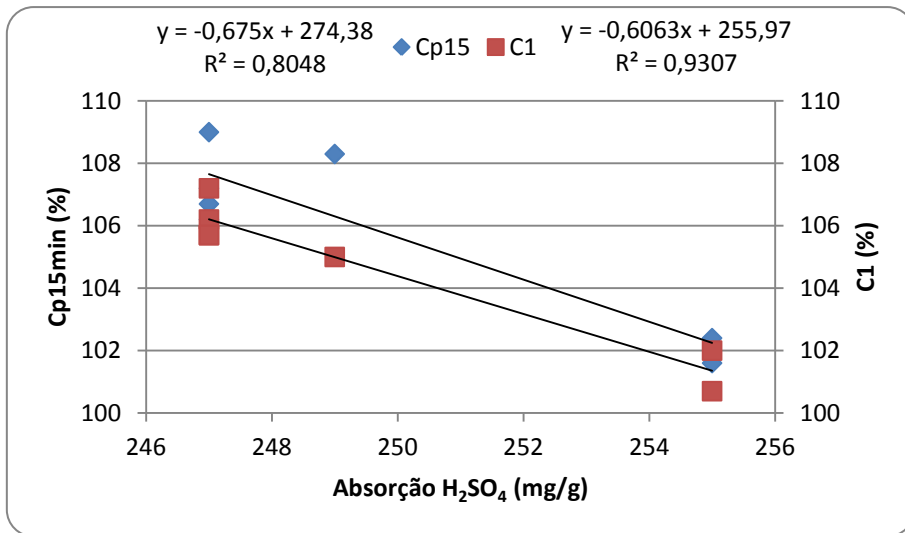


Figura 22 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e a absorção do ácido sulfúrico do pó de chumbo.

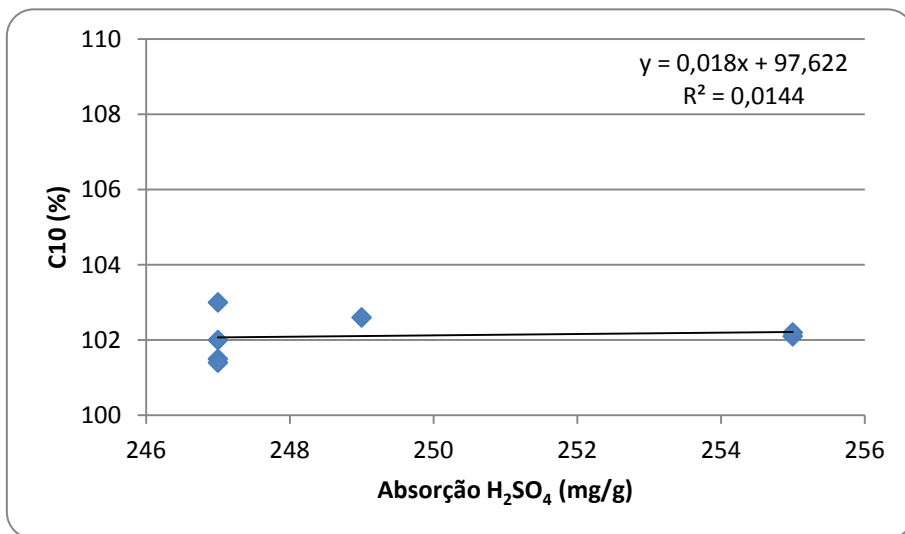


Figura 23 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a absorção do ácido sulfúrico do pó de chumbo.

4.3.3. Absorção de água do pó de chumbo

A absorção de água é uma medida aproximada da área superficial do PbO. A absorção de água conforme o referido em 2.5.5. depende do número de partículas e da sua susceptibilidade para a hidratação. Esta característica segue o mesmo fundamento da absorção de ácido. Através da tabela 13 é observado que com o aumento da absorção de água menor a capacidade em descargas rápidas. Como tal o valor encontrado ótimo de absorção de água é de 10,9 mg/g nas condições experimentais observadas.

Tabela 13 - Correlação linear entre a absorção de água do pó de chumbo e as capacidades das baterias.

Capacidades	Absorção Água	R ²	R	Correlação
	Cp10min	0,66	-0,81	Forte
	Cp15min	0,76	-0,87	Forte
	C1	0,93	-0,96	Forte
	C10	0,02	0,15	Fraca

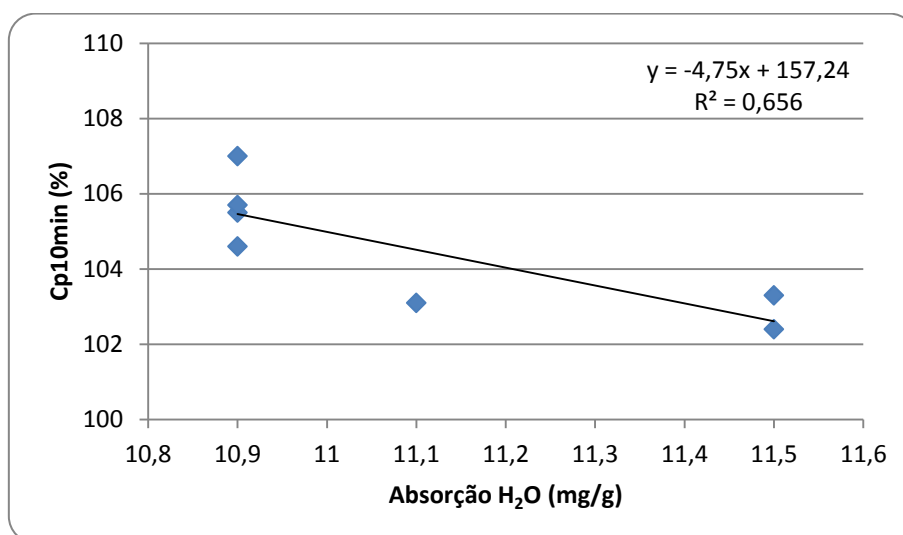


Figura 24 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a absorção de água do pó de chumbo.

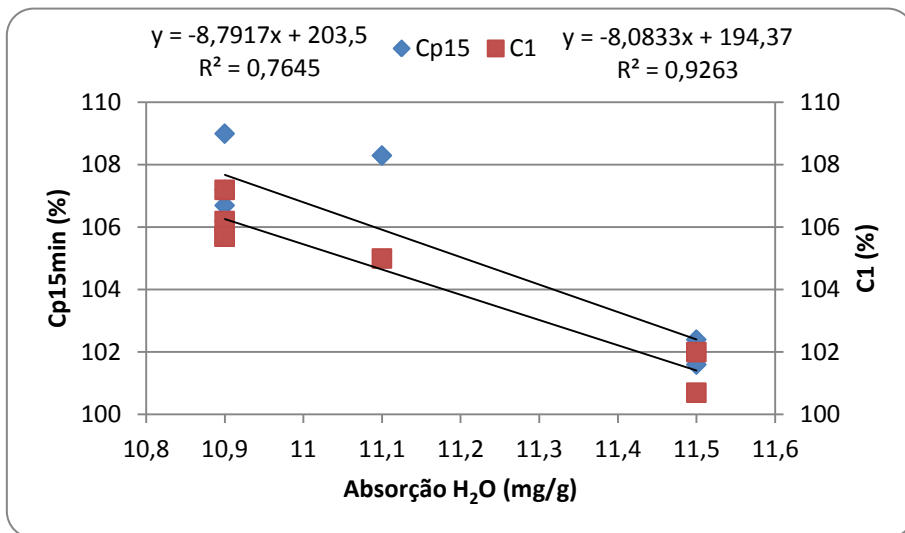


Figura 25 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e a absorção de água do pó de chumbo.

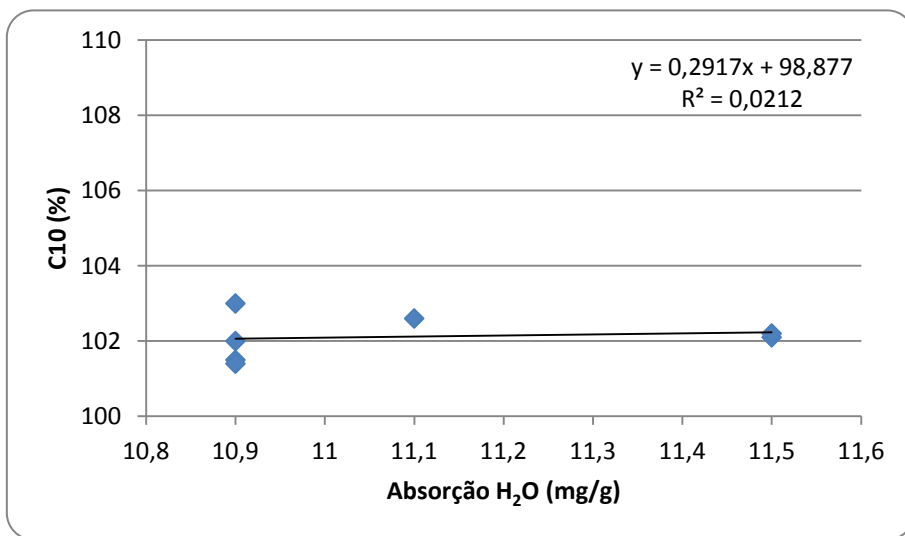


Figura 26 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a absorção de água do pó de chumbo.

4.3.4. Temperatura final da pasta

O aumento da temperatura é resultado das reacções exotérmicas que ocorrem no fabrico de pasta. Se este valor não for controlado não se obtém uma composição fásica definida e uma morfologia do cristal adequada, privilegiando a formação de 4BS com base em 2.6.2. Assim é notória a influência negativa do aumento da temperatura final de pasta nas descargas rápidas da bateria. O valor óptimo para esta característica é de 40 °C nas condições experimentais observadas.

Tabela 14 - Correlação linear entre a temperatura final da pasta e as capacidades das baterias.

Capacidades	Temperatura Final Pasta	R ²	R	Correlação
	Cp10min	0,76	-0,87	Forte
	Cp15min	0,44	-0,67	Moderada
	C1	0,72	-0,85	Forte
	C10	0,02	0,13	Fraca

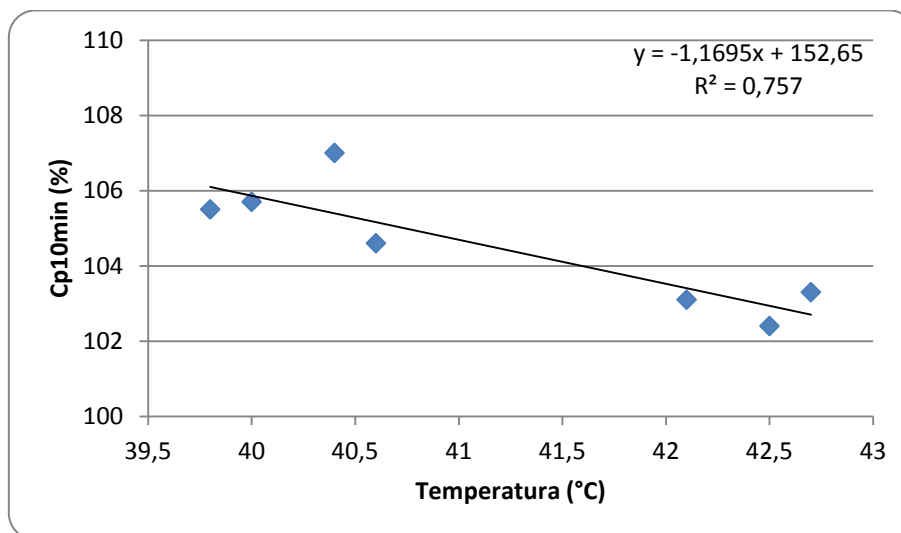


Figura 27 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a temperatura final da pasta.

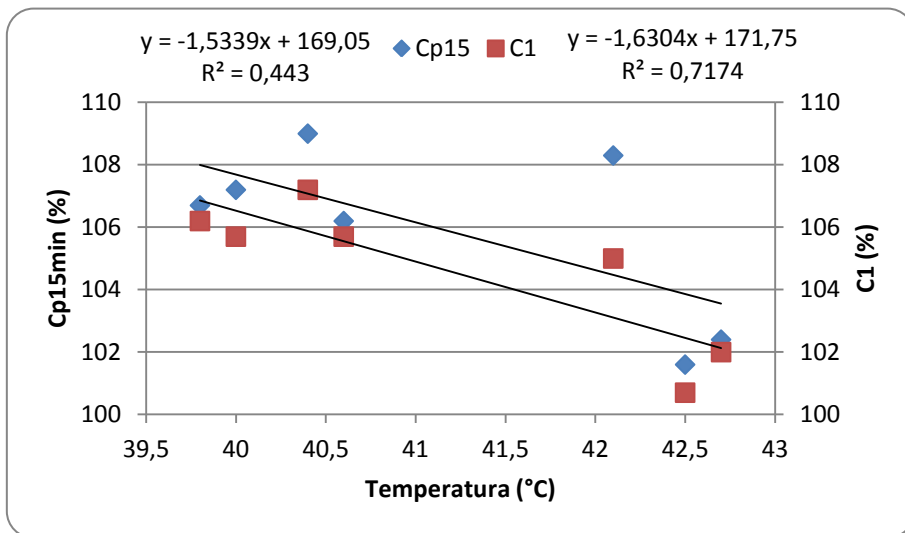


Figura 28 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e a temperatura final da pasta.

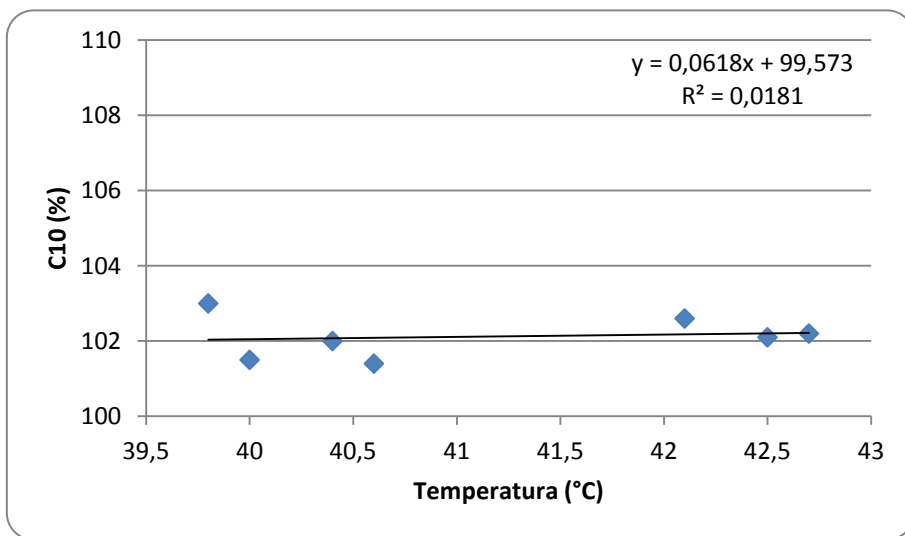


Figura 29 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a temperatura final da pasta.

4.3.5. Densidade da pasta

A densidade da pasta é responsável pela porosidade que por sua vez garante grande superfície activa afectando a capacidade da bateria como citado em 2.6.1. Pastas com densidades baixas são requeridas para requisitos de capacidades iniciais altas em vez de ciclagem. Como tal é possível verificar que para densidades mais elevadas a capacidade é menor.

Tabela 15 - Correlação linear entre a densidade da pasta e as capacidades das baterias.

Capacidades	Densidade Pasta	R ²	R	Correlação
	Cp10min	0,32	-0,57	Moderada
	Cp15min	0,09	-0,30	Fraca
	C1	0,33	-0,58	Moderada
	C10	0,02	0,13	Fraca

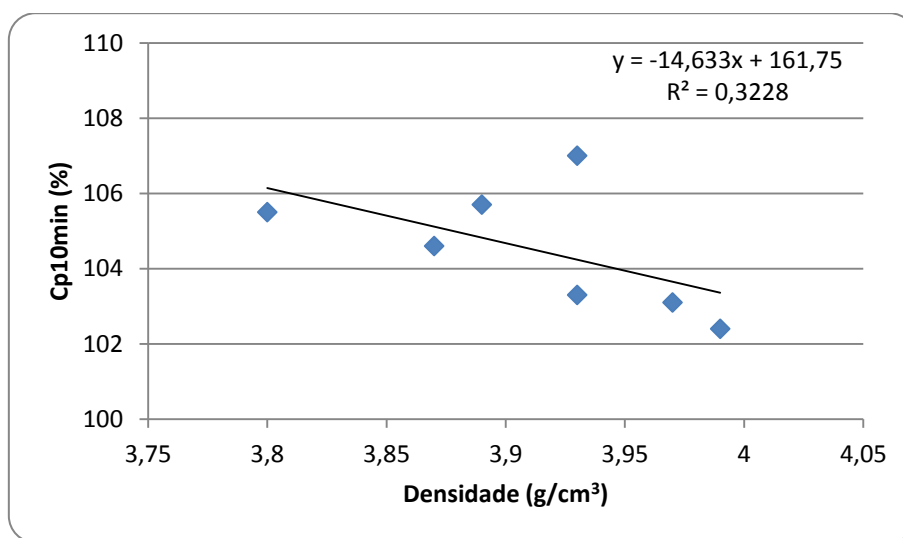


Figura 30 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a densidade da pasta.

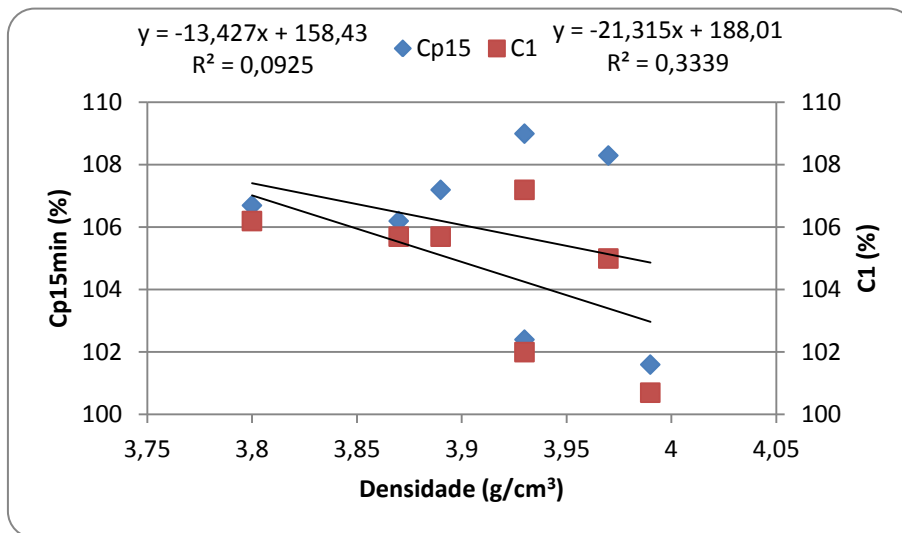


Figura 31 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e a densidade da pasta.

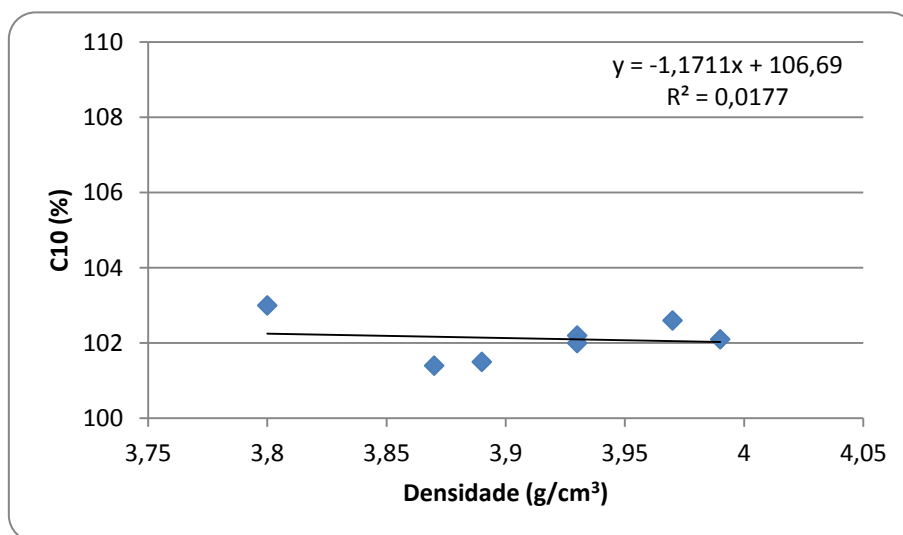


Figura 32 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a densidade da pasta.

4.3.6. Humidade da placa após forno de secagem

De acordo com a revisão bibliográfica (2.7.2. e 2.7.4.) a água actua como catalisador para a oxidação do chumbo e para a criação de poros vazios e grandes. Estes poros são benéficos para capacidades altas. Deste modo é possível verificar que quanto maior a humidade na placa antes do sazonalamento maior a capacidade, verificando-se que o valor óptimo para esta característica é de 11% nas condições experimentais observadas.

Tabela 16 - Correlação linear entre a humidade da placa após forno de secagem e as capacidades das baterias.

Capacidades	Humidade Placa	R ²	R	Correlação
	Cp10min	0,84	0,92	Forte
	Cp15min	0,71	0,84	Forte
	C1	0,94	0,97	Forte
	C10	0,00	-0,04	Ínfima

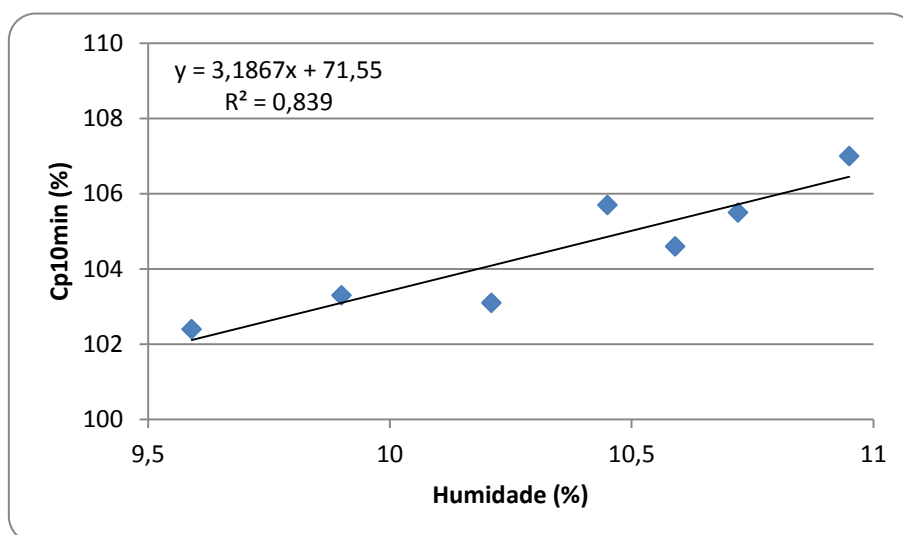


Figura 33 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a humidade da placa após forno de secagem.

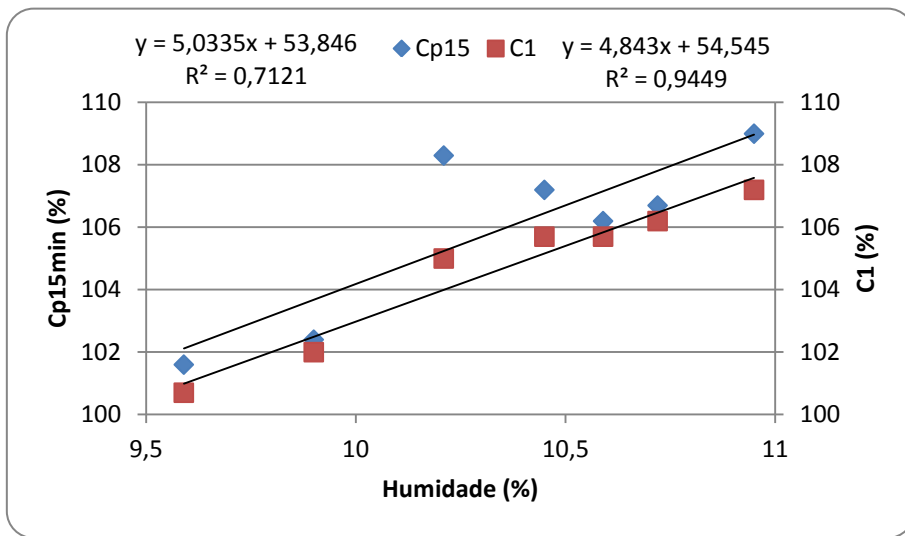


Figura 34 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e a humidade da placa após forno de secagem.

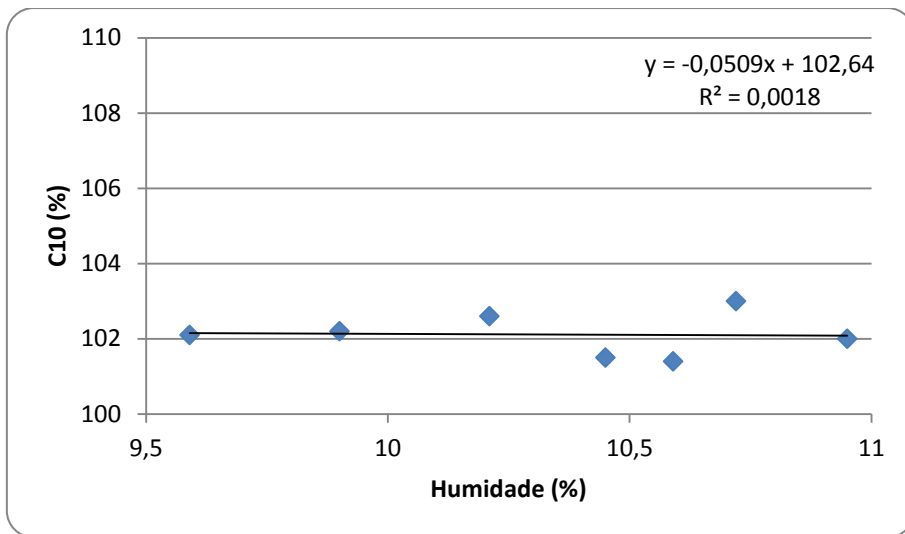


Figura 35 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a humidade da placa após forno de secagem.

4.3.7. Teor de α -PbO da placa após sazonalamento

De acordo com 2.5.8. o teor de α -PbO assegura uma longa vida de ciclos de descarga. De acordo com a tabela 17 é possível verificar que quanto maior o teor de α -PbO melhor o desempenho das baterias em descargas rápidas. O valor óptimo desta característica está na ordem dos 65% nas condições experimentais observadas.

Tabela 17 - Correlação linear entre o teor de óxido de chumbo α da placa após sazonalamento e as capacidades das baterias.

Capacidades	α -Pbo	R^2	R	Correlação
	Cp10min	0,77	0,88	Forte
	Cp15min	0,36	0,60	Moderada
	C1	0,53	0,73	Moderada
	C10	0,25	-0,50	Moderada

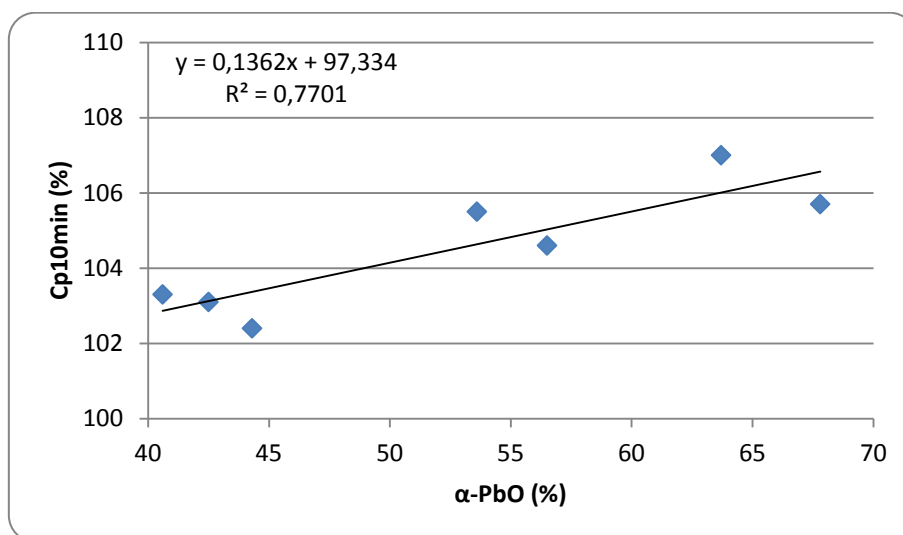


Figura 36 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e o teor de óxido de chumbo α da placa após sazonalamento.

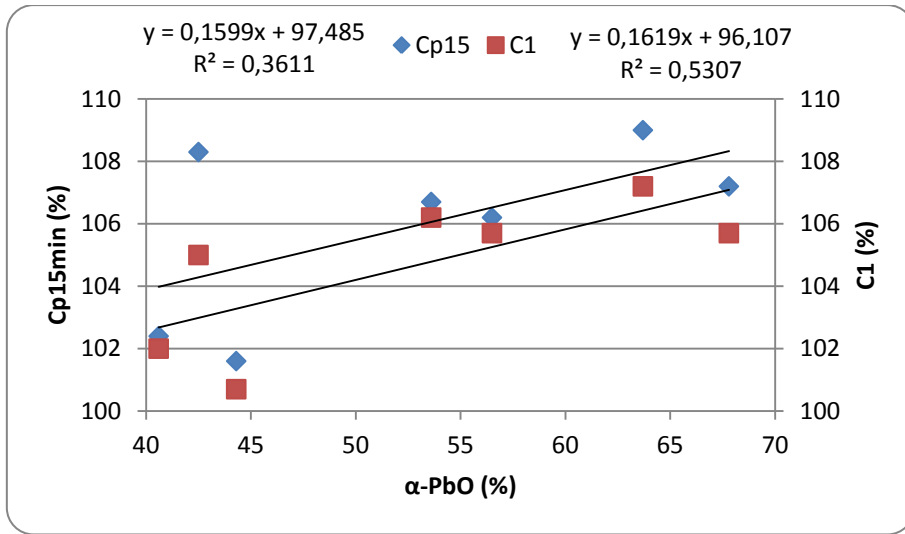


Figura 37 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e o teor de óxido de chumbo α da placa após sazonalamento.

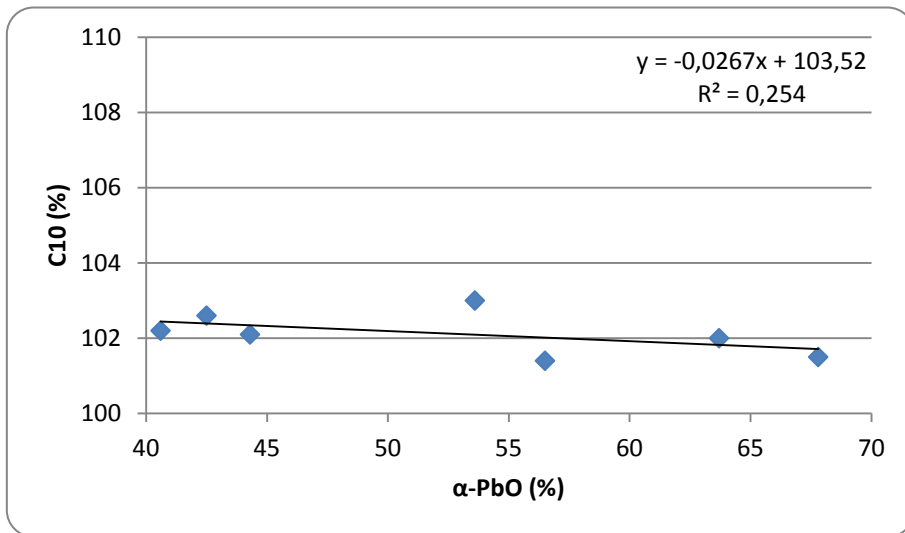


Figura 38 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e o teor de óxido de chumbo α da placa após sazonalamento.

4.3.8. Teor de β -PbO da placa após sazonalamento

Conforme 2.5.4. o teor de β -PbO em pastas positivas 3BS tem um máximo permitido de 10%. Deste modo o controlo da razão α -PbO: β -PbO é de importância fundamental para a qualidade das baterias. Conforme é possível identificar na tabela 18 a bateria tem um decréscimo na capacidade quando o teor de β -PbO aumenta. Deste modo o valor óptimo de β -PbO é de 5% nas condições experimentais observadas

Tabela 18 - Correlação linear entre o teor de óxido de chumbo β da placa após sazonalamento e as capacidades das baterias.

	β -PbO	R ²	R	Correlação
Capacidades	Cp10min	0,27	-0,52	Moderada
	Cp15min	0,05	0,22	Fraca
	C1	0,11	-0,34	Fraca
	C10	0,37	-0,60	Moderada

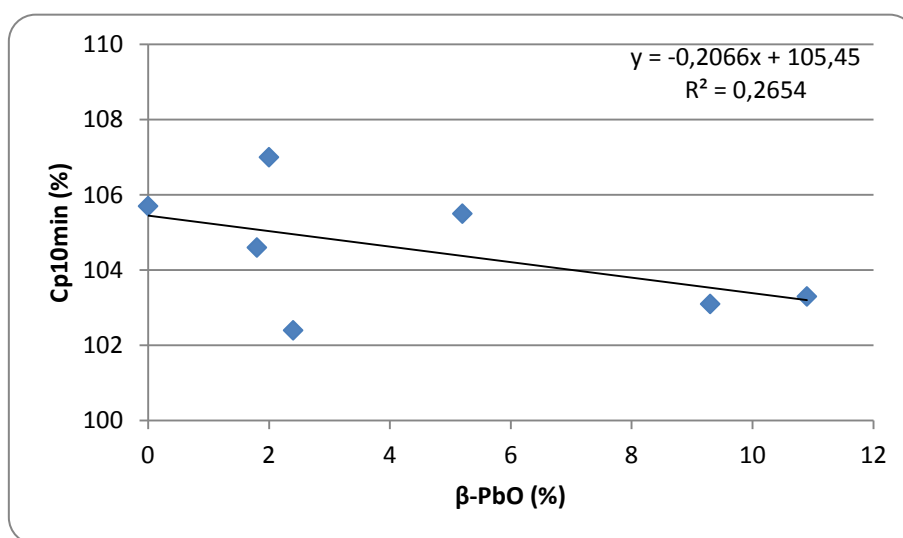


Figura 39 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e o teor de óxido de chumbo β da placa após sazonalamento.

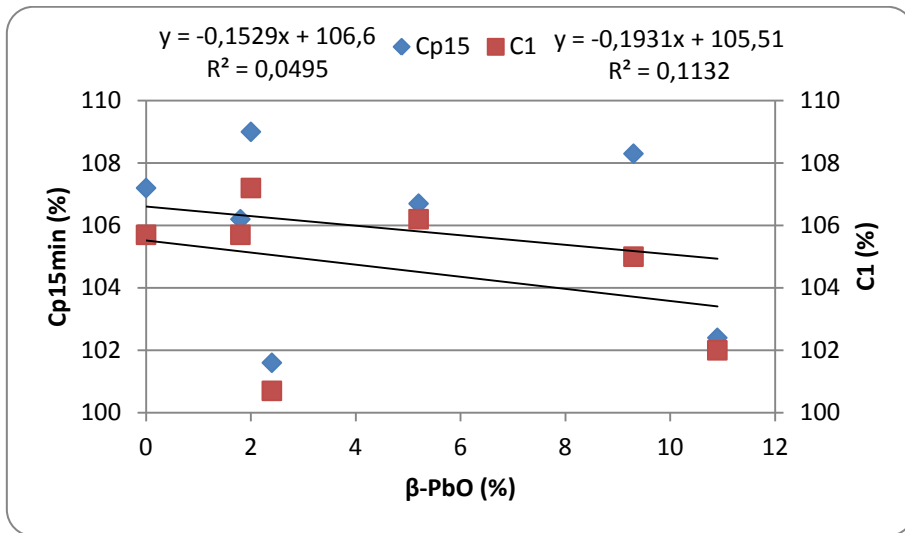


Figura 40 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e o teor de óxido de chumbo β da placa após sazonalamento.

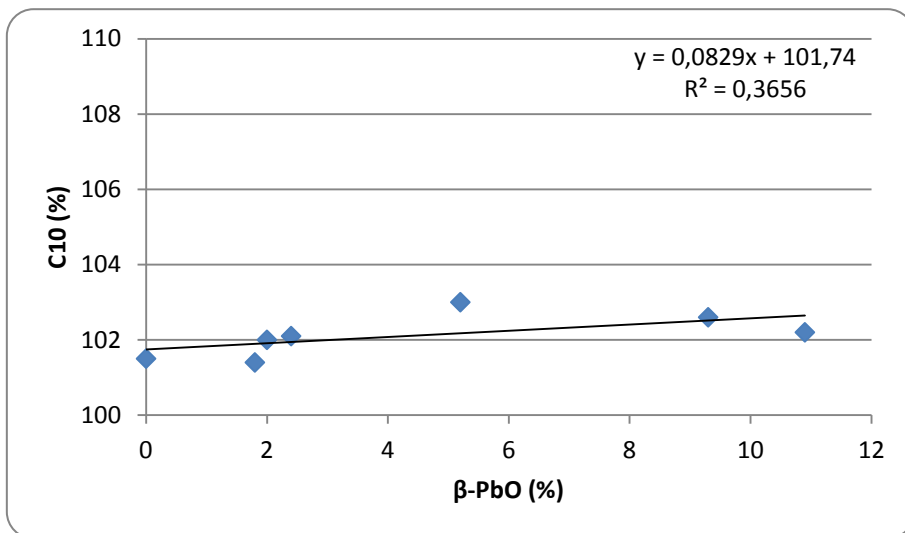


Figura 41 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e o teor de óxido de chumbo β da placa após sazonalamento.

4.3.9. Teor de $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ na placa após sazonalamento

A hidrocerussite é um “veneno” na bateria. Esta é gerada na produção de pó de chumbo quando o controlo não é adequado, sendo necessário para que tal não suceda uma atmosfera livre de CO_2 . A hidrocerussite deposita-se na interfase de corrosão, prejudicando o contacto necessário pasta/armadura. Através da tabela 19 verifica-se que esta tem uma influência forte em descargas rápidas na bateria, como tal não é desejado não obter qualquer quantidade de hidrocerussite, ou seja, igual a 0%.

Tabela 19 - Correlação linear entre o teor de hidrocerussite da placa após sazonalamento e as capacidades das baterias.

	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	R^2	R	Correlação
Capacidades	Cp10min	0,76	-0,87	Forte
	Cp15min	0,64	-0,80	Forte
	C1	0,89	-0,94	Forte
	C10	0,04	0,21	Fraca

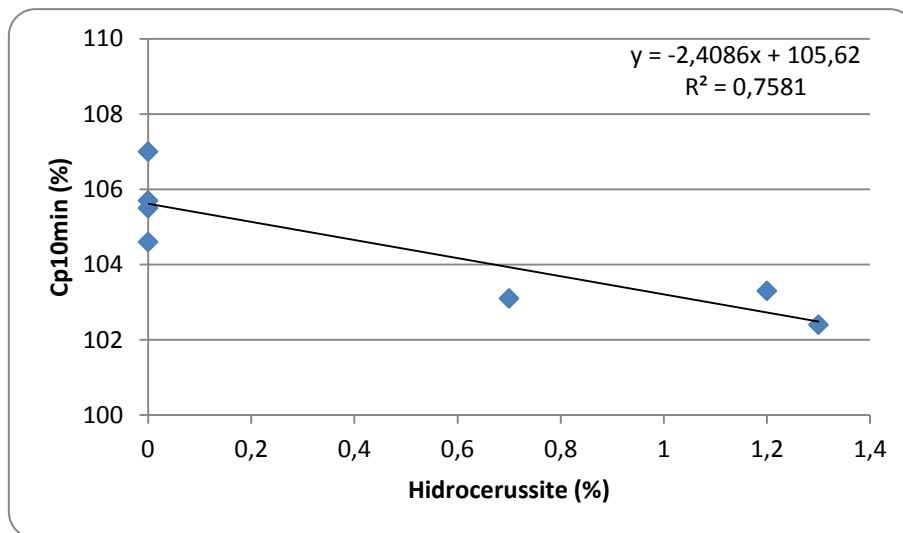


Figura 42 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e o teor de hidrocerussite da placa após sazonalamento.

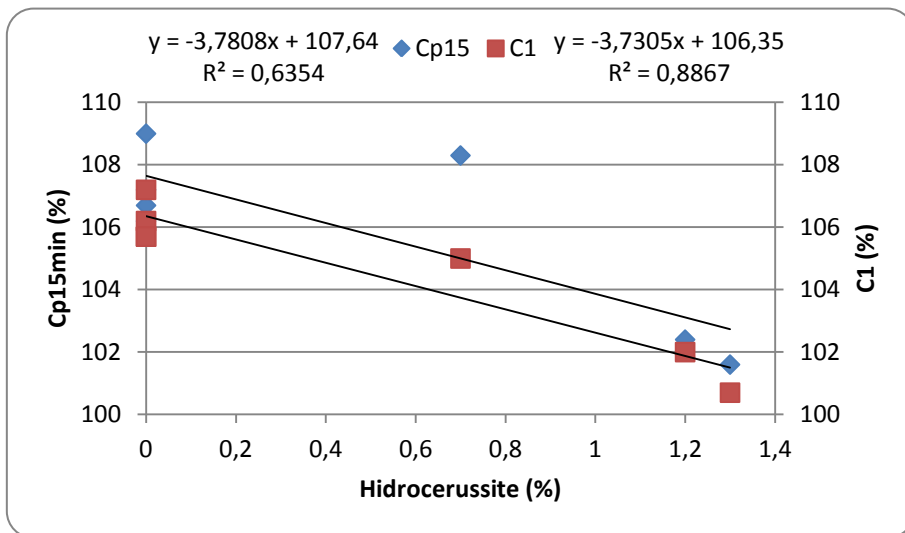


Figura 43 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e o teor de hidrocerussite da placa após sazonalamento.

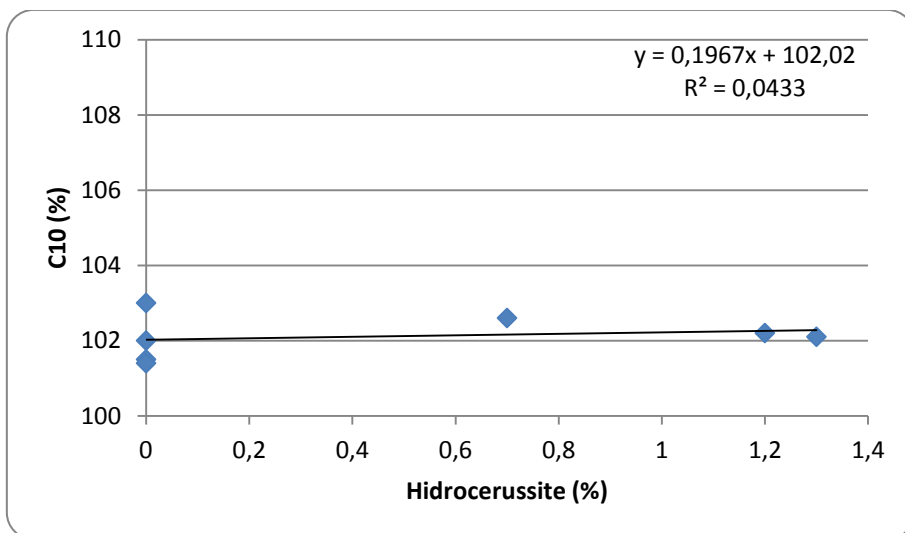


Figura 44 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e o teor de hidrocerussite da placa após sazonalamento.

4.3.10. Rácio 3BS:4BS da placa após sazonalidade

Como mencionado em 2.6.5 a diferença na extensão de vida e na performance da capacidade de baterias '3BS' e '4BS' podem estar relacionadas com a morfologia cristalina dos dois sulfatos básicos de chumbo. Como se observa na tabela 20 o rácio 3BS:4BS demonstra uma correlação fraca com descargas rápidas. Deste modo será necessário um estudo aprofundado sobre esta questão.

Tabela 20 - Correlação linear entre o rácio 3BS:4BS da placa após sazonalidade e as capacidades das baterias.

	3BS:4BS	R ²	R	Correlação
Capacidades	Cp10min	0,17	-0,42	Fraca
	Cp15min	0,15	-0,39	Fraca
	C1	0,18	-0,43	Fraca
	C10	0,34	0,58	Moderada

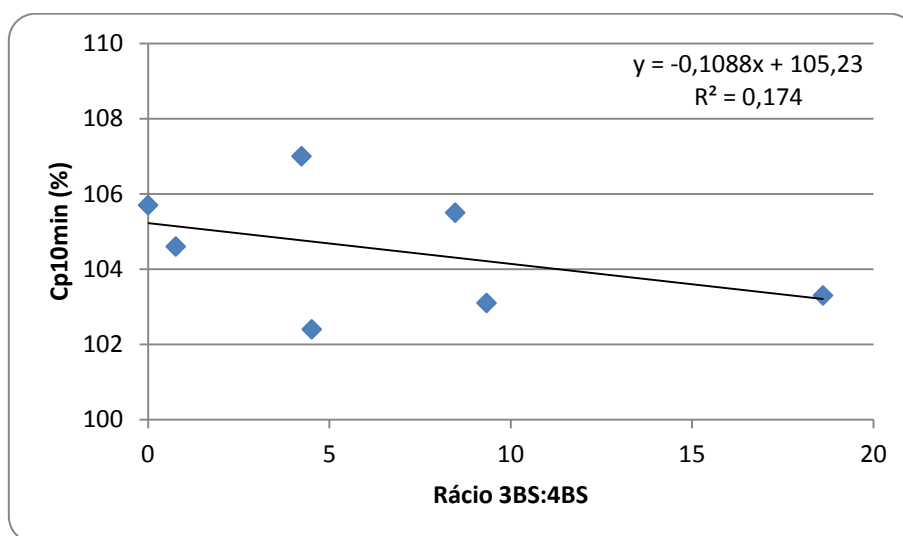


Figura 45 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e o rácio 3BS:4BS da placa após sazonalidade.

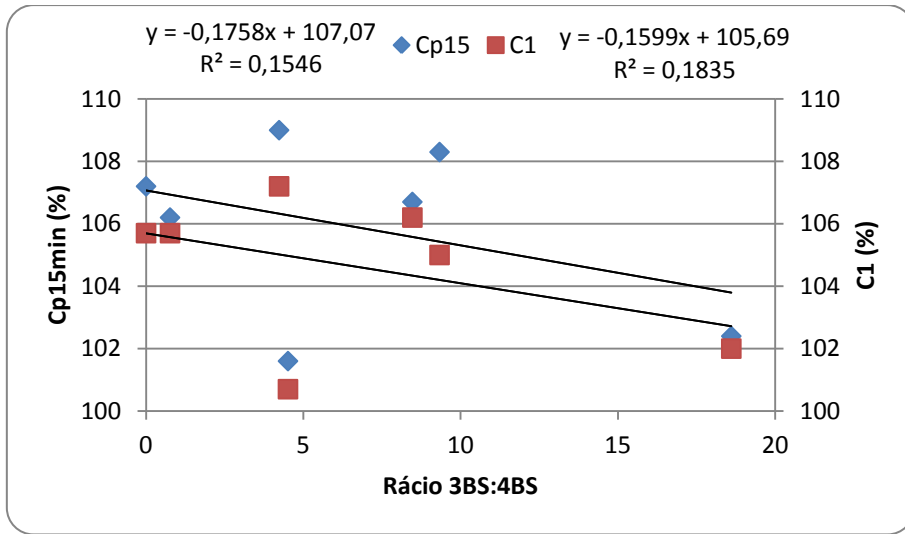


Figura 46 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e o rácio 3BS:4BS da placa após sazonalamento.

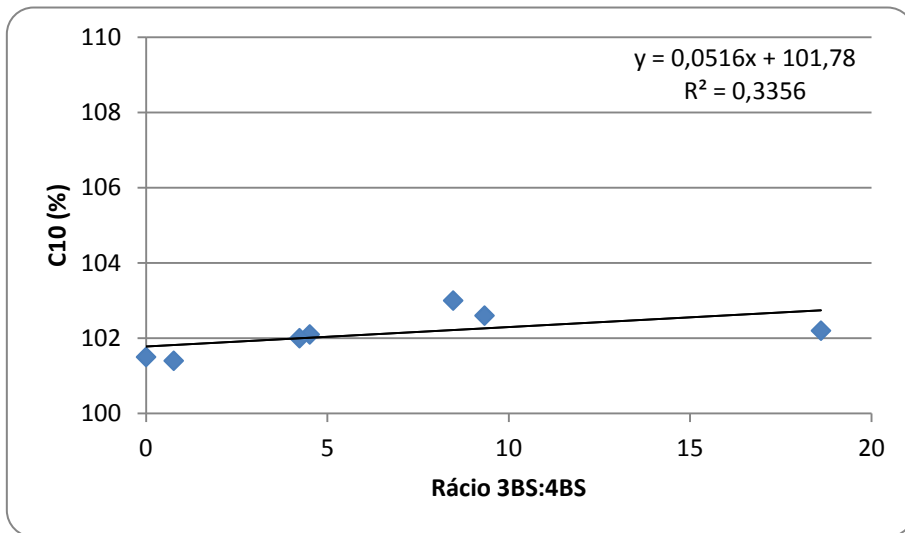


Figura 47 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e o rácio 3BS:4BS da placa após sazonalamento.

4.3.11. Porosidade da placa após sazonalamento

A porosidade assegura uma superfície altamente específica e poros para fácil acesso de H_2SO_4 e H_2O . Em descargas rápidas, a superfície disponível é importante e a difusão é limitada pela quantidade de ácido que pode fluir livremente no material poroso para reagir com os locais activos. Como observado na tabela 21, a porosidade é um parâmetro importante e está correlacionado com as descargas rápidas, sendo que quanto maior a porosidade maior o desempenho da bateria. É notório que uma porosidade de 52% é o desejado nas condições experimentais estudadas.

Tabela 21 - Correlação linear entre a porosidade da placa após sazonalamento e as capacidades das baterias.

Capacidades	Porosidade	R^2	R	Correlação
	Cp10min	0,62	0,79	Moderada
	Cp15min	0,76	0,87	Forte
	C1	0,93	0,97	Forte
	C10	0,02	-0,15	Fraca

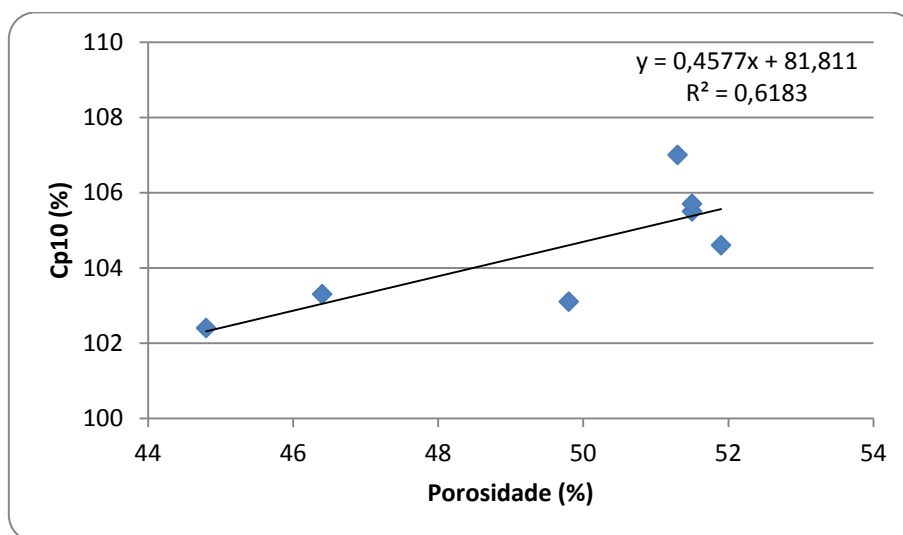


Figura 48 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e a porosidade da placa após sazonalamento.

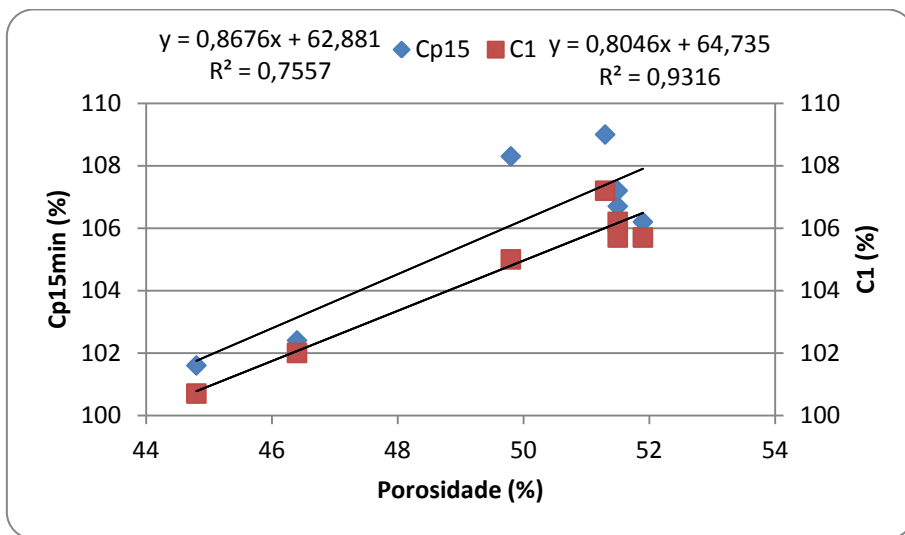


Figura 49 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e a porosidade da placa após sazonalamento.

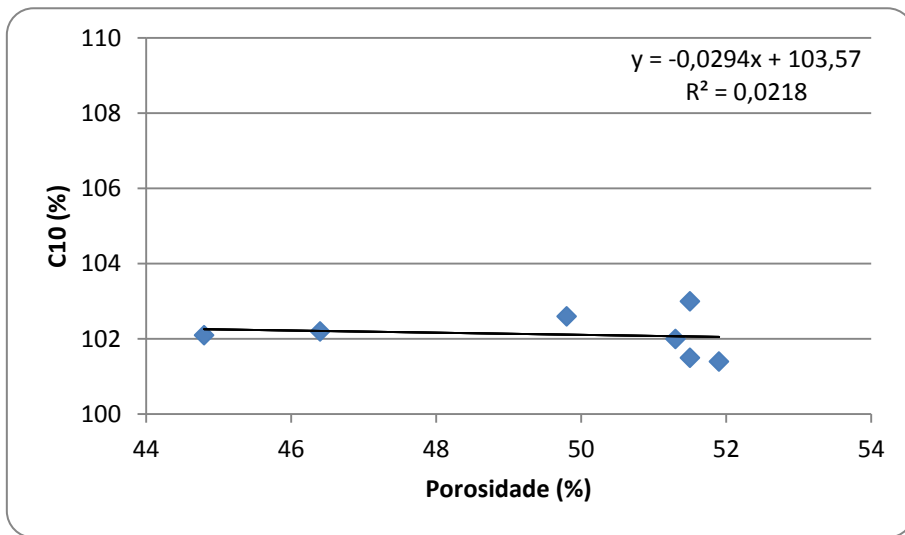


Figura 50 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e a porosidade da placa após sazonalamento.

4.3.12. Rácio $\text{PbSO}_4:\text{PbO}_2$ da placa após formação

Como indicado em 2.4.1. o rácio $\text{PbSO}_4:\text{PbO}_2$ são espécies reaccionais determinantes nas reacções de carga e descarga. A percentagem de PbO_2 (eléctrodo positivo) é o responsável pela capacidade nominal da placa. De acordo com a tabela 22 verifica-se que este rácio tem uma correlação forte nas descargas rápidas. O valor óptimo para este rácio é de 0,10, sendo o PbO_2 igual a 90% e o PbSO_4 igual a 10% nas condições experimentais estudadas.

Tabela 22 - Correlação linear entre o rácio $\text{PbSO}_4:\text{PbO}_2$ da placa após formação e as capacidades das baterias.

Capacidades	$\text{PbSO}_4:\text{PbO}_2$	R^2	R	Correlação
	Cp10min	0,66	-0,81	Forte
	Cp15min	0,84	-0,92	Forte
	C1	0,90	-0,95	Forte
	C10	0,08	0,29	Fraca

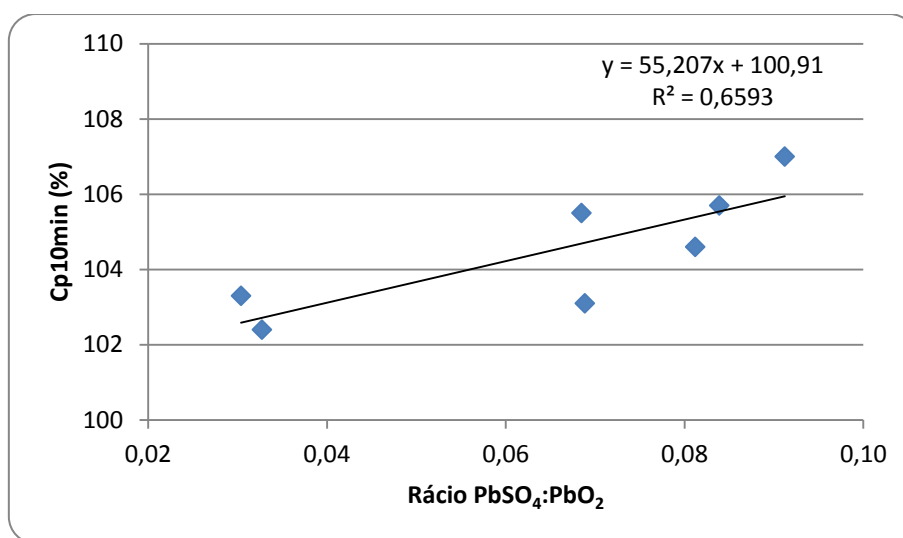


Figura 51 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp10min) e o rácio $\text{PbSO}_4:\text{PbO}_2$ da placa após formação.

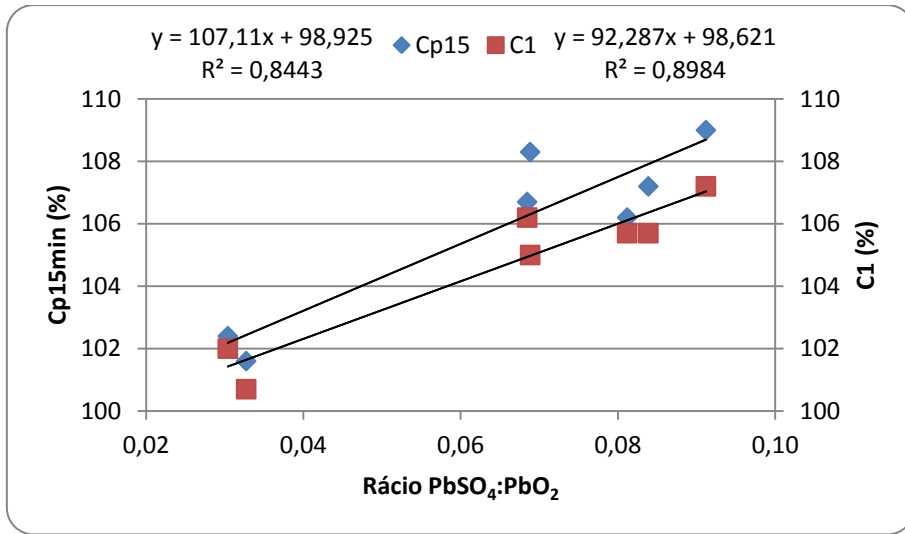


Figura 52 - Relação entre a capacidade da bateria (Cp15min e C1) e o rácio PbSO₄:PbO₂ da placa após formação.

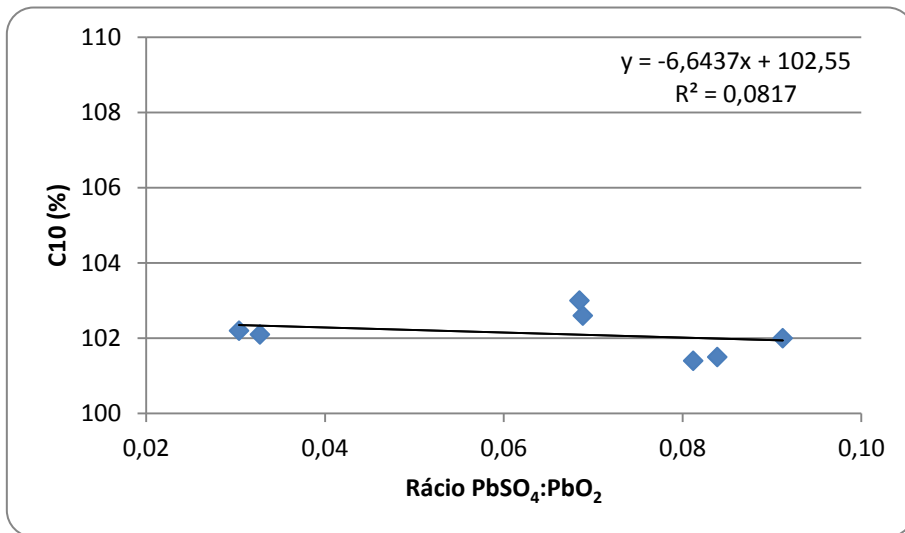


Figura 53 - Relação entre a capacidade da bateria (C10) e o rácio PbSO₄:PbO₂ da placa após formação.

5. Conclusões

Este trabalho teria um contributo ainda mais relevante se pudesse ser comparado com outros trabalhos, mas sendo que a bibliografia é muita escassa nesta área não foi possível tal comparação.

Os efeitos das características da matéria activa positiva nas descargas rápidas de baterias foram estudadas. A densidade socada, a absorção de ácido, a absorção de água, a temperatura final da pasta, a humidade da placa, o teor de hidrocerussite da placa, a porosidade da placa e o rácio $\text{PbSO}_4:\text{PbO}_2$ são significativas e estão fortemente correlacionadas em descargas rápidas.

- Com o aumento da densidade socada, absorção de ácido e água no pó de chumbo é visível uma redução no desempenho da bateria.
- Valores elevados de temperatura final da pasta favorecem o crescimento de cristais 4BS provocando uma diminuição no desempenho da bateria.
- A humidade da placa após forno de secagem e anteriormente ao sazonalmente influencia positivamente o desempenho da bateria quanto maior for o seu valor, visto ocorrer a criação de poros na placa.
- O teor de hidrocerussite: verificou-se que por mais pequeno que seja, tem uma influência negativa sendo recomendado a não existência desta molécula, prejudicando a interfase pasta/armadura.
- A porosidade da placa tem um papel importante na placa, sendo que quanto maior esta melhor a descarga rápida, devido à facilidade de difusão de H_2SO_4 e H_2O na placa.
- O rácio $\text{PbSO}_4:\text{PbO}_2$ é influente sendo que são as espécies reaccionais que fazem parte das reacções de carga e descarga e como tal influenciam o desempenho da bateria.

O estudo revelou a importância de uma selecção de parâmetros no processo com repercussão nas características físico-químicas da matéria activa positiva de modo a obter as melhores performances nas baterias para aplicações estacionárias.

6. Perspectivas de Trabalhos Futuros

De acordo com o estudo citado em 4.2. verificaram-se várias características que influenciam fortemente o desempenho da bateria em descargas rápidas mas como se encontravam fora do âmbito deste trabalho não foi estudado em detalhe. Como tal, seria interessante o estudo de algumas características assim como:

- O teor de prata no pó de chumbo;
- A temperatura, a condutividade eléctrica, o pH e o teor de ferro da água desionizada utilizada no fabrico da pasta;
- A temperatura e o teor de ferro no ácido sulfúrico utilizado no fabrico da pasta;
- O teor de carbonatos e de tetróxido de chumbo da placa após sazonalidade.

Dentro do âmbito de estudo foram encontradas correlações moderadas e fracas para parâmetros importantes na matéria activa positiva como: a densidade da pasta, o teor de α -PbO e β -PbO e o rácio 3BS:4BS. Sendo conhecido que estes parâmetros são importantes, será útil encontrar a sua correlação e daí a sugestão de serem efectuados mais estudos com mais dados para estes parâmetros.

Refira-se ainda que será posteriormente efectuada uma análise multivariada com vista à detecção de efeitos cruzados (sinergias positivas e negativas) entre as características abordadas e uma melhor determinação dos valores óptimos de cada propriedade abordada.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Ullmann, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry vol. 5: Batteries, Wiley VCH, 7th ed., 2011.
- [2] D. Linden, T. Reddy, Handbook of Batteries, McGraw-Hill, 3rd ed., 2001.
- [3] D. Pavlov, Lead Acid Batteries Science and Technology, Elsevier, 1st ed., 2011
- [4] J. Anderson, M. Sterns, J. Inorg, Nucl. Chem., 11 (1959) 272
- [5] B. Dickens, J. Inorg, Nucl. Chem., 27 (1965) 1495
- [6] D. Pavlov, V. Iliev, G. Papazov, Annual Report, 1977, CLEPS, Bulg. Acad. Scis, Bulgaria
- [7] IEC 60896-21:2004, Stationary lead-acid batteries – Part 21: Valve regulated types – Methods of test, Geneva.
- [8] IEC 60896-22:2004, Stationary lead-acid batteries – Part 22: Valve regulated types – Requirements, Geneva.
- [9] CEI/IEC 60050-482:2004, International electrotechnical vocabulary – Part 482: Primary and secondary cells and batteries, Geneva.

ANEXOS

Anexo A – Perfis de Sazonamento

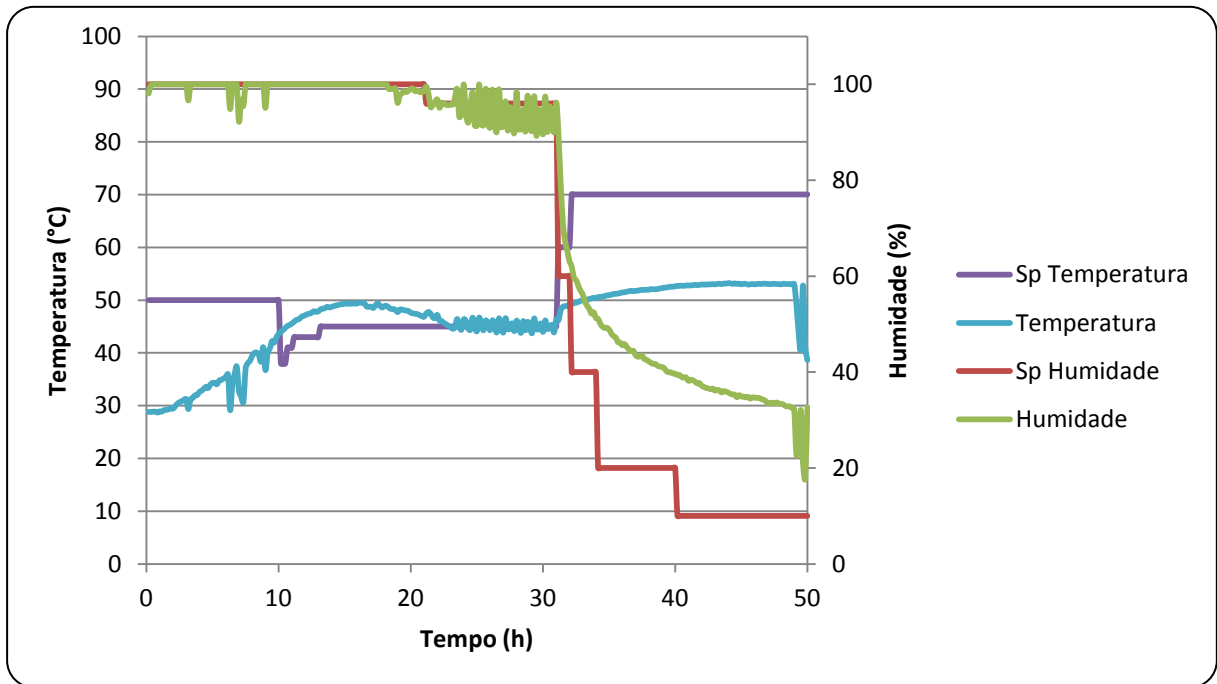


Figura 54 - Perfil de temperatura, umidade e respectivos *set-points* da câmara de sazonalização para a versão 1.

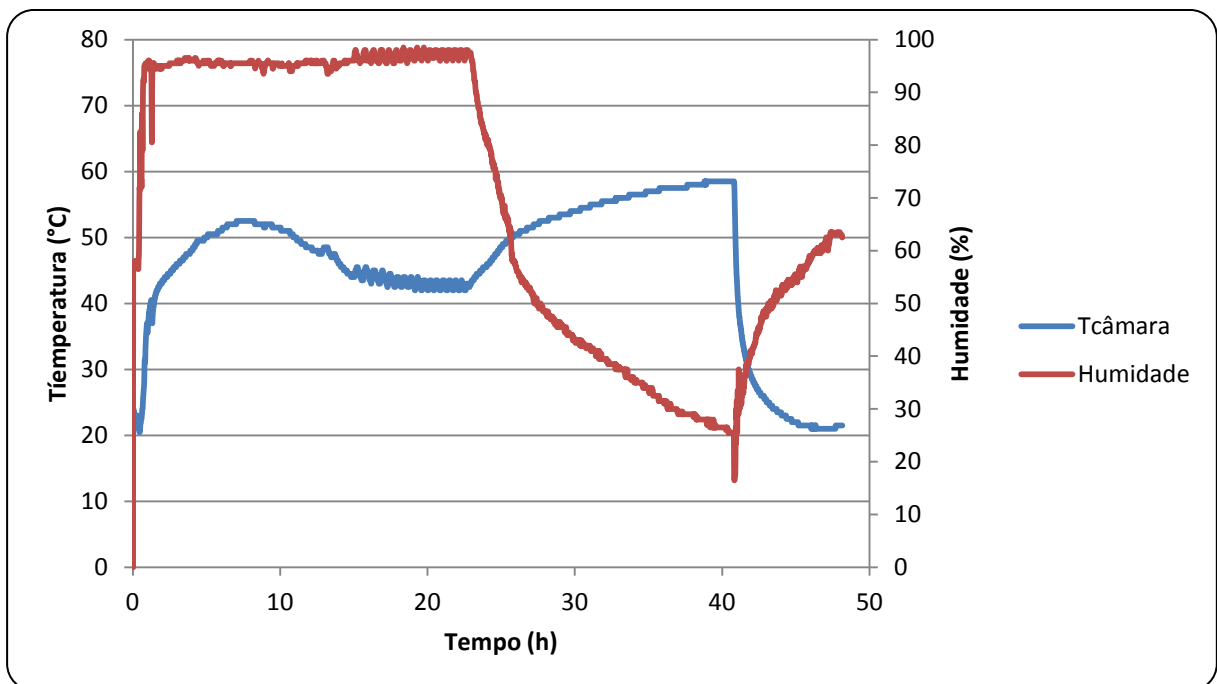


Figura 55 - Perfil de temperatura e umidade da câmara de sazonalização para a versão 1.

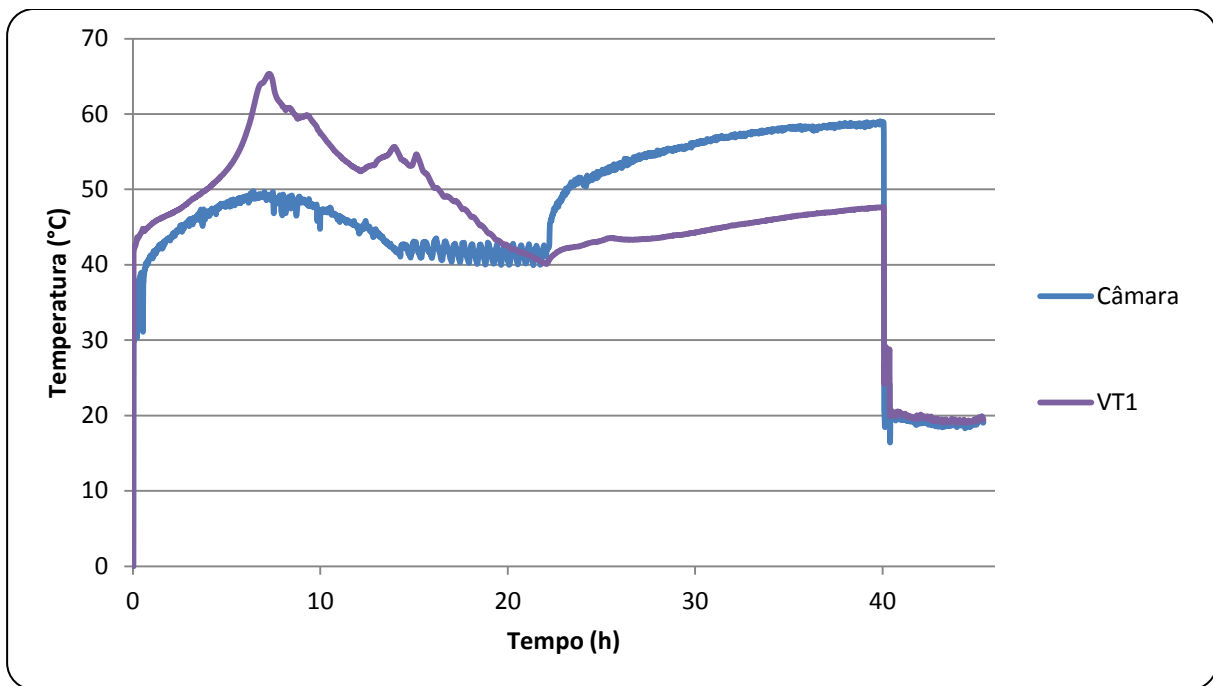


Figura 56 - Perfil de temperatura da placa e da câmara de sazonalamento para a versão 1.

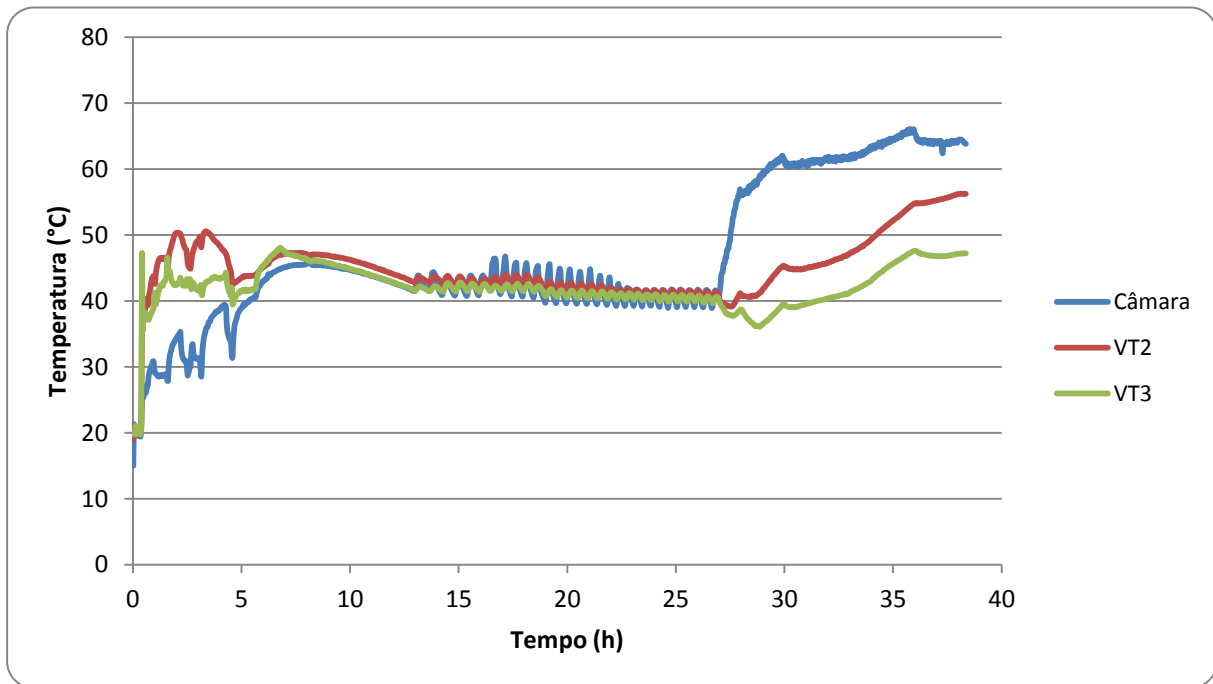


Figura 57 - Perfil de temperatura das placas e da câmara de sazonalamento para as versões 2 e 3.

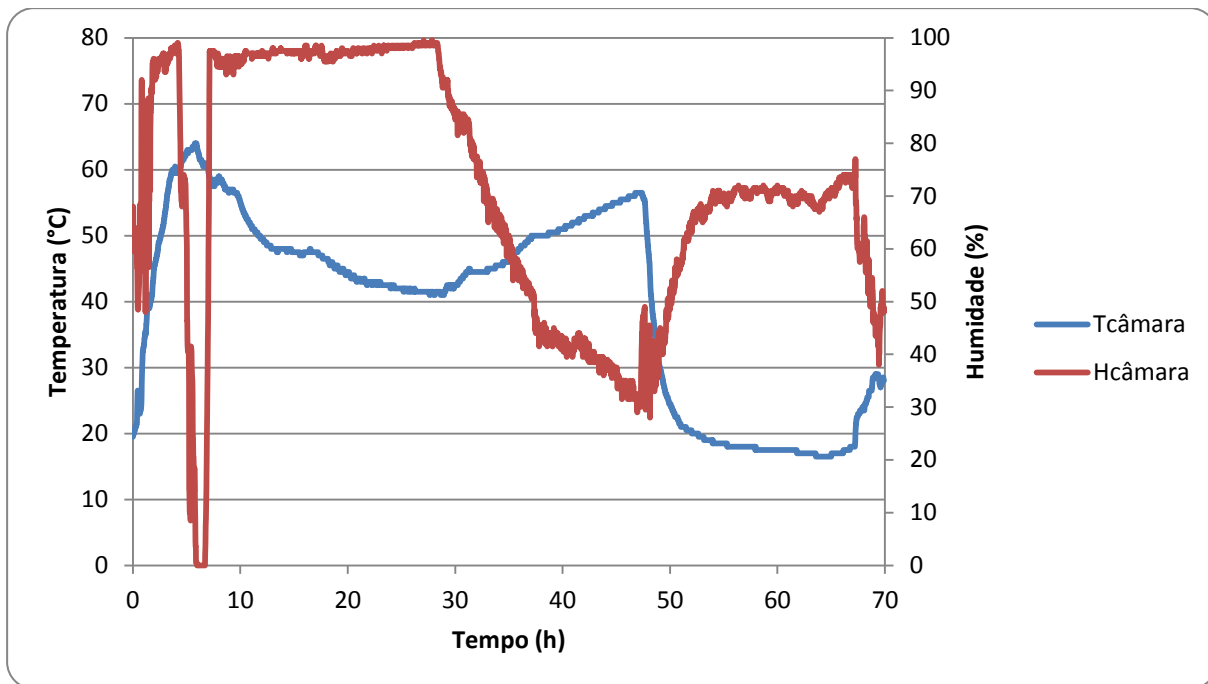


Figura 58 - Perfil de temperatura e humidade da câmara de sazonalidade para as versões 2 e 3.

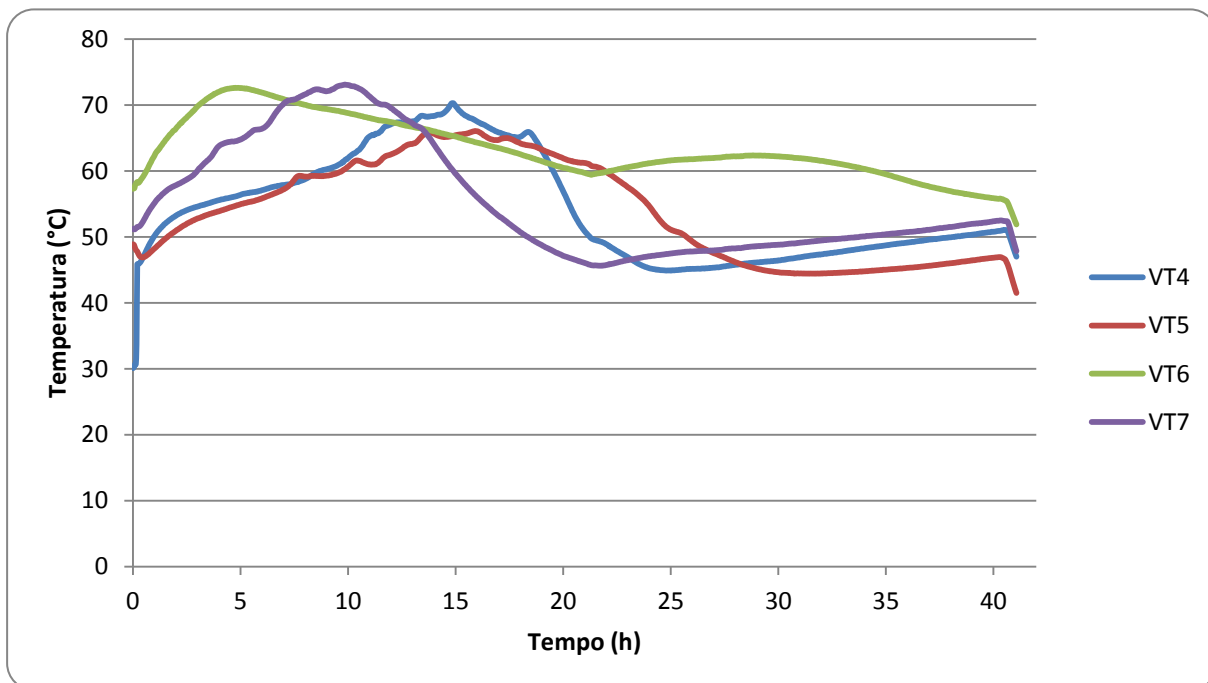


Figura 59 - Perfil de temperatura das placas para as versões 4, 5, 6 e 7.

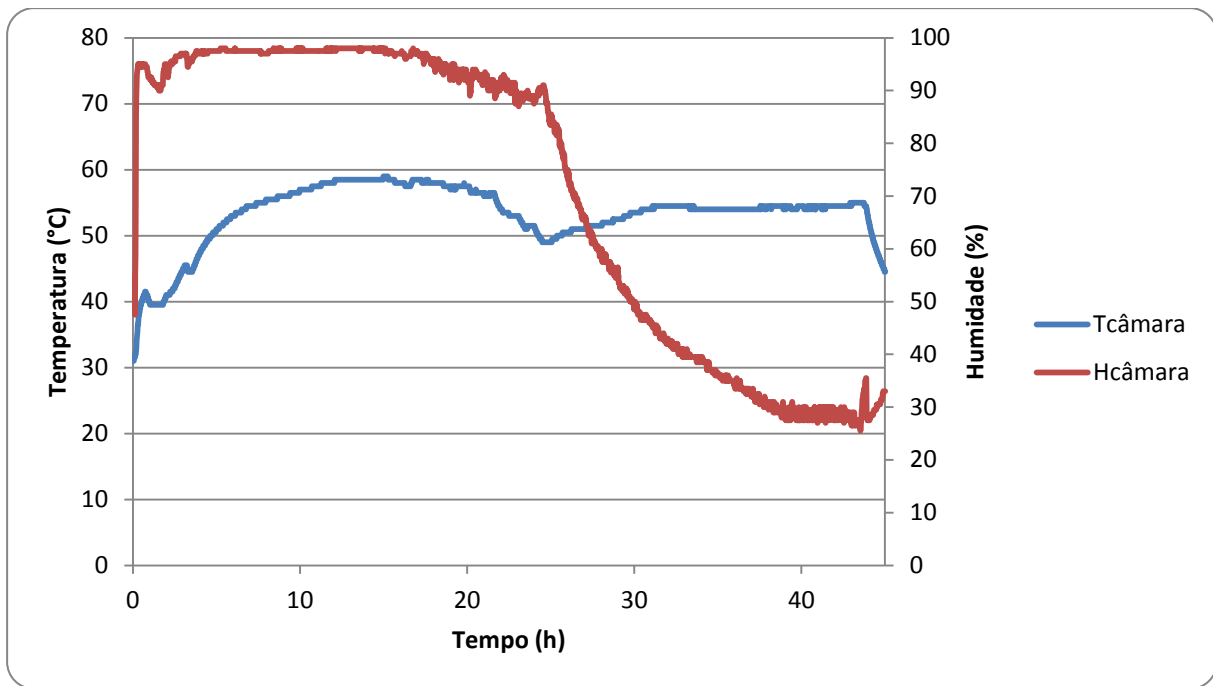


Figura 60 - Perfil de temperatura e humidade da câmara de sazónamento para as versões 4, 5, 6 e 7.

Anexo B - Difracção de raios-X

Tabela 23 – Picos e respectivas alturas dos picos das fases do pó de chumbo (versão 1)

Fase	2 θ	Altura
Pb ₃ O ₄	26,35	175
β -PbO	29,08	0
β -PbO	30,32	0
Pb	31,27	1289
HC	34,16	0
Pb	36,26	1015
β -PbO	37,81	0
α -PbO	48,59	2531
Pb	52,22	791
α -PbO	54,76	1148

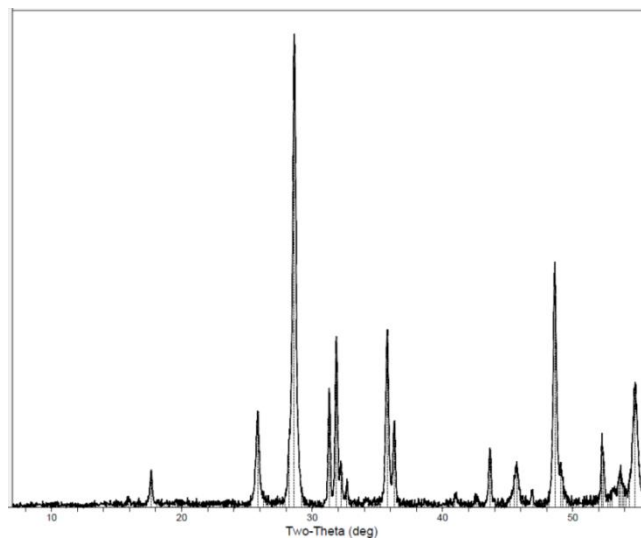


Figura 61 - Difracção por raios-X para o pó de chumbo (versão 1).

Tabela 24 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases do pó de chumbo (versões 2 e 3)

Fase	2 θ	Altura
Pb ₃ O ₄	26,35	0
β -PbO	29,08	201
β -PbO	30,32	0
Pb	31,27	1306
HC	34,16	0
Pb	36,26	956
β -PbO	37,81	0
α -PbO	48,59	2707
Pb	52,22	756
α -PbO	54,76	1292

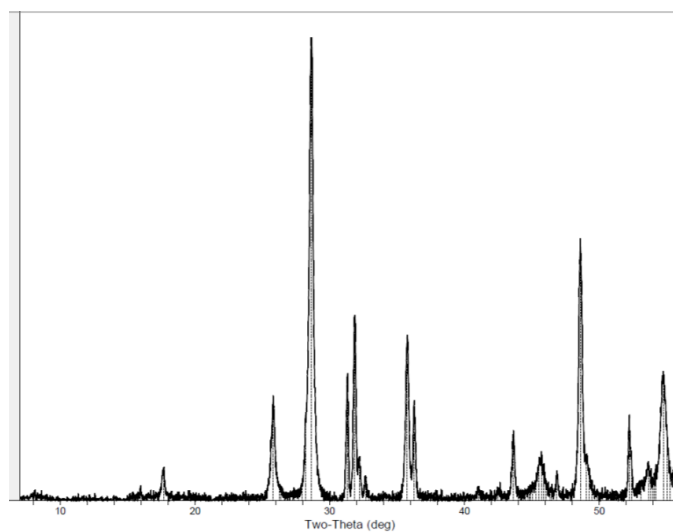


Figura 62 - Difracc o por raios-X para o p  de chumbo (versões 2 e 3).

Tabela 25 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases do pó de chumbo (versões 4, 5, 6 e 7)

Fase	2 θ	Altura
Pb ₃ O ₄	26,35	81
β -PbO	29,08	0
β -PbO	30,32	71
Pb	31,27	1984
HC	34,16	0
Pb	36,26	1446
β -PbO	37,81	85
α -PbO	48,59	2074
Pb	52,22	1032
α -PbO	54,76	1116

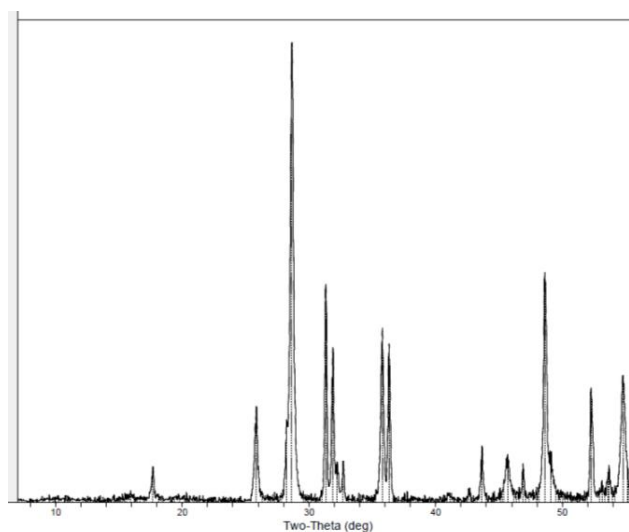


Figura 63 - Difracção por raios-X para o pó de chumbo (versões 4, 5, 6 e 7).

Tabela 26 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 1)

Fase	2 θ	Altura
3BS	9,03	361
4BS	10,7	35
Pb ₃ O ₄	26,35	71
1BS	26,65	91
3BS	27,4	1394
4BS	27,58	140
β -PbO	29,08	863
PbSO ₄	29,68	49
β -PbO	30,32	96
Pb	31,27	0
4BS	33,56	81
HC	34,16	43
Pb	36,26	287
β -PbO	37,81	60
α -PbO	48,59	1481
Pb	52,22	84
α -PbO	54,76	0

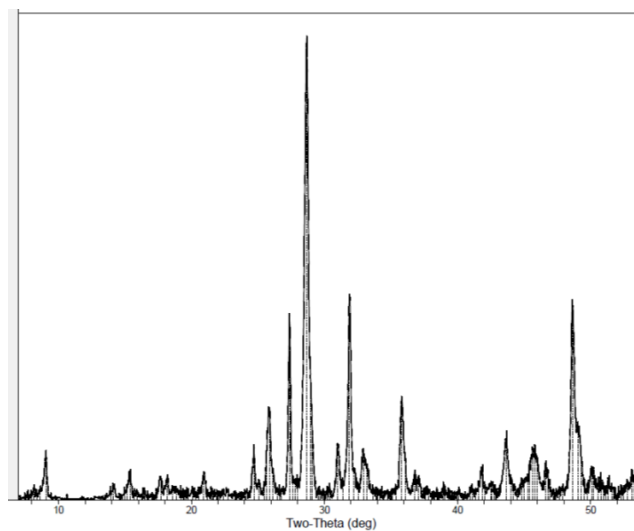


Figura 64 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 1).

Tabela 27 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 2)

Fase	2 θ	Altura
3BS	9,03	309
4BS	10,7	61
Pb ₃ O ₄	26,35	97
1BS	26,65	34
3BS	27,4	1139
4BS	27,58	332
β -PbO	29,08	0
PbSO ₄	29,68	81
β -PbO	30,32	133
Pb	31,27	241
4BS	33,56	41
HC	34,16	69
Pb	36,26	120
β -PbO	37,81	71
α -PbO	48,59	1350
Pb	52,22	107
α -PbO	54,76	0

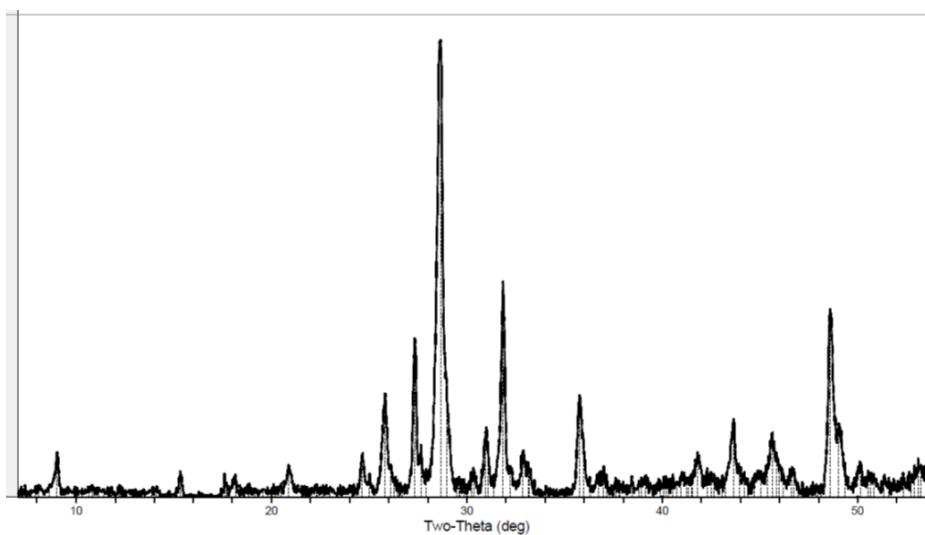


Figura 65 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 2).

Tabela 28 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 3)

Fase	2θ	Altura
3BS	9,03	332
4BS	10,7	0
Pb₃O₄	26,35	58
1BS	26,65	37
3BS	27,4	1242
4BS	27,58	95
β-PbO	29,08	783
PbSO₄	29,68	152
β-PbO	30,32	168
Pb	31,27	0
4BS	33,56	99
HC	34,16	72
Pb	36,26	57
β-PbO	37,81	103
α-PbO	48,59	1378
Pb	52,22	86
α-PbO	54,76	0

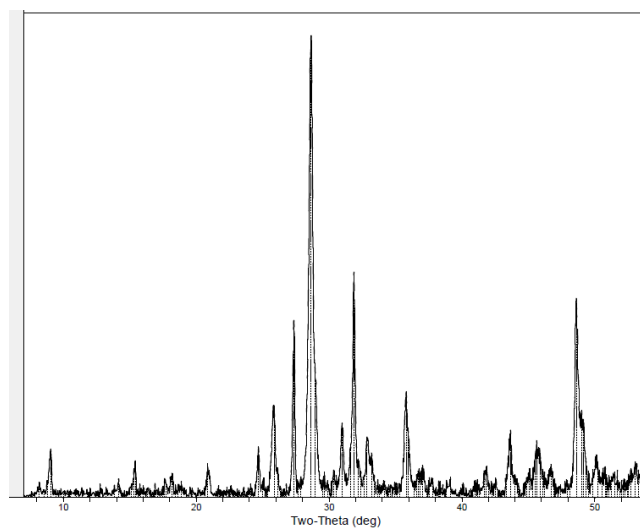


Figura 66 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 3).

Tabela 29 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 4)

Fase	2 θ	Altura
3BS	9,03	287
4BS	10,7	0
Pb ₃ O ₄	26,35	0
1BS	26,65	0
3BS	27,4	1105
4BS	27,58	297
β -PbO	29,08	375
PbSO ₄	29,68	158
β -PbO	30,32	218
Pb	31,27	0
4BS	33,56	0
HC	34,16	0
Pb	36,26	0
β -PbO	37,81	0
α -PbO	48,59	1136
Pb	52,22	0
α -PbO	54,76	852

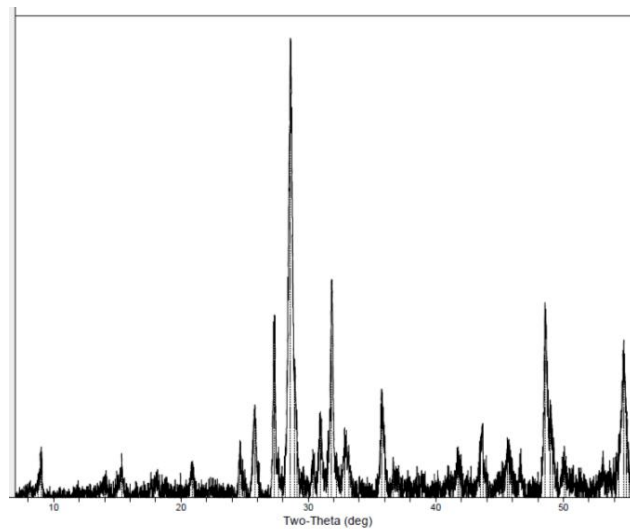


Figura 67 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 4).

Tabela 30 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 5)

Fase	2 θ	Altura
3BS	9,03	297
4BS	10,7	0
Pb ₃ O ₄	26,35	0
1BS	26,65	0
3BS	27,4	1046
4BS	27,58	374
β -PbO	29,08	0
PbSO ₄	29,68	0
β -PbO	30,32	198
Pb	31,27	0
4BS	33,56	0
HC	34,16	0
Pb	36,26	0
β -PbO	37,81	0
α -PbO	48,59	1299
Pb	52,22	0
α -PbO	54,76	946

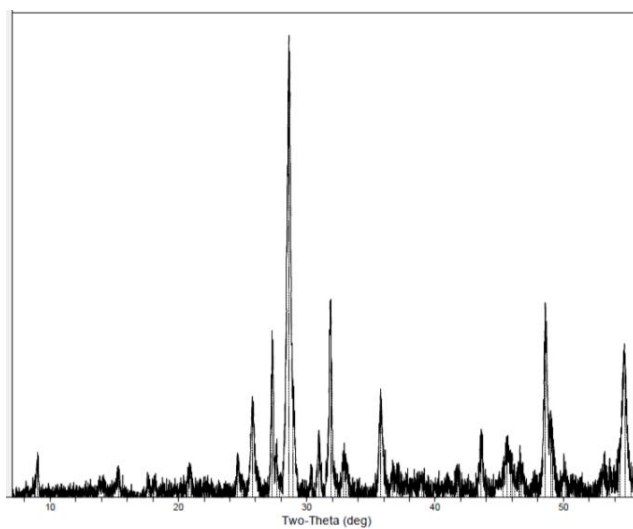


Figura 68 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 5).

Tabela 31 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 6)

Fase	2 θ	Altura
3BS	9,03	338
4BS	10,7	0
Pb ₃ O ₄	26,35	0
1BS	26,65	0
3BS	27,4	1100
4BS	27,58	0
β -PbO	29,08	0
PbSO ₄	29,68	0
β -PbO	30,32	0
Pb	31,27	0
4BS	33,56	0
HC	34,16	0
Pb	36,26	0
β -PbO	37,81	0
α -PbO	48,59	1261
Pb	52,22	0
α -PbO	54,76	964

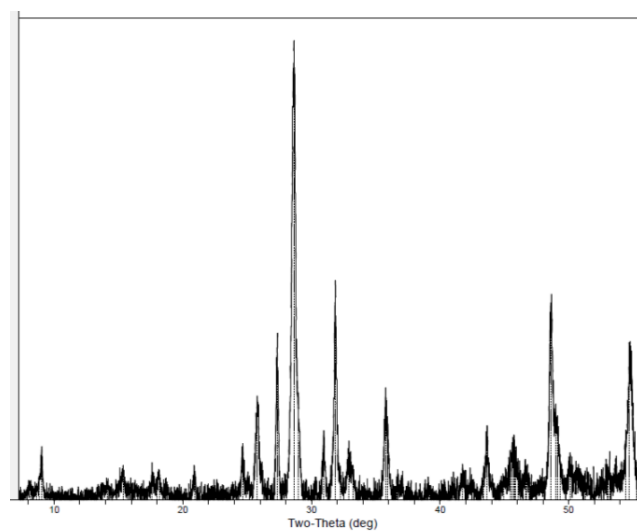


Figura 69 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 6).

Tabela 32 - Picos e respectivas alturas dos picos das fases da placa NF (versão 7)

Fase	2 θ	Altura
3BS	9,03	204
4BS	10,7	0
Pb ₃ O ₄	26,35	0
1BS	26,65	0
3BS	27,4	800
4BS	27,58	1382
β -PbO	29,08	498
PbSO ₄	29,68	0
β -PbO	30,32	159
Pb	31,27	0
4BS	33,56	170
HC	34,16	0
Pb	36,26	0
β -PbO	37,81	0
α -PbO	48,59	1310
Pb	52,22	0
α -PbO	54,76	1006

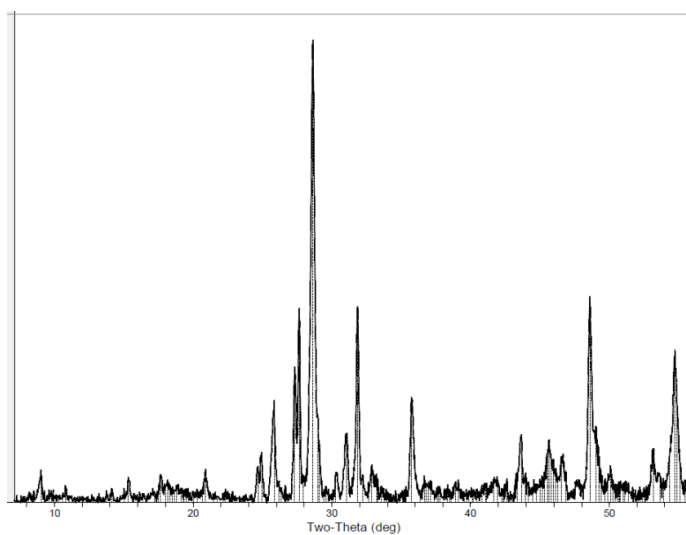


Figura 70 - Difracção por raios-X para a placa NF (versão 7).

Anexo C – Porosimetria de mercúrio

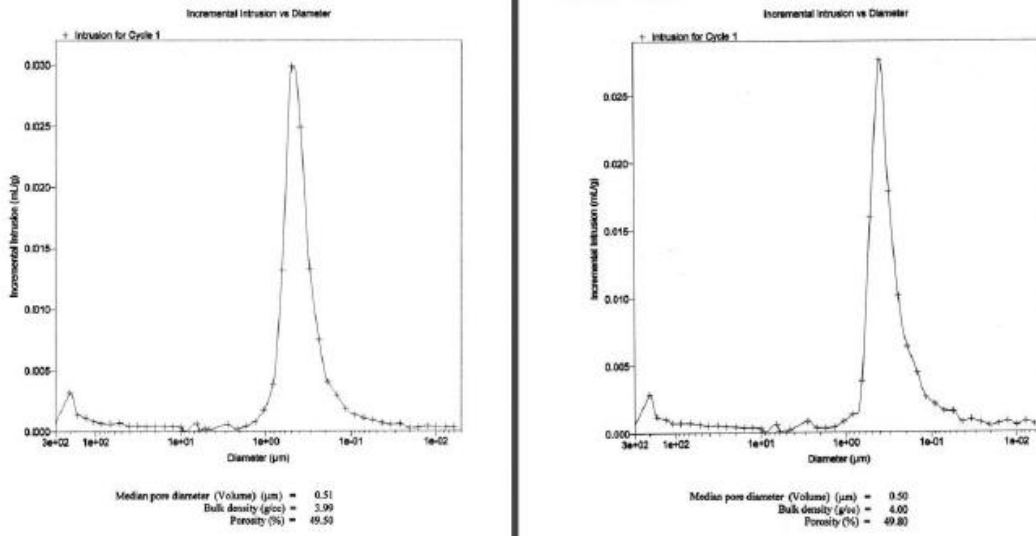


Figura 71 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 1).

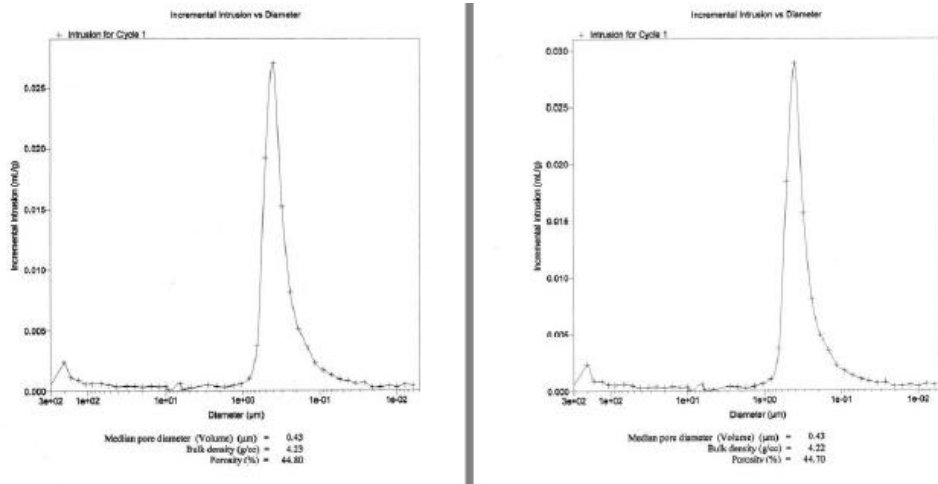


Figura 72 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 2).

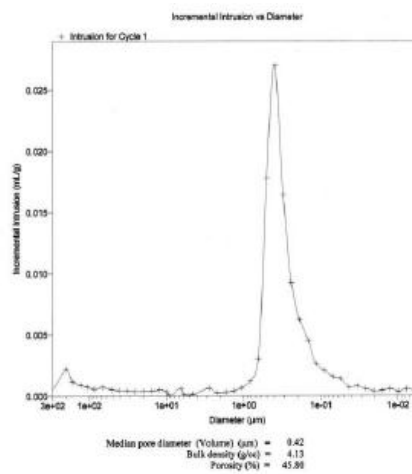
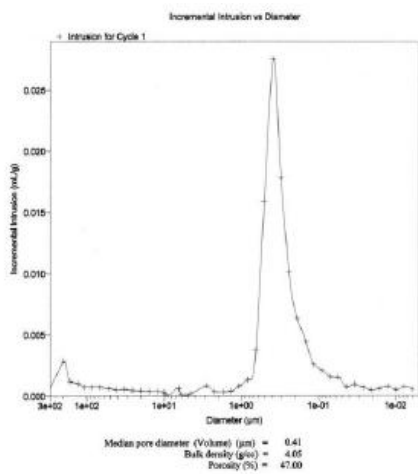


Figura 73 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 3)

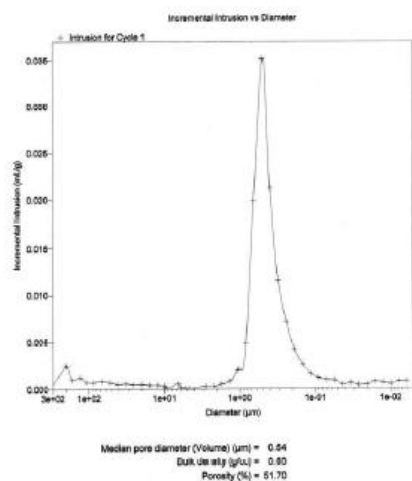
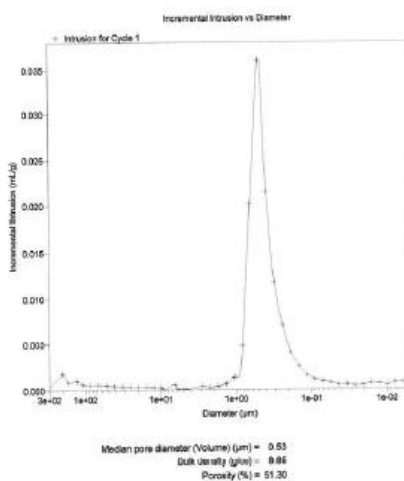


Figura 74 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 4).

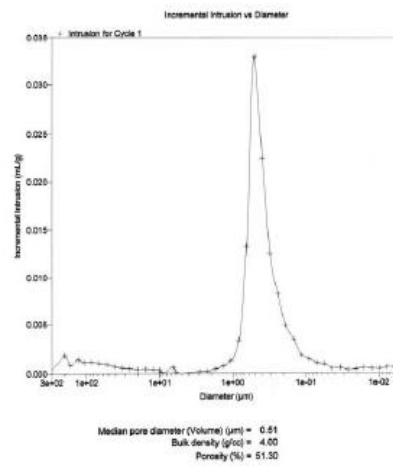
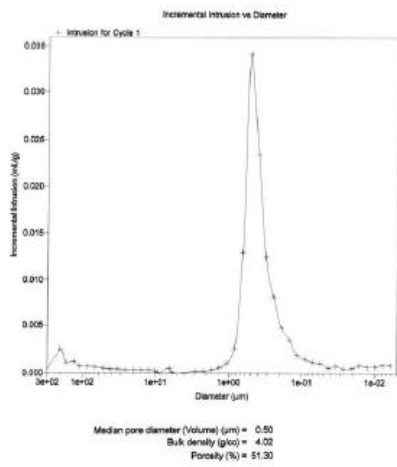


Figura 75 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 5).

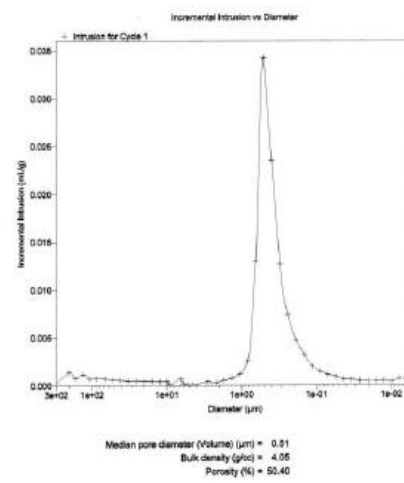
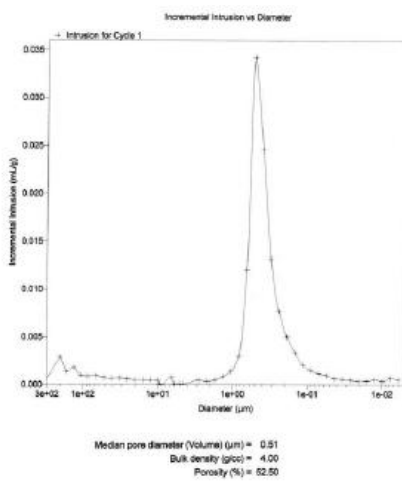


Figura 76 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 6).

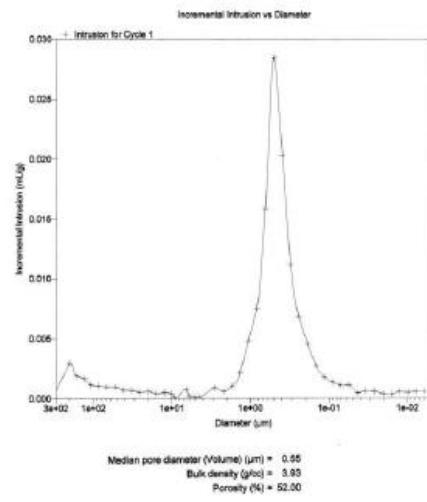
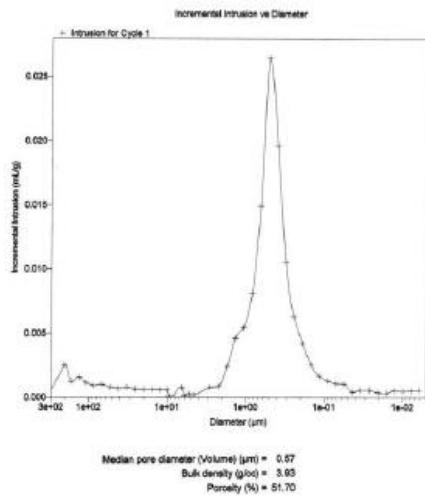


Figura 77 - Porosimetria de mercúrio das placas NF (versão 7).

Anexo D – Análise SEM

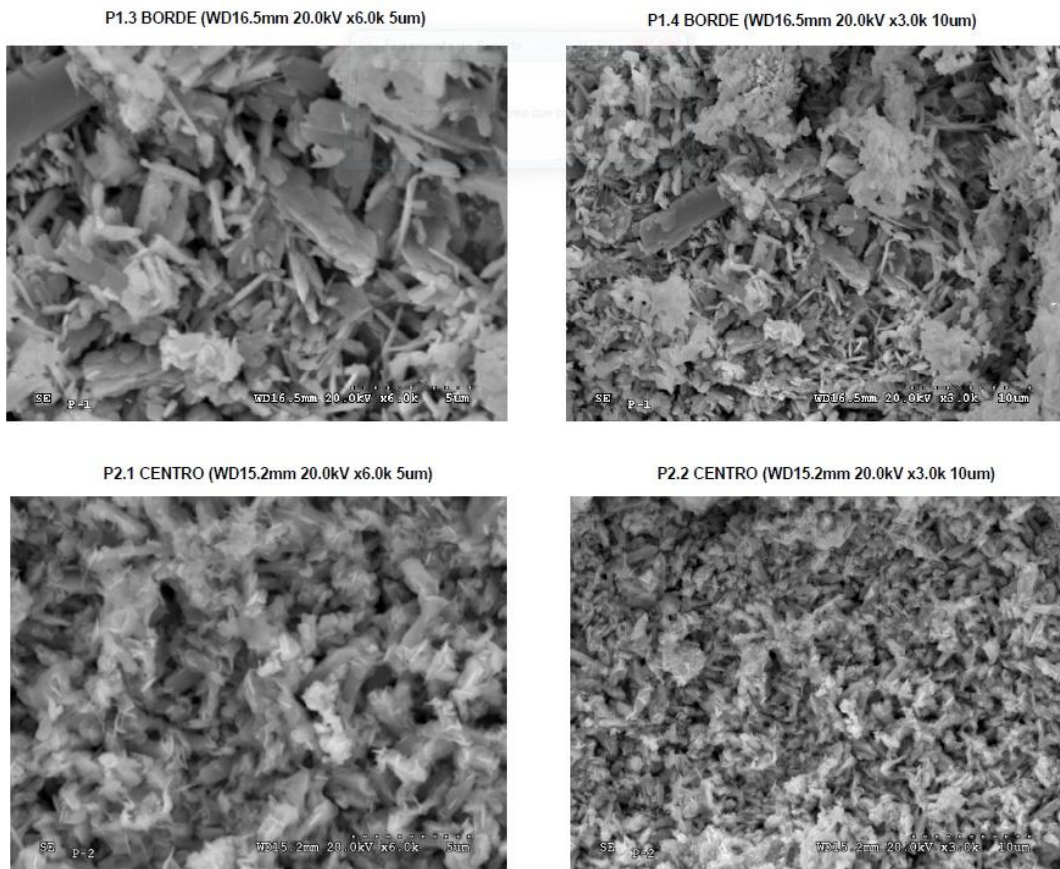


Figura 78 – Micrografias SEM da pasta sazoadada (versão 1).

Anexo E – Gráficos de regressão linear

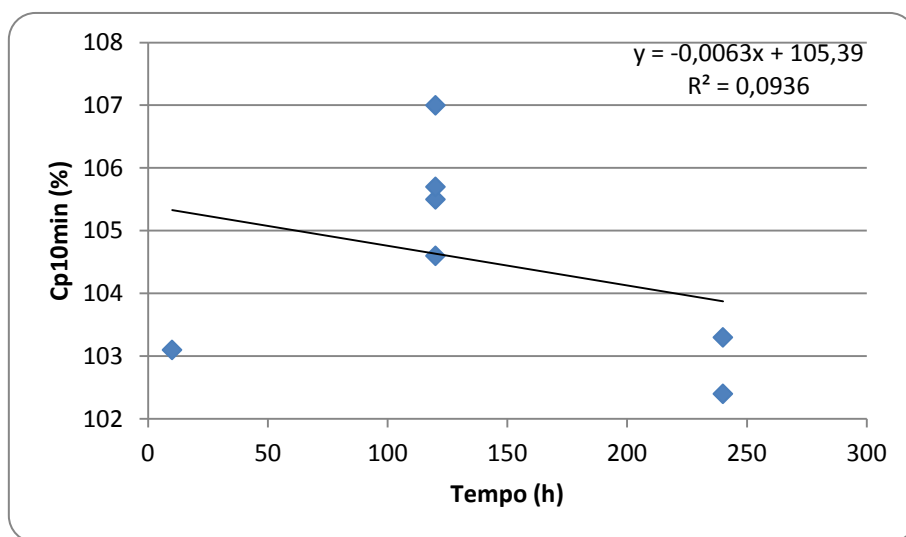


Figura 79 - Relação entre a capacidade da bateria e o tempo de permanência do pó de chumbo na tulha.

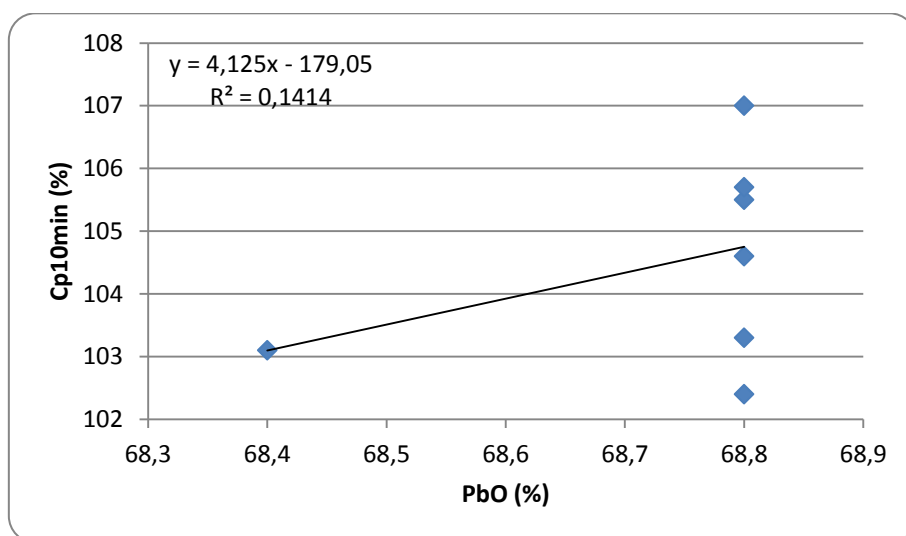


Figura 80 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de óxido de chumbo do pó de chumbo.

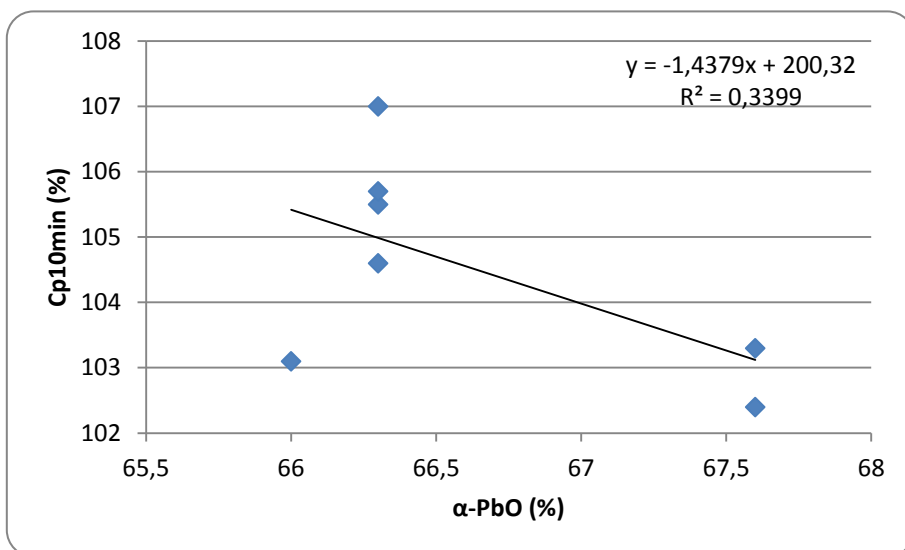


Figura 81 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de óxido de chumbo α do pó de chumbo.

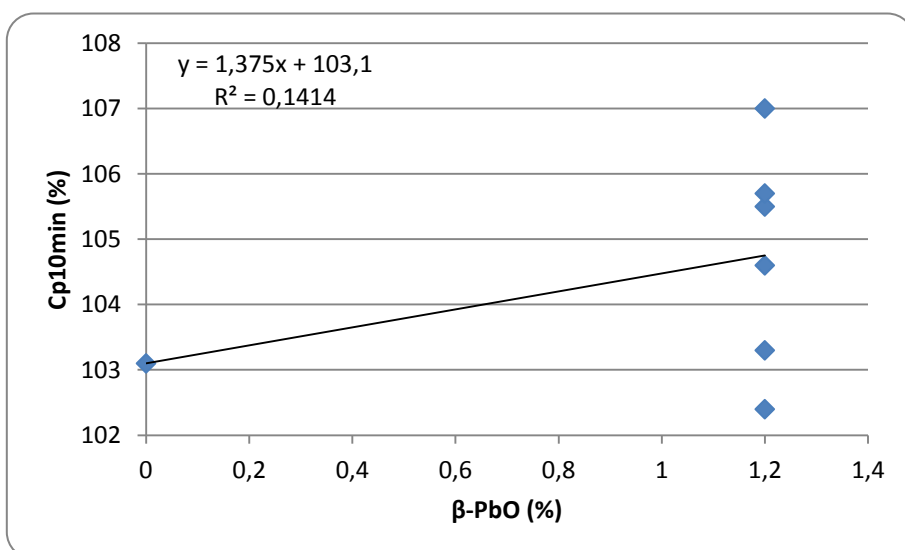


Figura 82 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de óxido de chumbo β do pó de chumbo.

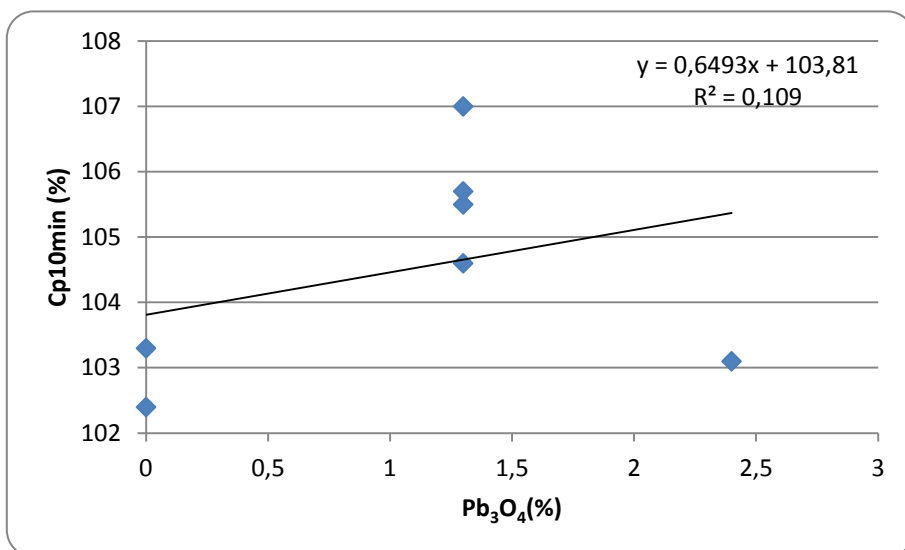


Figura 83 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de tetróxido de chumbo do pó de chumbo.

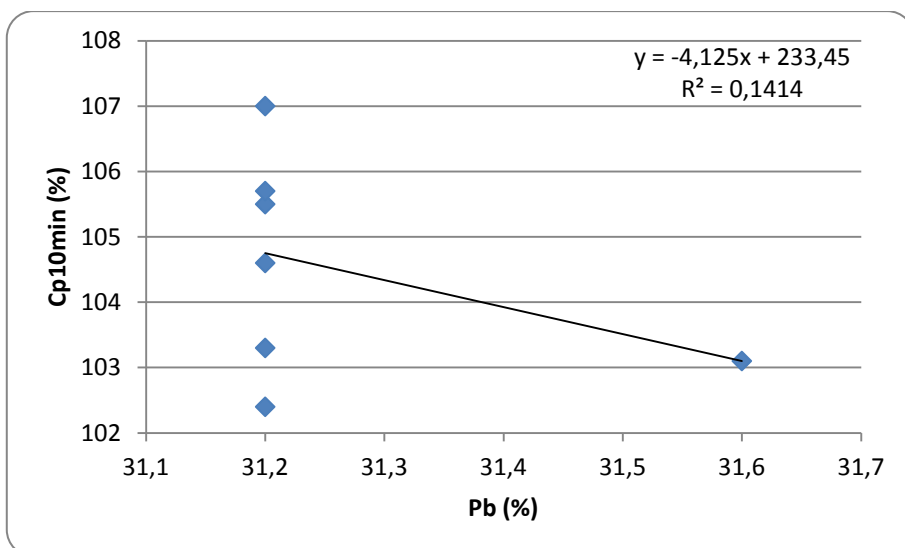


Figura 84 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de chumbo do pó de chumbo.

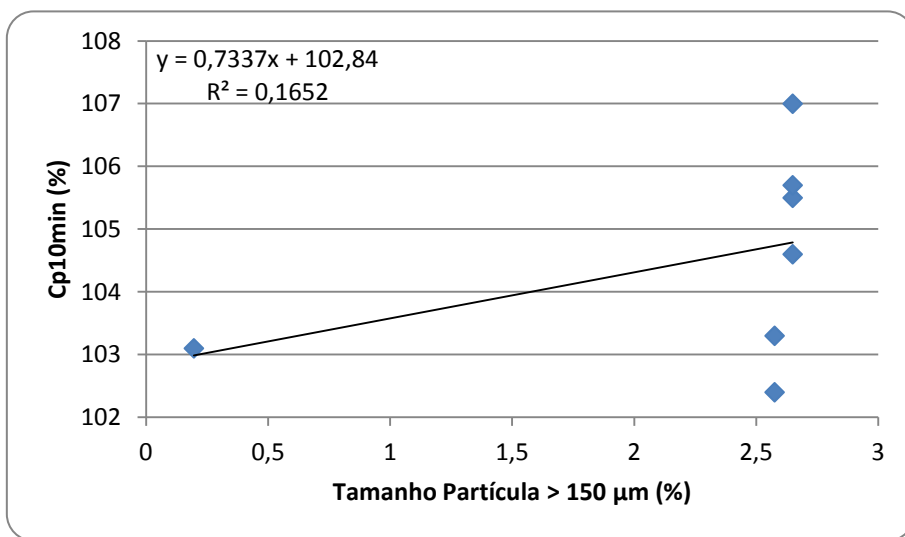


Figura 85 - Relação entre a capacidade da bateria e o tamanho das partículas superiores a 150 µm do pó de chumbo.

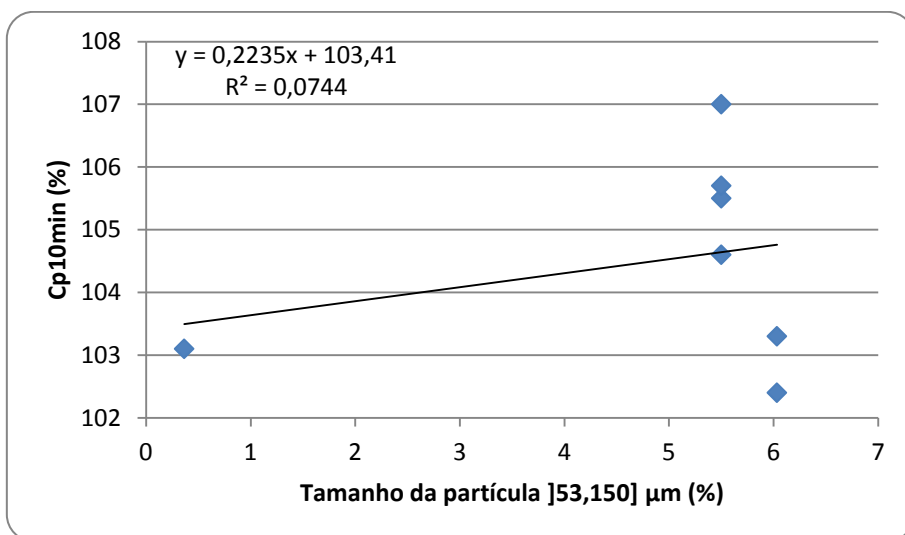


Figura 86 - Relação entre a capacidade da bateria e o tamanho das partículas iguais ou inferiores a 150 µm e superiores a 53 µm do pó de chumbo.

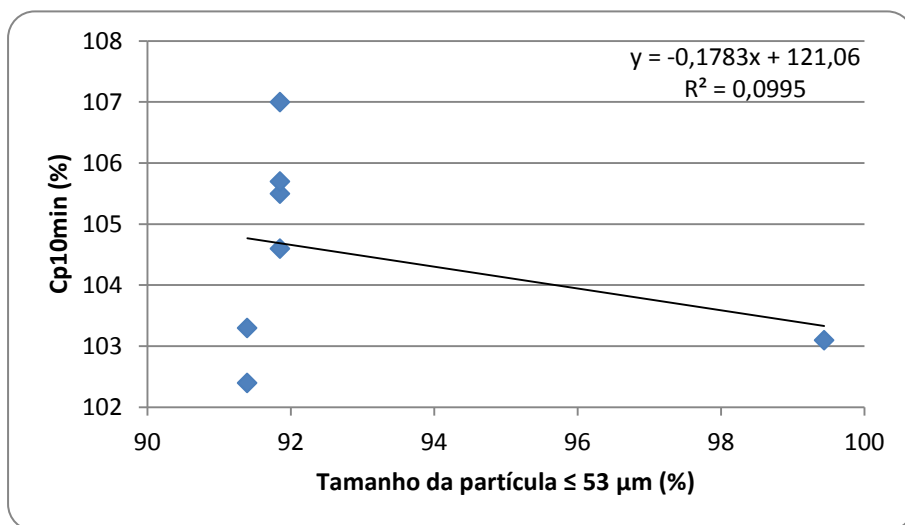


Figura 87 - Relação entre a capacidade da bateria e o tamanho das partículas iguais ou inferiores a 53 μm do pó de chumbo.

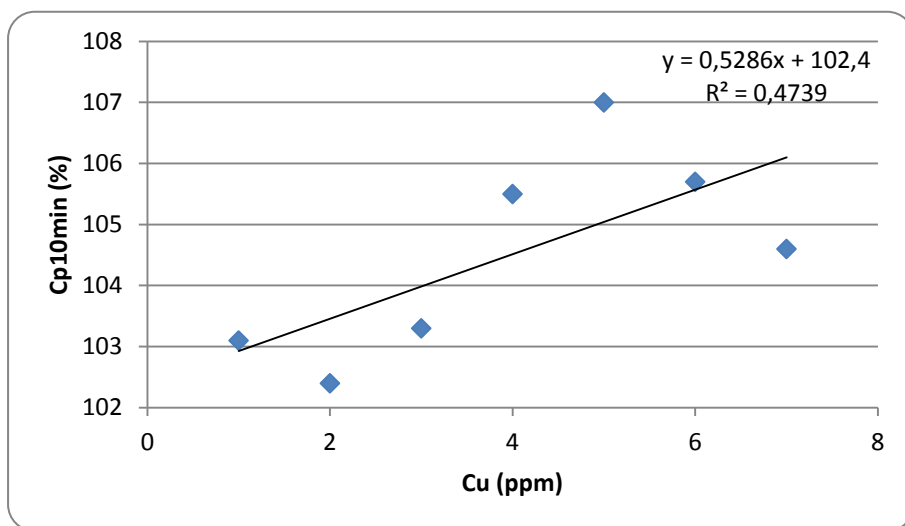


Figura 88 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de cobre do pó de chumbo.

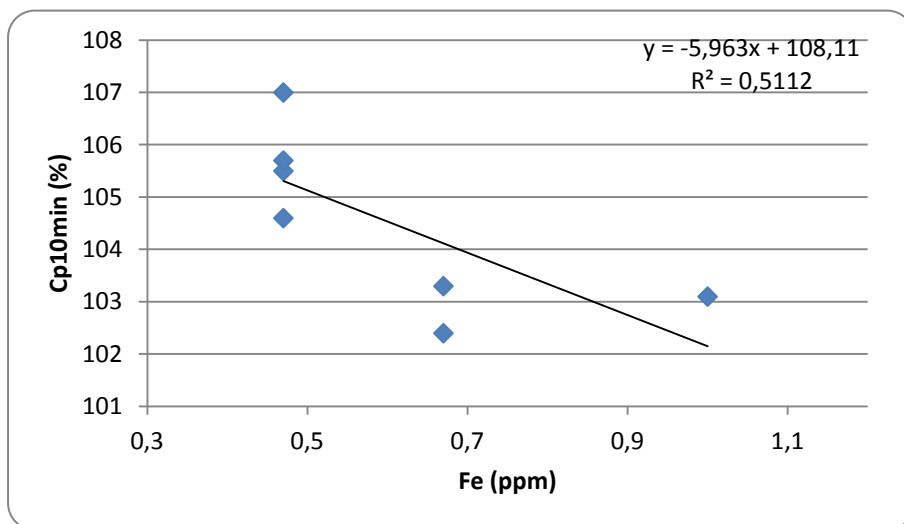


Figura 89 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de ferro do pó de chumbo.

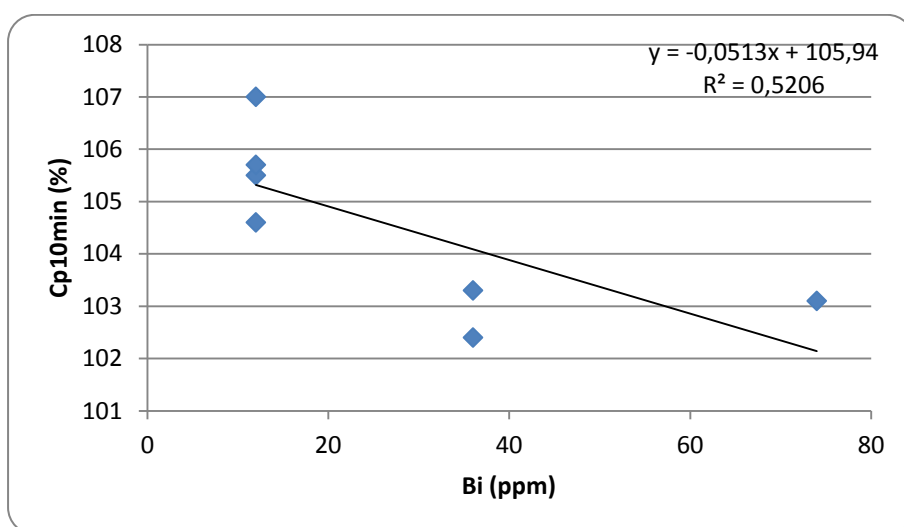


Figura 90 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de bismuto do pó de chumbo.

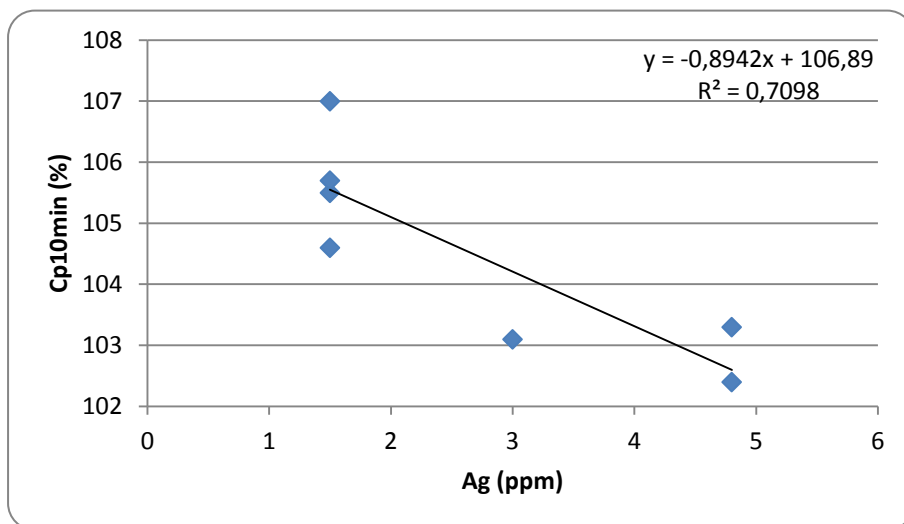


Figura 91 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de prata do pó de chumbo.

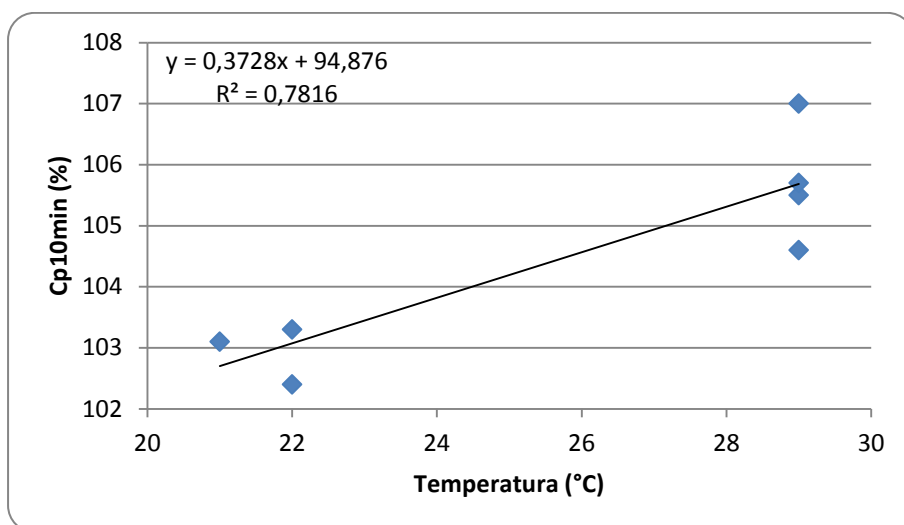


Figura 92 - Relação entre a capacidade da bateria e a temperatura do ácido sulfúrico utilizado na preparação da pasta.

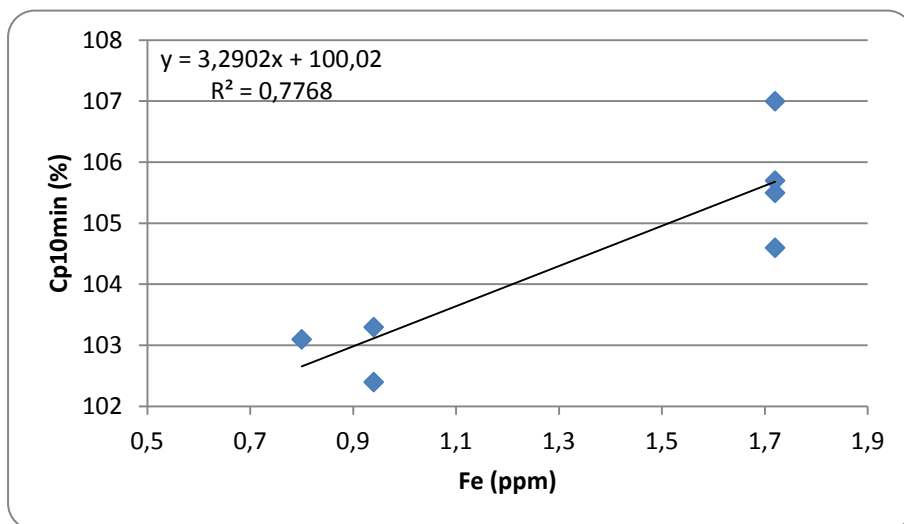


Figura 93 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de ferro do ácido sulfúrico utilizado na preparação da pasta.

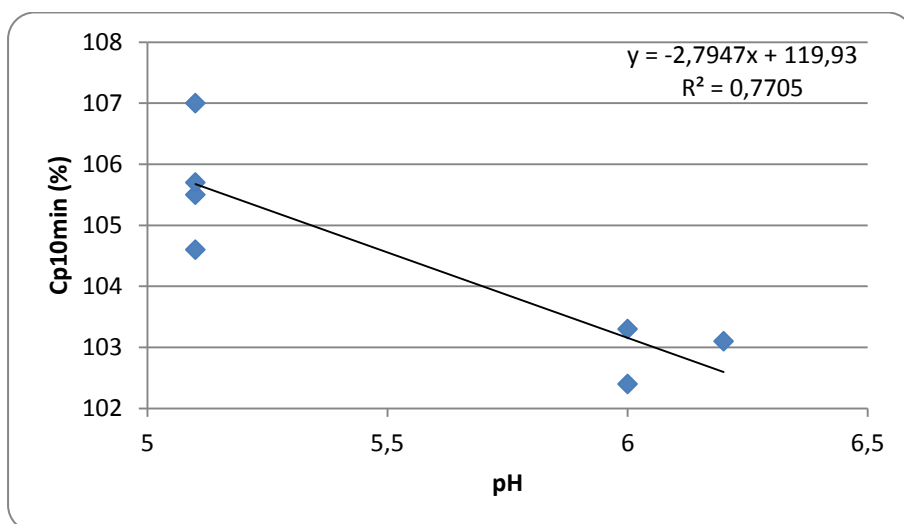


Figura 94 - Relação entre a capacidade da bateria e o pH da água desionizada utilizada na preparação da pasta.

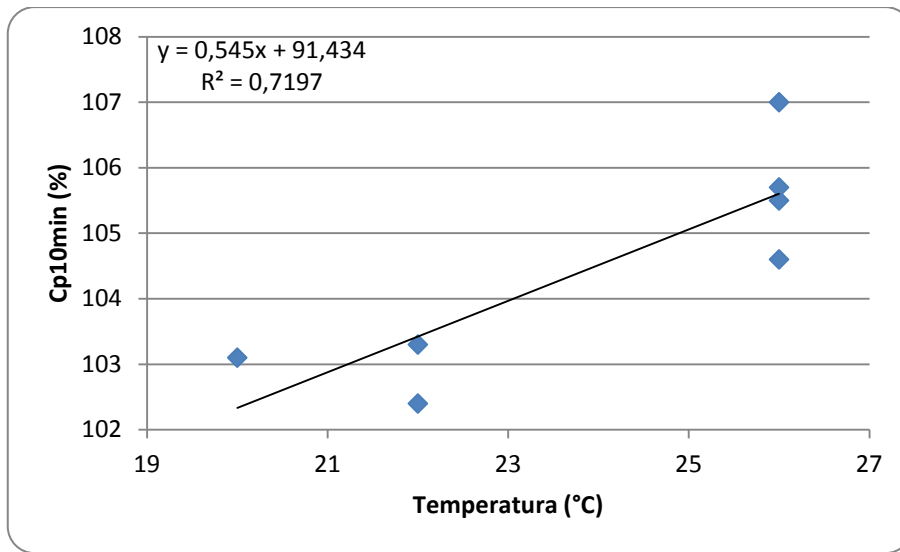


Figura 95 - Relação entre a capacidade da bateria e a temperatura da água desionizada utilizada na preparação da pasta.

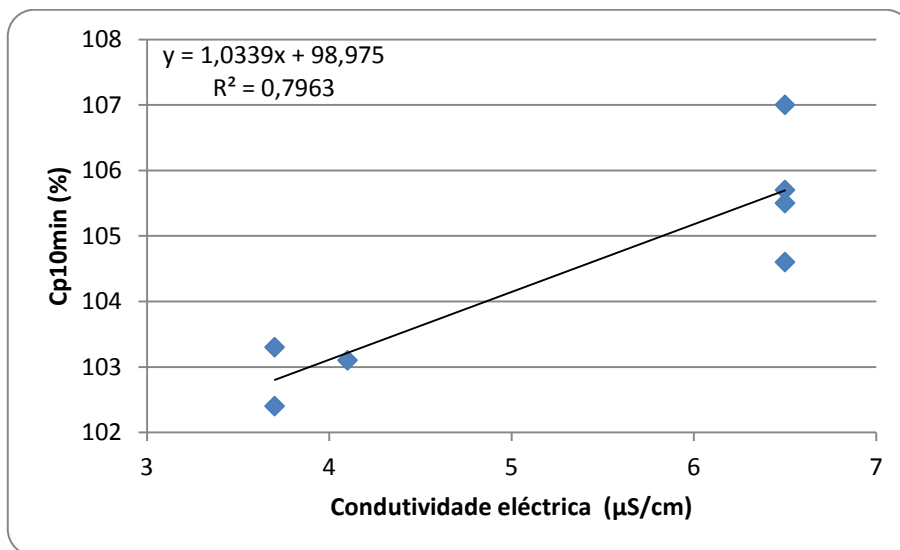


Figura 96 - Relação entre a capacidade da bateria e a condutividade eléctrica da água desionizada utilizada na preparação da pasta.

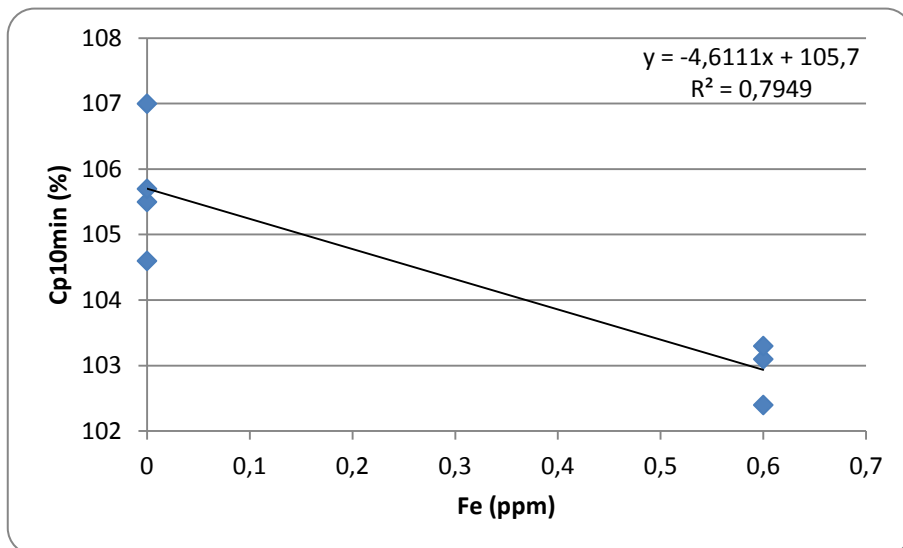


Figura 97 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de ferro da água desionizada utilizada na preparação da pasta

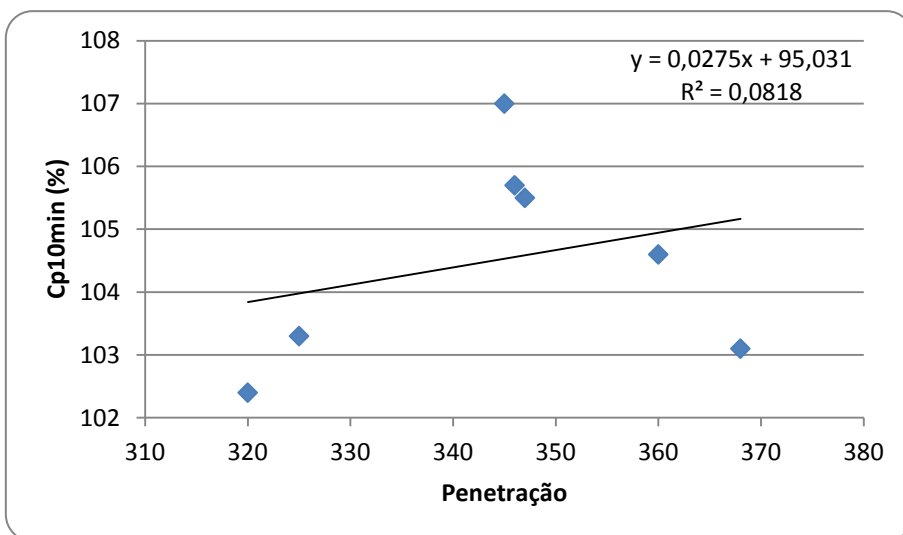


Figura 98 - Relação entre a capacidade da bateria e a penetração da pasta.

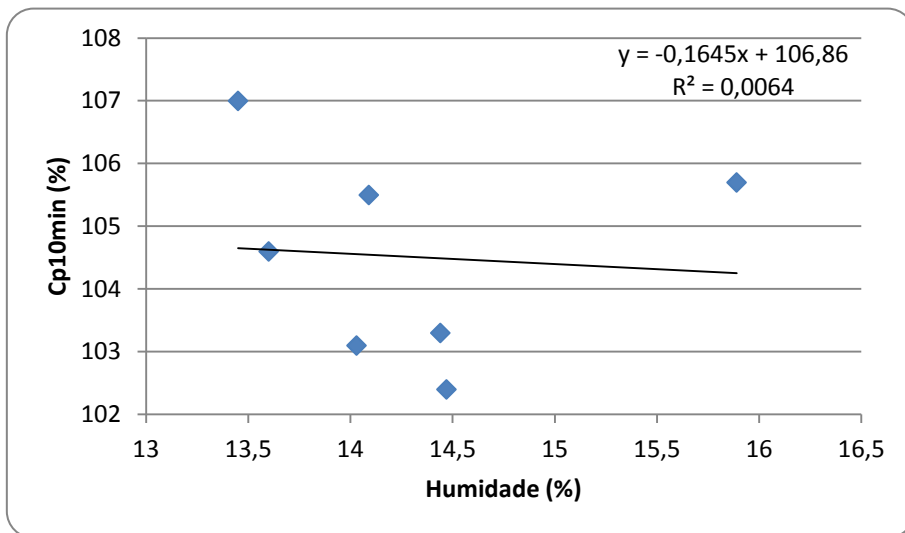


Figura 99 - Relação entre a capacidade da bateria e a humidade da pasta.

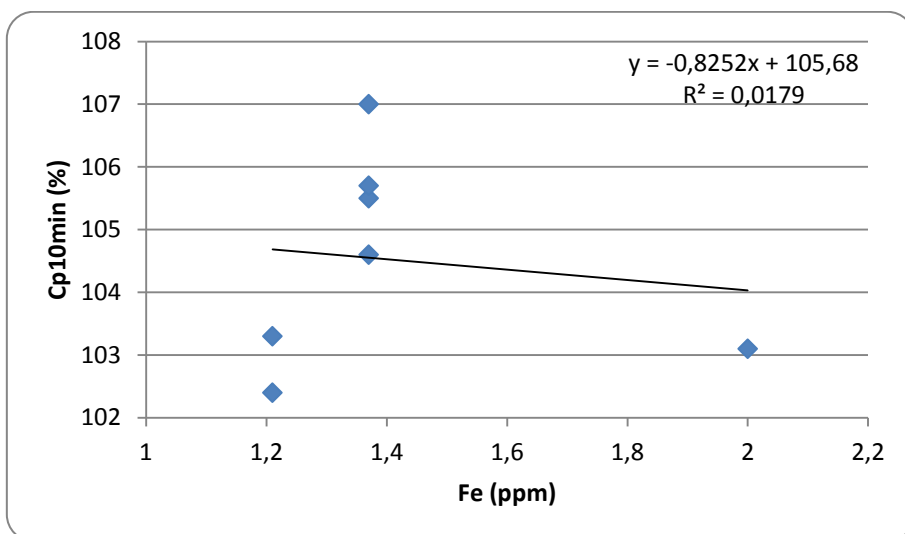


Figura 100 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de ferro da pasta.

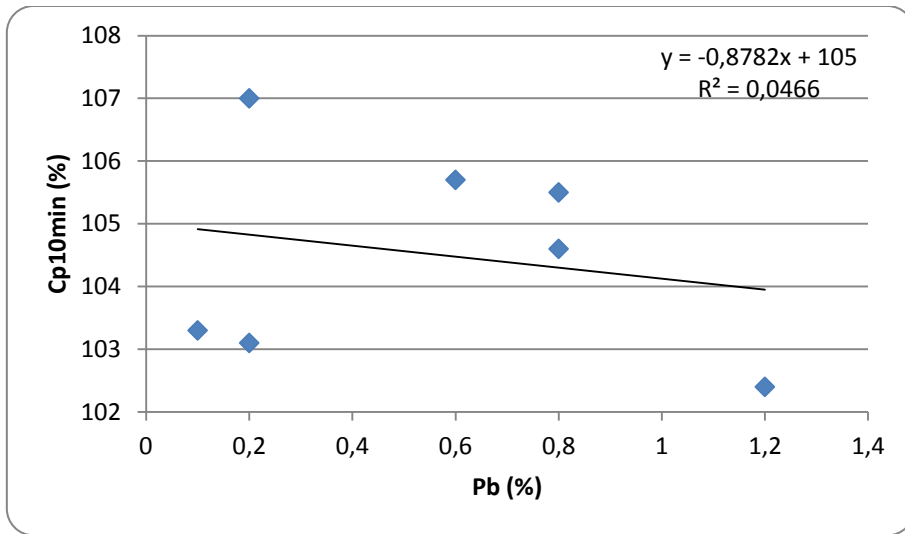


Figura 101 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de chumbo da placa após sazonalamento.

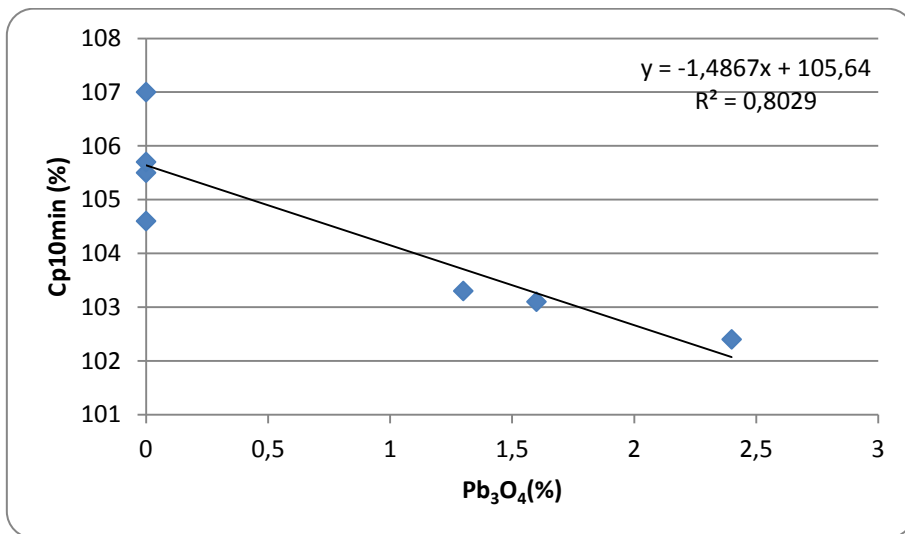


Figura 102 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de tetróxido de chumbo da placa após sazonalamento.

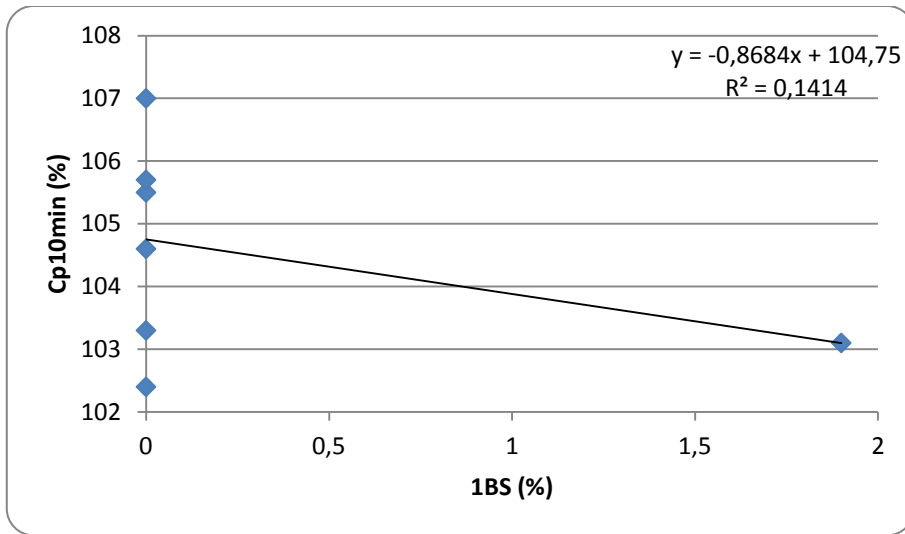


Figura 103 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de sulfato de chumbo monobásico da placa após sazonalamento.

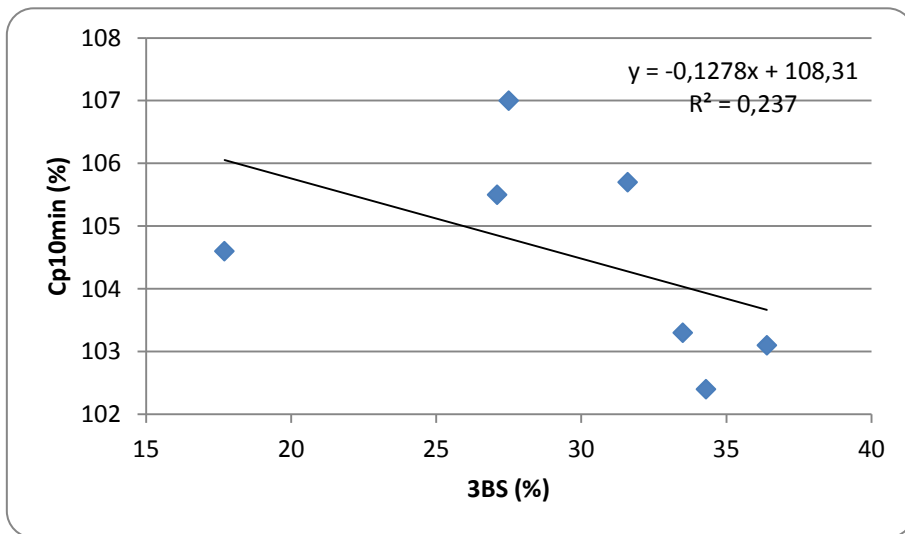


Figura 104 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de sulfato de chumbo tribásico da placa após sazonalamento.

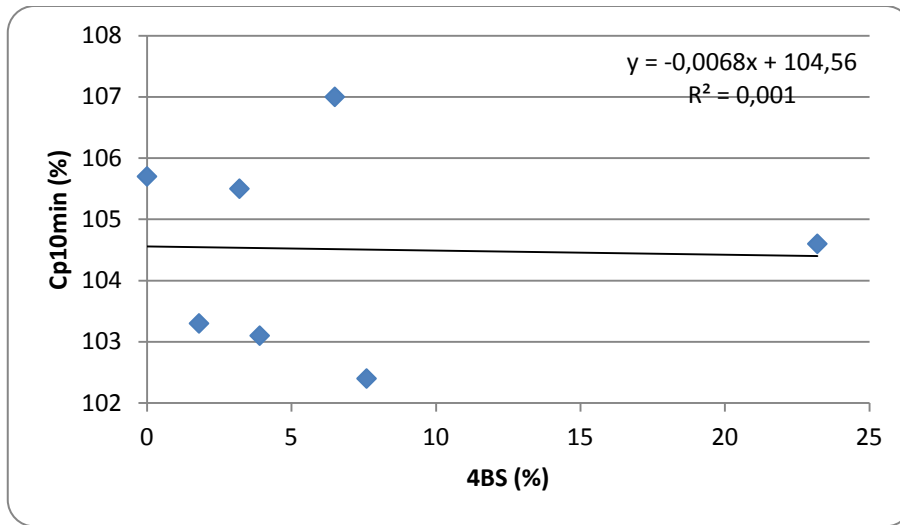


Figura 105 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de sulfato de chumbo tetrabásico da placa após sazonalidade.

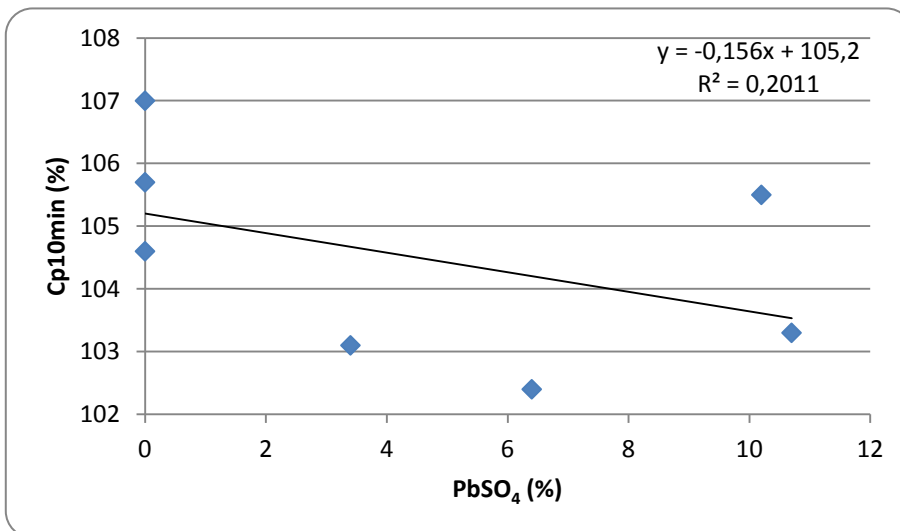


Figura 106 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de sulfatos de chumbo da placa após sazonalidade.

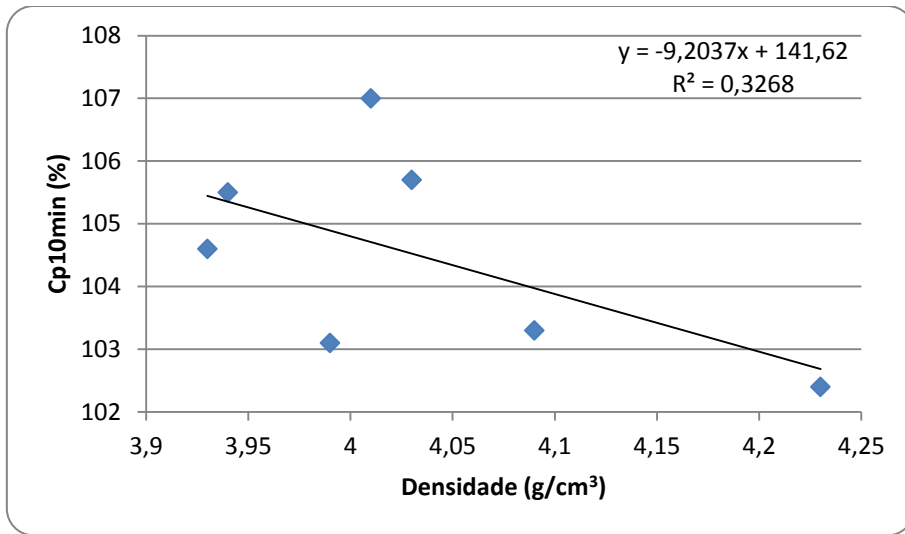


Figura 107 - Relação entre a capacidade da bateria e a densidade da placa após sazonalamento.

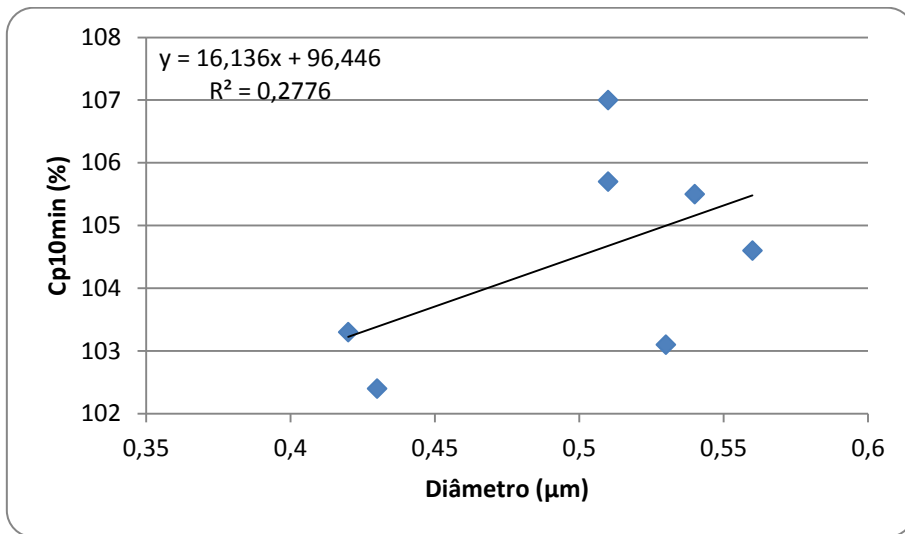


Figura 108 - Relação entre a capacidade da bateria e o diâmetro médio do poro da placa após sazonalamento.

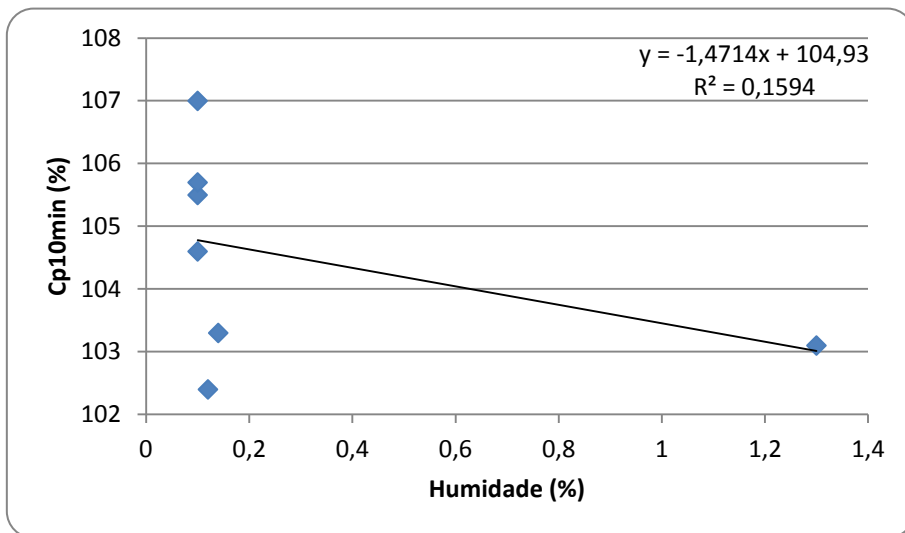


Figura 109 - Relação entre a capacidade da bateria e humidade da placa após sazonalamento.

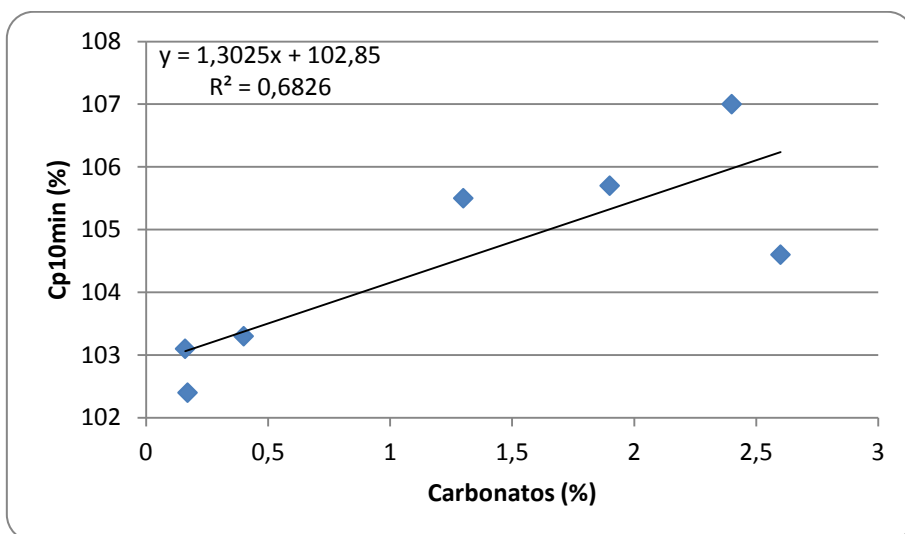


Figura 110 - Relação entre a capacidade da bateria e o teor de carbonatos da placa após sazonalamento.

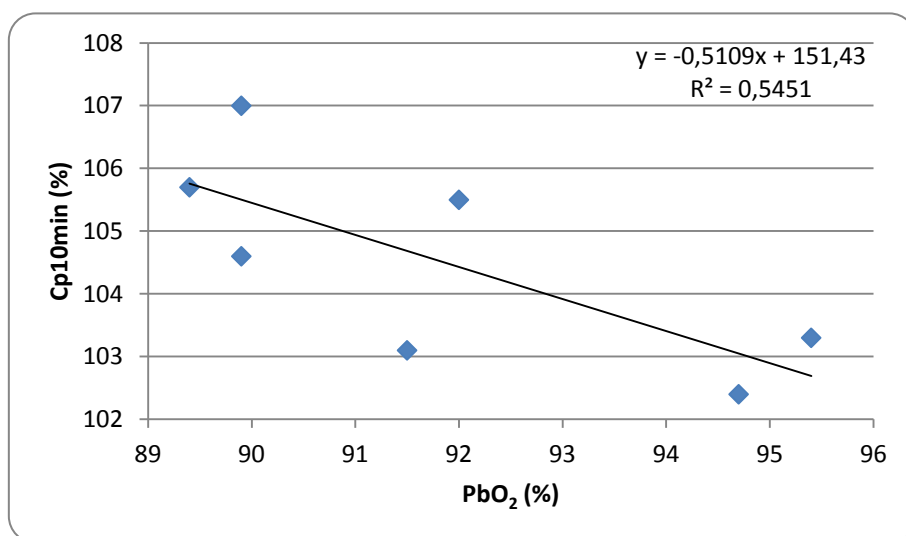


Figura 111 - Relação entre a capacidade da bateria e teor de dióxido de chumbo da placa após formação.

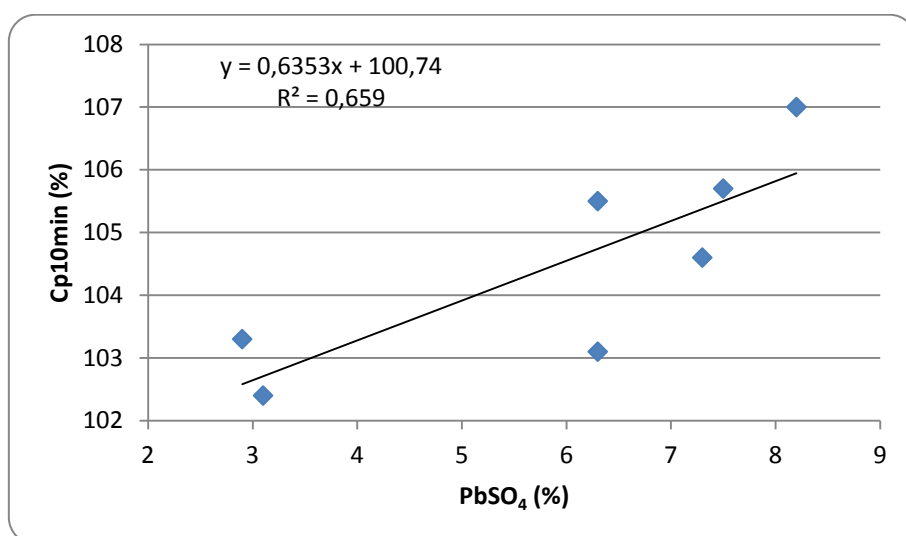


Figura 112 - Relação entre a capacidade da bateria e teor de sulfato de chumbo da placa após formação.

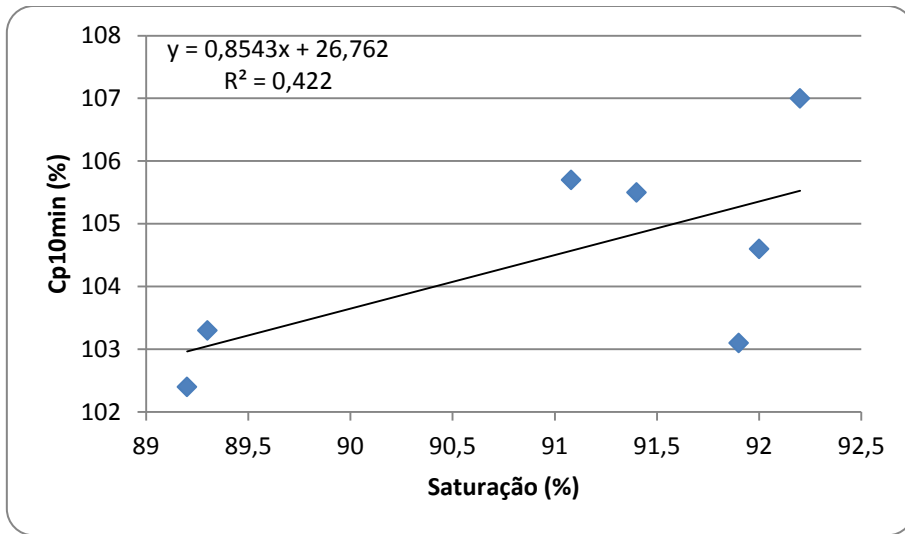


Figura 113 - Relação entre a capacidade da bateria e a saturação do electrólito no separador AGM após formação.

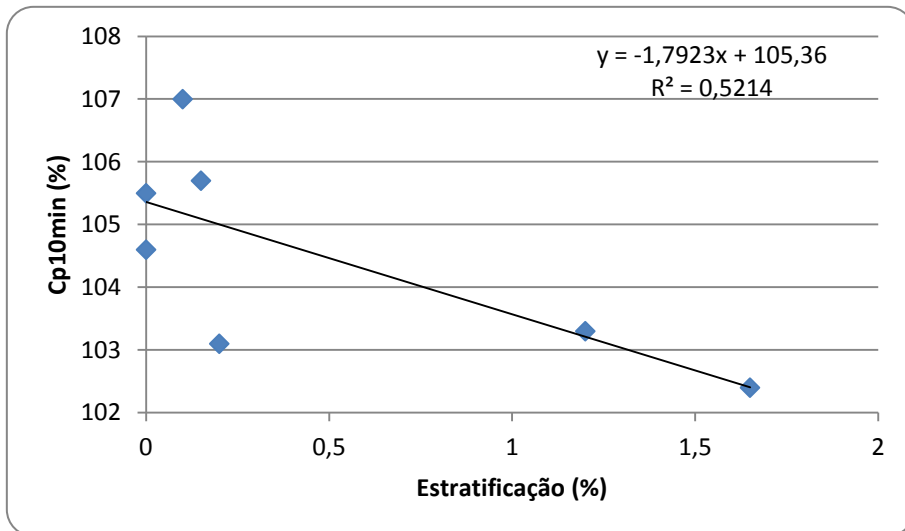


Figura 114 - Relação entre a capacidade da bateria e a estratificação do electrólito no separador AGM após formação.

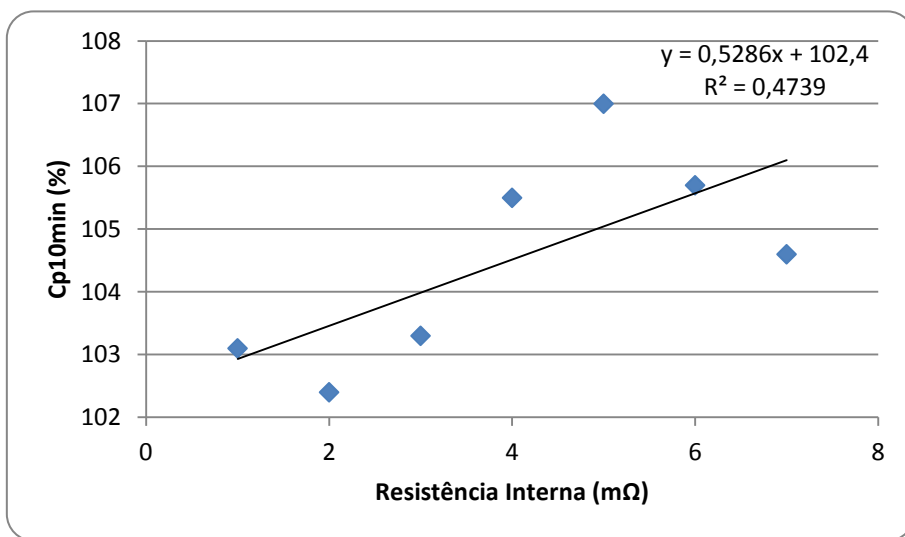


Figura 115 - Relação entre a capacidade e a resistência interna da bateria.

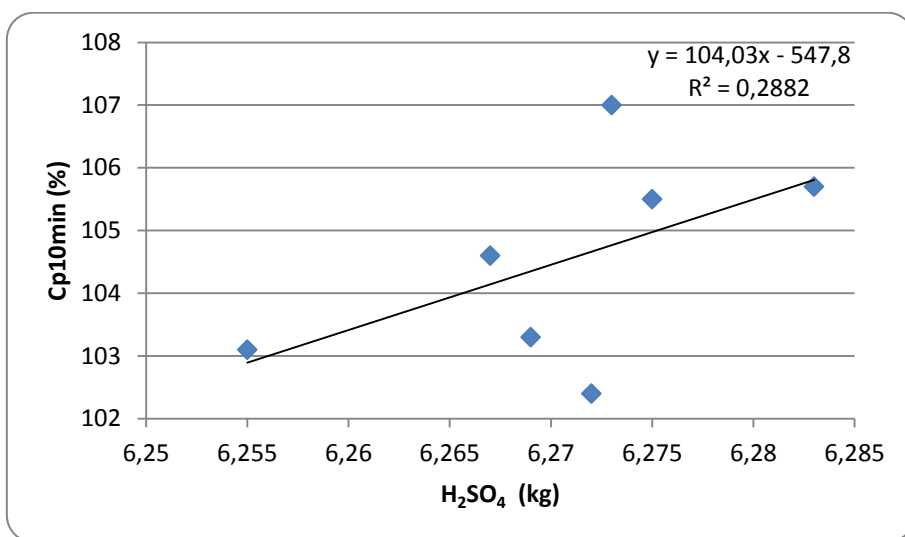


Figura 116 - Relação entre a capacidade da bateria e a quantidade de electrólito da bateria.

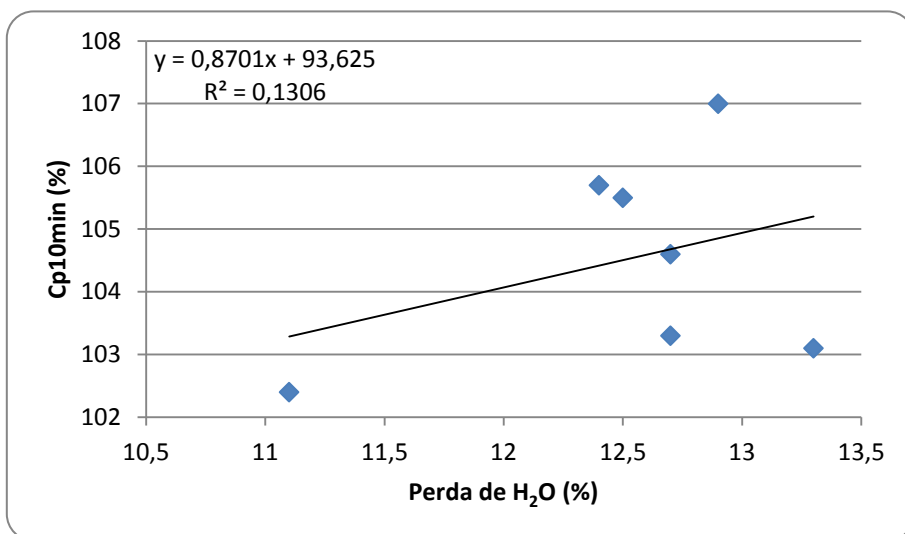


Figura 117 - Relação entre a capacidade da bateria e a perda de água da bateria após formação.

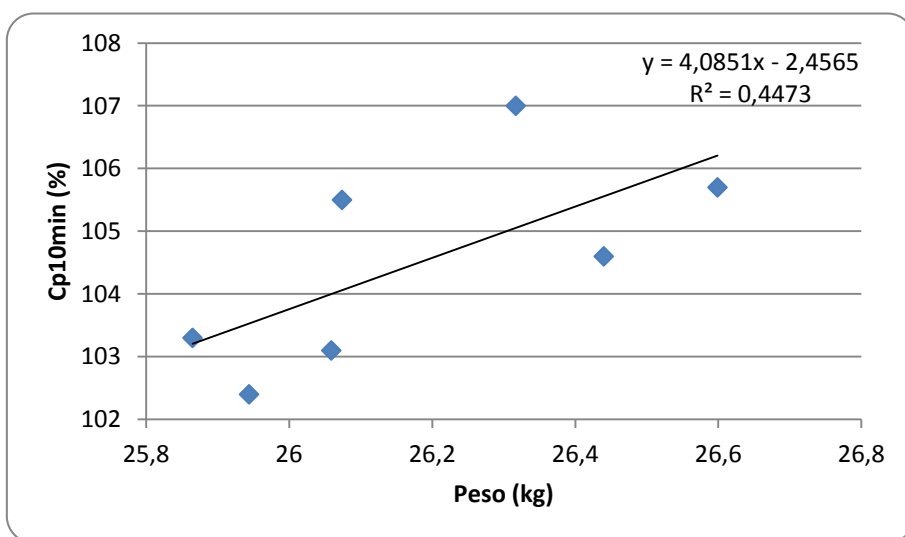


Figura 118 - Relação entre a capacidade da bateria e o peso da bateria em vazio.