



João Bernardo Loureiro Neves

Licenciatura em Ciências da
Engenharia Química e Bioquímica

**Estudo da influência de diferentes aditivos
de carbono no processo e desempenho das
baterias AGM para aplicação estacionária**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng. José Carlos Alves Barreiros, Exide Technologies LDA
Co-orientador: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Ana Isabel Nobre Martins Aguiar de Oliveira Ricardo, Professora
Catedrática do Departamento de Química da FCT-UNL

Arguente(s): Doutora Cristina Maria Grade Couto da Silva Cordas, Investigadora Doutorada do
Departamento de Química da FCT-UNL

Vogal(ais): Eng. José Carlos Alves Barreiros, Diretor EMEA do Desenvolvimento de Produto
Industrial da Exide Technologies LDA



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro 2020

João Bernardo Loureiro Neves

Estudo da influência de diferentes aditivos de carbono no processo e desempenho das baterias AGM para aplicação estacionária

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica



Orientador: Eng. José Carlos Alves Barreiros, Exide
Co-orientador: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio, FCT-UNL

Novembro 2020

Estudo da influência de diferentes aditivos de carbono no processo e desempenho das baterias AGM para aplicação estacionária

Copyright© João Bernardo Loureiro Neves, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor

Agradecimentos

A realização deste trabalho para efeitos de conclusão de curso cuja jornada prolongou-se ao longo de cinco anos só foi possível graças à colaboração e auxílio de um conjunto de pessoas.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Eng. José Barreiros que me possibilitou a realização do estágio na empresa Exide e que me forneceu as bases, a orientação e os recursos fundamentais para a integração e contacto com o tema proposto.

Agradeço ao professor Mário Eusébio pelo conhecimento, disponibilidade e sugestões propostas para que a dissertação apresentasse um encadeamento lógico e objetivo.

A todas as pessoas da empresa Exide que direta ou indiretamente contribuíram para a apresentação deste trabalho e pelo ótimo ambiente proporcionada na unidade Fabril.

Um especial agradecimento á equipa de desenvolvimento e produto da empresa pela receção e acolhimento onde fui integrado ao longo deste estágio. Á Eng. Diana Silva pela enorme simpatia, boa disposição, disponibilidade e organização das tarefas realizadas em campo. Ao senhor Raposo pela exausta experiência profissional e de vida que foi partilhando ao longo deste período. Á Eng. Teresa Rosa pelo conforto, conversas e concelhos fornecidos e ao Eng. Gonçalo Mira pelas gargalhadas proporcionadas. Guardarei no coração os momentos da pausa para o café.

Gostaria também de agradecer aos meus colegas da faculdade Bruno Silvano, José Cruz, Filipe Marques e Luis Costa que tornaram este caminho divertido e entusiasmante. Um abraço especial ao Bruno pelas sextas feiras de descontração e de desabafos.

Por último, mas não menos importante agradeço á minha família nomeadamente ao meu pai, mãe, irmã e avó pela força, motivação e crença que depositaram em mim em todas os momentos.

Resumo

O elétrodo negativo é um dos fatores limitantes das baterias VRLA. As características deste são conferidas e otimizadas através da utilização de aditivos de carbono na sua matéria ativa. Consequentemente, o desempenho de uma bateria está relacionado com o tipo de aditivo selecionado. O objetivo do presente trabalho é estudar a influência de diferentes aditivos de carbono no processo e desempenho das baterias AGM á escala industrial para serviço estacionário.

Foram caracterizadas as matérias primas através da teoria BET e determinou-se a sua afinidade com a água a partir da medição do ângulo de contacto. Os quatro carbonos em estudo apresentaram uma área superficial de 25,339 m²/g, 203,89 m²/g, 159,78 m²/g, 898,24-900,99 m²/g e um ângulo de 128,74 °, 75,93°, 111 °, 15,56 ° respetivamente.

Na fase de fabrico foram analisadas as pastas cujas densidades rondaram os 4,46-4,51 g/cm³ e a humidade os 8,28%-8,70%. O ensaio da intrusão de mercúrio demonstrou porosidades entre os 45%-47%. Na fase de carga e formação as baterias exibiram perdas de água entre os 15%-16% e tensões mais baixas para os aditivos de maior área.

A análise às baterias demonstrou um peso de 8,055kg-8,151 kg para cada elemento (2,161V-2,179V), uma saturação entre os 95,63%-97,05%, uma estratificação entre os 0,78%-1,27% e uma boa qualidade de formação das placas. As versões atingiram capacidades de 159,60 Ah, 165,38 Ah, 161,33 Ah e 165,08 Ah (por ordem crescente da área do aditivo) segundo um regime de descarga C10. O comportamento de recarga durante 168 horas segundo a IEC 60896-21 foi cerca de 1% inferior para o aditivo mais hidrofóbico.

Até á data o aditivo mais benéfico foi o de 159,78 m²/g.

Palavras-Chave: AGM; Aditivos; BET; Carbono; Desempenho; VRLA

Abstract

In VRLA batteries, the negative plate represents one of its limitations. Its characteristics are given and optimized through the use of carbon additives on its negative active material. Consequently the performance of a battery is related to the type of carbon additive selected. The main purpose of this work is to study the influence of different carbon additives on the process and on the performance of AGM batteries for stationary application on an industrial scale.

The raw materials were characterized through the BET theory and its affinity for water was measured from the sessile drop contact angle technique. The four carbons on study presented a surface area of 25,339 m²/g, 203,89 m²/g, 159,78 m²/g, 898,24-900,99 m²/g and a contact angle of 128,74 °, 75,93°, 111 °, 15,56 ° respectively.

During the process the negative pastes were analyzed, and their densities were around 4,46g/cm³-4,51g/cm³ with a humidity between 8,28%-8,70%. The mercury intrusion porosimetry technique showed porosities of 45%-47%. In the charge and formation step the batteries exhibited 15%-16% of water loss and lower voltages for the additives with higher surface area.

The battery analysis showed a weight of 8,055kg-8,151 kg for each cell (2,161V-2,179V), a saturation between 95,63%-97,05%, a stratification around 0,78%-1,27% and a good quality plate formation. The versions achieve capacities of 159,60 Ah, 165,38 Ah, 161,33 Ah e 165,08 Ah (from the higher to the lower surface area additive) for a C10 rate. The recharge behavior for 168 hours according to IEC 60896-21 was about 1% lower for the most hydrophobic additive.

So far, the additive with 159,78 m²/g display better results.

Keywords: AGM; Additive; BET; Carbon; Performance; VRLA

Índice

1. Enquadramento	- 1 -
1.1 A bateria.....	- 1 -
1.1.1 Tipos de bateria chumbo/ácido	- 1 -
1.1.2 Química/Eletroquímica da bateria.....	- 2 -
1.1.3 Aplicações das Baterias VRLA	- 4 -
1.2 Pasta positiva e Negativa	- 5 -
1.3 Eléctrodo negativo como fator limitante das baterias VRLA	- 6 -
1.4 Aditivos da pasta negativa	- 7 -
1.4.1 Tipos de aditivos de carbono	- 8 -
2. Revisão Bibliográfica	- 11 -
2.1 Mecanismos de atuação do carbono na NAM.....	- 12 -
2.1.1 Mecanismo paralelo	- 12 -
2.1.2 Restrição do crescimento dos cristais de sulfato de chumbo	- 13 -
2.1.3 Dupla camada	- 13 -
2.2 Efeitos dos aditivos de carbono na performance das baterias VRLA	- 13 -
2.2.1 Vantagens	- 14 -
2.2.2 Desvantagens	- 23 -
3. Materiais e Métodos	- 31 -
3.1 Caracterização da matéria prima.....	- 33 -
3.1.1 Ângulo de contacto	- 33 -
3.1.2 Determinação da área superficial	- 34 -
3.3 Fase de fabrico	- 34 -
3.3.1 Preparação da pasta negativa	- 34 -
3.3.2 Secagem instantânea	- 36 -
3.3.3 Sazonamento	- 36 -
3.3.4 Corte, montagem e enchimento.....	- 38 -
3.3.5 Formação e carga	- 39 -
3.4 Análise das baterias.....	- 40 -
3.4.1 Pesos e tensões.....	- 41 -
3.4.2. Saturação	- 41 -
3.4.3. Estratificação.....	- 42 -
3.4.4. Formação e aderência	- 43 -
3.4.5 Conteúdo em sulfatos	- 44 -
3.5 Testes eletroquímicos.....	- 44 -
3.5.1 Capacidade	- 44 -
3.5.2 Auto-descarga	- 45 -
3.5.3 Comportamento de recarga	- 45 -
3.5.4 Ciclos de descarga diária.....	- 46 -
4. Resultados e Discussão.....	- 47 -
4.1 Caracterização da matéria prima.....	- 47 -
4.2 Influência dos aditivos durante o processo de fabrico.....	- 52 -

4.3 Validação das baterias e análise do seu desempenho	- 63 -
5.Conclusões e trabalhos futuros	- 77 -
6.Referências Bibliográficas	- 83 -
Anexos.....	- 87 -
I	- 87 -
II	- 91 -
III.....	- 93 -
IV.....	- 99 -

Índice de Figuras

Figura 1.1- Constituição de uma bateria AGM.....	2
Figura 1.1 - Ciclo do oxigênio.....	4
Figura 1.2 - Etapas do processo de fabrico.....	6
Figura 2.1 - Ilustração do mecanismo paralelo.....	12
Figura 2.2 - Número de ciclos segundo diferentes valores de EOD para carbonos distintos.....	15
Figura 2.3 - Influência da concentração de carbono no número de ciclos.....	17
Figura 2.4 - Potência para diferentes estados de carga.....	18
Figura 2.5 - Pasta Negativa após sazonalamento e formação.....	21
Figura 2.6 - Capacidade inicial segundo um regime de descarga C1.....	22
Figura 2.7 - Corrente flutuante segundo diferentes tensões.....	25
Figura 2.8 - Perdas de peso ao longo dos ciclos.....	30
Figura 3.1 - Aditivos de carbono.....	31
Figura 3.2 - Preparação das amostras.....	33
Figura 3.3 – Goniómetro.....	34
Figura 3.4 - Saco de mistura.....	35
Figura 3.5 - Pastas com os diferentes aditivos com exceção do A.....	36
Figura 3.6 – Secagem instantânea das placas.....	36
Figura 3.7 - Placas após sazonalamento.....	37
Figura 3.8 - Centro das placas onde foram retiradas as amostras.....	38
Figura 3.9 - Bateria após enchimento.....	39
Figura 3.10 - Baterias nas mesas de carga e formação.....	39
Figura 3.11 - Estratégia de corte.....	40
Figura 3.12 - Interior das baterias.....	41
Figura 3.13 - Divisão do separador.....	42
Figura 3.14- Índícios de má formação das placas positivas(esquerda) e negativas(direita).....	43
Figura 3.15 - Armadura e filetes.....	43
Figura 4.1 - Médias globais de cada reprodução do aditivo A em função do tempo.....	47
Figura 4.2 - Médias globais de cada reprodução do aditivo B em função do tempo.....	48
Figura 4.3- Médias globais de cada reprodução do aditivo C em função do tempo.....	48
Figura 4.4 - Médias globais de cada reprodução do aditivo D em função do tempo.....	49
Figura 4.5 - Afinidade dos aditivos com a água.....	50
Figura 4.6 - Densidades das pastas negativas.....	53
Figura 4.7 - Penetração das pastas negativas.....	53
Figura 4.8 - Temperatura do forno de secagem.....	54
Figura 4.9 - Humidade das pastas.....	54
Figura 4.10 - Perfil de sazonalamento da versão C.....	55
Figura 4.11 - Perfil de sazonalamento das versões A, B e D.....	56
Figura 4.12 - Curvas de intrusão.....	57

Figura 4.13 - Distribuição dos poros da versão A.....	57
Figura 4.14 - Distribuição dos poros da versão B.....	58
Figura 4.15- Distribuição dos poros da versão C.....	58
Figura 4.16 - Distribuição dos poros da versão D.....	59
Figura 4.17 – Diferencial linear de intrusão em função do diâmetro.....	60
Figura 4.18 - Perfil de carga e formação.....	62
Figura 4.19 - Perda de água na etapa de formação e carga.....	63
Figura 4.20 - Massa das placas de cada versão	64
Figura 4.21 – Nível de saturação de cada versão.....	66
Figura 4.22 - Densidade do eletrólito ao longo do separador.....	67
Figura 4.23 - Placas formadas.....	68
Figura 4.24 - Conteúdo em sulfatos de cada versão.....	68
Figura 4.25- Aderência das placas.....	69
Figura 4.26 - Capacidade inicial segundo os regimes C1, C3,C5 e C8.....	69
Figura 4.27- Capacidades segundo os regimes C1, C3, C5,C8 e C10.....	70
Figura 4.28 - Queda da tensão em circuito aberto.....	71
Figura 4.29 - Ciclos de descarga diários.....	74
Figura II.1 - Curvas de intrusão incrementada.....	91
Figura II.2 - Curvas diferencias logarítmicas de intrusão.....	91
Figura II.3 - Área cumulativa em função do diâmetro dos poros.....	92
Figura III.1 – Perfis de temperatura na etapa de formação e carga.....	93

Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Características dos diferentes tipos de negro de fumo [14].....	9
Tabela 2.1 - Características dos aditivos estudados na ciclagem.....	16
Tabela 2.2 - Características dos carbonos no estudo da concentração.....	16
Tabela 2.3- Aditivos utilizados no estudo da aceitação de carga.....	18
Tabela 2.4 - Aditivos utilizados pelos estudos de E.L.Nethaji <i>et al.</i> [24] e D.G.Enos <i>et al.</i> [30]	19
Tabela 2.5 - Corrente alcançada durante dois períodos distintos.....	19
Tabela 2.6 - Influência dos carbonos na capacidade inicial.....	23
Tabela 2.7 - Variação da corrente flutuante para uma tensão de 2,45V.....	24
Tabela 2.8 - Variação da corrente flutuante para uma tensão de 2,25V.....	24
Tabela 2.9 - Perda de capacidade resultante da auto descarga.....	26
Tabela 2.10 - Queda de tensão diária.....	26
Tabela 2.11 - Características das misturas no estudo da evolução de hidrogénio [35].....	28
Tabela 2.12 - Sobre potencial das misturas.....	28
Tabela 2.13 - Características dos aditivos utilizados por J.Settelein <i>et al.</i> [33].....	29
Tabela 2.14 - Média da corrente normalizada de cada aditivo.....	29
Tabela 2.15 - Concentrações de carbono de cada amostra.....	30
Tabela 3.1 - Composição dos aditivos em estudo.....	31
Tabela 3.2 - Formulação da pasta negativa.....	32
Tabela 3.3 - Fator de correção da densidade.....	42
Tabela 3.4 - Regimes de descarga.....	44
Tabela 3.5 - Fator de correção da temperatura para cada regime.....	45
Tabela 4.1 – Comparação das médias globais com e sem outliers de cada reprodução.....	49
Tabela 4.2 - Parâmetros para a determinação da área superficial.....	51
Tabela 3.3 - Resultados da área superficial.....	52
Tabela 4.4 - Resultados da porosidade por intrusão de mercúrio.....	59
Tabela 4.5 - Área total dos poros de cada versão.....	60
Tabela 4.6 - Peso dos elementos de cada versão.....	64
Tabela 4.7 - Tensão por elemento.....	65
Tabela 4.8 - Quantidade de água adicionada/excesso.....	65
Tabela 4.9 - Desvios padrões relativos ao nível de saturação.....	66
Tabela 4.10 - % de estratificação de cada versão.....	67
Tabela 4.11 - Parâmetros do teste de comportamento de recarga.....	72
Tabela 4.12 - Fatores de recarga segundo o teste da carga flutuante.....	72
Tabela 4.13 - Parâmetros e fatores de recarga segundo o teste da capacidade inicial	73
Tabela I.1 - Dados relativos de cada reprodução realizada para o aditivo A.....	87
Tabela I.2 - Dados relativos de cada reprodução realizada para o aditivo B.....	88
Tabela I.3 - Dados relativos de cada reprodução realizada para o aditivo C.....	88
Tabela I.4 - Dados relativos de cada reprodução realizada para o aditivo D.....	89

Tabela III.1 - Pesos das baterias da versão A.....	94
Tabela III.2 - Pesos das baterias da versão B.....	95
Tabela III.3 - Pesos das baterias da versão C.....	96
Tabela III.4 - Pesos das baterias da versão D.....	97
Tabela IV.1 – Conversões das densidades do eletrólito.....	99

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

AGM – *Absorbed glass mat*

BESS- *Battery energy storage system*

BET – Brunauer–Emmett–Teller

C – Carbono

CA- Carvão ativado

EOD – *End Of discharge*

G- Grafite

NAM – *Negative active material*

NF- Negro de fumo

NFA- Negro de fumo de acetileno

PAM – *Positive active material*

RAPS - *Remote Area Power Suply*

UPS- *uninterruptible power supplies*

VRLA – *Valve regulated lead acid*

A_s – Área superficial BET(m^2/g)

V – Volume de azoto adsorvido (cm^3/g PTN)

N_{av} – Número de Avogadro(g/mol)

A_x – Área da secção reta de uma molécula de azoto(Å)

v_m – Volume ocupado por um gás a condições PTN(m^3)

p/p_0 – Pressão relativa

Q_{H_2O} – Quantidade de água perdida(g)

M_e – Massa da bateria cheia(kg)

M_v – Massa da bateria vazia(kg)

M_c – Massa da bateria depois da carga(kg)

$Q_{H_2SO_4}$ – Quantidade de eletrólito enchido(kg)

V_a - Volume de água adicionado(ml)

V_v - Volume total vazio da bateria(ml)

V_e - Volume de água em excesso(ml)

ρ_b – Densidade do eletrólito na parte de baixo do separador(g/cm³)

ρ_t - Densidade do eletrólito na parte do topo do separador(g/cm³)

T – Temperatura de medição(°C)

T_{ref} – Temperatura de referência(°C)

ρ_m – Densidade do eletrólito á temperatura de medição(g/cm³)

ρ_r – Densidade do eletrólito á temperatura de referência(g/cm³)

γ – Fator de correção de temperatura das capacidades

f_c – Fator de correção da densidade (g/cm³ por k)

C_{ref} – Capacidade á temperatura de referência (Ah)

C – Capacidade á temperatura de medição (Ah)

I_n – Intensidade da corrente correspondente ao regime(A)

t_d – Tempo de descarga(h)

F_{72h} - Fator de recarga durante 72 horas

F_{168h} - Fator de recarga durante 168 horas

C_f – Capacidade de carga flutuante(Ah)

C_{r168h} – Fator de recarga durante 168 horas considerando a capacidade inicial (%)

C_{r24h} - Fator de recarga durante 24horas considerando a capacidade inicial(%)

C_{24h} – Capacidade após 24 horas para o regime C10(Ah)

C_{168h} – Capacidade após 168 horas para o regime C10(Ah)

C_i – Capacidade inicial para o regime C10(Ah)

C_{c10} - Capacidade segundo o regime C10(Ah)

$C_{c15/5}$ - Capacidade durante 5 horas com uma intensidade de 15 A(Ah)

1. Enquadramento

O universo das baterias chumbo/ácido é muito vasto e as aplicações deste sistema de armazenamento/fornecimento de energia diversificado. Atualmente, com o melhoramento e desenvolvimento das tecnologias as baterias tiveram-se de adaptar como necessidade de resposta às especificações exigidas por esse surgimento. Assim, a aposta e utilização de diferentes carbonos como aditivos da pasta do eléctrodo negativo tem vindo a ser uma solução para otimizar e melhorar o desempenho das baterias.

O carbono, ao alterar as características da matéria ativa, permite melhorar as propriedades do eléctrodo negativo contornando assim o facto de este representar um dos fatores limitantes das baterias.

1.1 A bateria

O conceito de bateria incide num conjunto de células envolvendo um processo eletroquímico. Cada célula corresponde a uma unidade da bateria e é constituída essencialmente por dois eléctrodos e por um eletrólito. Nas baterias chumbo/ácido o ácido corresponde ao eletrólito e o chumbo aos eléctrodos. As células/baterias consoante o fenómeno de conversão de energia que possuem podem ser designadas segundo diferentes definições:

Células/baterias primárias – Convertem a energia química em energia elétrica e não são recarregáveis;

Células/baterias secundárias ou de armazenamento- Convertem a energia química em energia elétrica através de reações reversíveis pelo que podem ser carregadas quando aplicada uma corrente elétrica. Deste modo, durante o processo de descarga ocorre a transformação em cima mencionada e durante o processo de carga a energia elétrica é convertida e armazenada em energia química.

1.1.1 Tipos de bateria chumbo/ácido

Para além do fenómeno de conversão atribuído às baterias chumbo/ácido estas podem ainda ser classificadas em dois tipos: as de ácido livre (*flooded batteries*) e as VRLA (*Valve-regulated-lead-acid*). A principal distinção entre os dois tipos reside na forma/disposição/estado em que o eletrólito se encontra.

Tal como o próprio nome sugere, as baterias de ácido livre caracterizam-se por apresentarem o seu eletrólito no estado líquido. A estrutura da bateria juntamente com o facto de o eletrólito não se encontrar imobilizado provoca algumas limitações. Este tipo de baterias deverá permanecer sempre até um certo nível de inclinação sem que seja sujeita a muitas perturbações para que o eletrólito se situe no mesmo sítio e esteja bem distribuído. Danos físicos poderão provocar a libertação e perda do eletrólito representando assim um perigo significativo tanto para o ambiente como para o ser humano. Para além destas limitações, as baterias de ácido livre são caracterizadas por necessitarem de uma manutenção e controlo frequente uma vez que a estratificação do eletrólito e a perda de água constituem os principais problemas deste tipo. O fenómeno de estratificação é caracterizado pela má

distribuição do eletrólito impedindo uma utilização uniforme do material ativo[1]. Contudo, as baterias de ácido livre normalmente apresentam tempos de vida maiores quando comparadas com o outro tipo e não são tão suscetíveis a problemas de sobreaquecimento.

A necessidade de suprimir a manutenção frequente das baterias de ácido livre impulsionou o aparecimento das baterias VRLA. Neste tipo de baterias a presença de válvulas permite regular o seu interior e o eletrólito está imobilizado. A acomodação do mesmo irá diferenciar as baterias VRLA em baterias AGM (*absorbent glass mat*) e baterias de Gel. No primeiro caso o ácido é absorvido num separador de fibras de vidro enquanto que no segundo caso o eletrólito está sob a forma de um gel constituído a partir de partículas porosas de sílica. Para além do material utilizado para fixar o eletrólito estas duas vertentes das VRLA apresentam outras diferenças. Por norma as baterias de gel são utilizadas com o objetivo de atingir longos períodos de vida e as AGM(figura 1.1) são utilizadas para aplicações que requeiram alta potência [2].

Em suma as baterias VRLA são mais fáceis de transportar, podem operar segundo qualquer orientação não sendo o derrame/perda do eletrólito uma preocupação. Em contrapartida os controlos da temperatura são mais rigorosos e a operação de carga mais restrita.

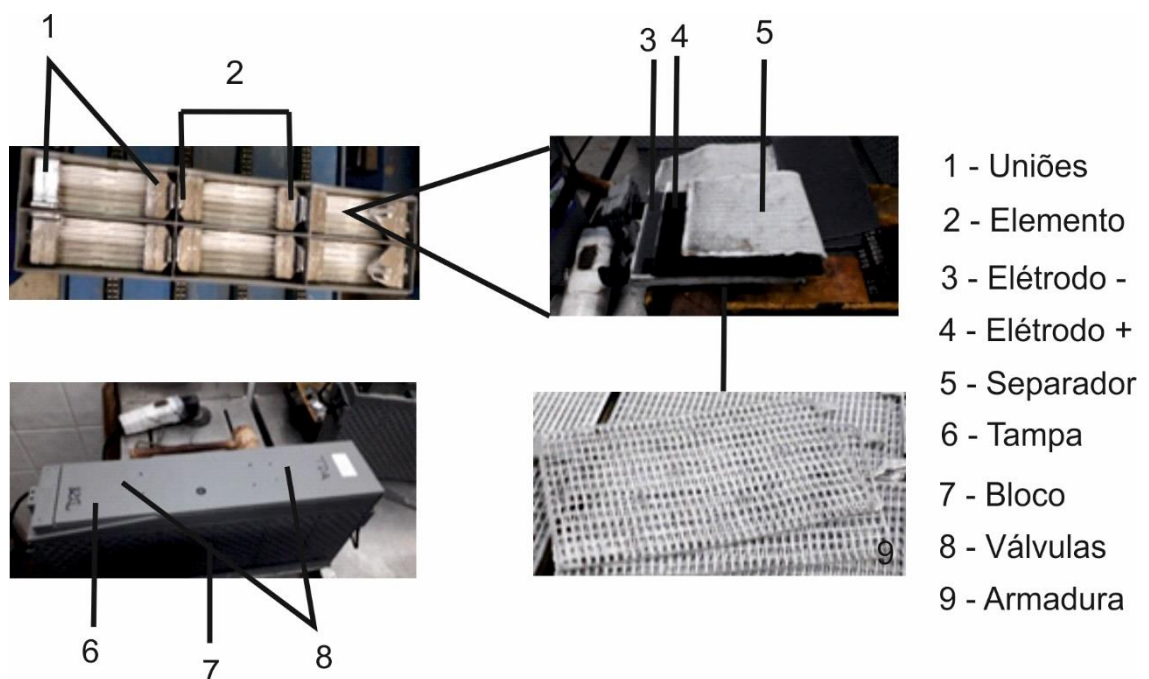
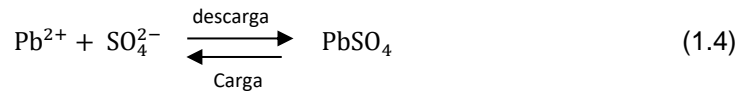
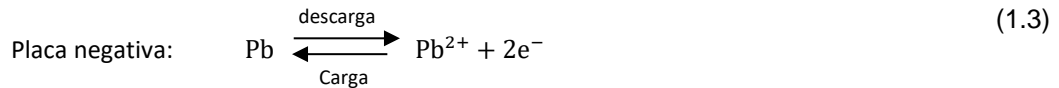
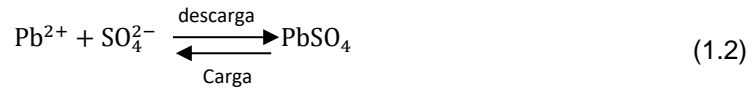
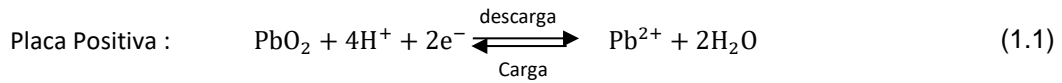


Figura 3.1- Constituição de uma bateria AGM

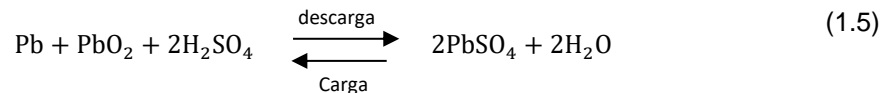
1.1.2 Química/Eletroquímica da bateria

A força eletromotriz de uma bateria resulta da diferença dos potenciais entre os dois eléctrodos nomeadamente o $PbO_2/PbSO_4$ que é caracterizado por um potencial de equilíbrio positivo enquanto que o $Pb/PbSO_4$ é negativo quando comparados com o potencial de equilíbrio do hidrogénio. É do

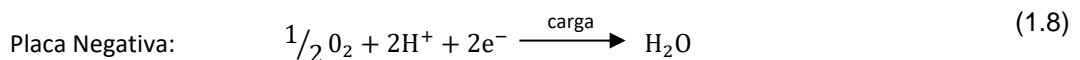
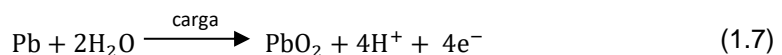
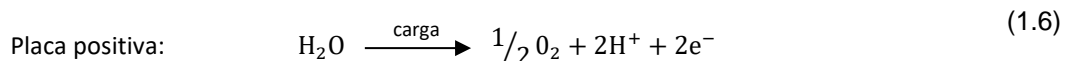
contacto entre o chumbo e o dióxido de chumbo com o ácido sulfúrico que resultam as principais reações da bateria:



A reação global é expressa por:

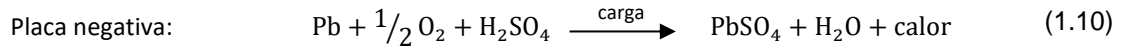


Em ambas as placas, durante a fase de descarga gera-se sulfato de chumbo que contrariamente aos elétrodos é um sólido não condutor e consomem-se iões de sulfato responsáveis pela diminuição da densidade do eletrólito. Existem ainda reações secundárias não desejáveis, mas que apresentam um potencial de equilíbrio que coincide com o intervalo da tensão de operação da bateria. Estas, também designadas por reações parasitas, correspondem á decomposição da água (equação 1.6), á corrosão da armadura (equação 1.7), á evolução de hidrogénio (equação 1.9) e á redução do oxigénio (equação 1.8). Tanto a reação da decomposição da água (ou reação de evolução do oxigénio) como a corrosão da armadura ocorrem no elétrodo positivo. As restantes são reações características do elétrodo negativo. A evolução e a redução do oxigénio são reações controladas pelo transporte de massa cujas velocidades dependem da capacidade do oxigénio se difundir entre os elétrodos[1].



Durante a fase de carga o oxigénio (resultante das reações parasitas) presente na placa positiva desloca-se para a placa negativa através de um espaçamento promovido pelo separador. Após

o oxigénio chegar ao eléctrodo negativo recombina-se sob a forma de água. Este percurso realizado denomina-se de ciclo de oxigénio que altera o potencial do eléctrodo negativo para um valor menos negativo e conseqüentemente diminui a velocidade da evolução do hidrogénio[2] . Parte da energia fornecida á bateria é consumida pela recombinação e é convertida em calor.



No caso da evolução do oxigénio exceder um determinado limite a bateria sofrerá uma pressão interna que é aliviada pela abertura de válvulas permitindo o escape dos gases. Uma alternativa ao problema do aumento de pressão coincide com a utilização de um catalisador de forma a auxiliar a transformação do O₂ e H₂ em água [3]. Na figura 1.2 encontra-se esquematizado o ciclo de oxigénio.

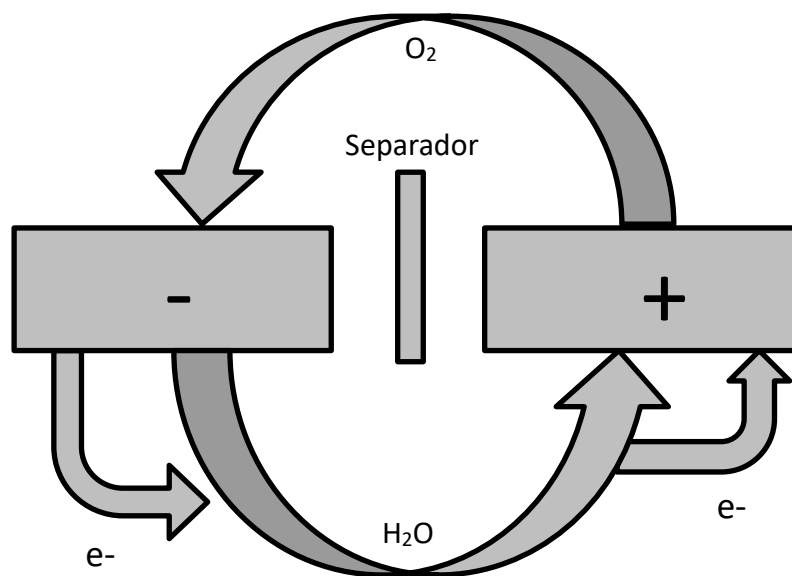


Figura 1.4 - Ciclo do oxigénio

1.1.3 Aplicações das Baterias VRLA

As baterias de chumbo/ácido são usadas numa diversa gama de aplicações sendo que estas podem ser agrupadas segundo 2 sectores:

- Transporte (veículos ligeiros, veículos comerciais e pesados, motociclos, veículos marítimos e de lazer...);
- Industrial (defesa militar, tração, estacionários, ferrovias, ...);

Dentro das aplicações é de salientar os automóveis, as centrais eléctricas e nucleares, o uso militar, as telecomunicações e as UPS (*uninterruptible power supplies*). Estas duas últimas situam-se no grupo de aplicações estacionárias que contemporaneamente requisitam essencialmente baterias VRLA em contexto industrial. Apesar das baterias chumbo/ácido apresentarem um baixo ciclo de vida e uma energia específica inferior relativamente às outras baterias (níquel/cádmio, lítio,...)[1], estes dois

parâmetros não são críticos para o grupo de aplicação referido. À vista disto as baterias chumbo/ácido em conjunto com a possibilidade de reciclagem e disponibilidade de matérias-primas, correspondem a uma fonte viável e comprometedora para este tipo de aplicação. A uma escala maior, a exigência de fornecimento e armazenamento de grandes quantidades de energia conduziu ao aparecimento de sistemas de armazenamento de energia onde se incorporam as baterias chumbo/ácido. Um sistema ideal deverá apresentar[2]:

- Elevada eficiência;
- Grande capacidade de armazenamento, na ordem dos MegaWatts;
- Auto-descarga pouco significativa;
- Rápida resposta, na ordem dos milissegundos;
- Baixos custos de operação e de investimento;
- Ambientalmente amigável;

Dentro destes sistemas encontram-se as BESS (*Battery energy storage system*) que fornecem picos de potência e armazenam energia durante curtos períodos. Por outro lado, também existem as RAPS (*Remote Area Power Supply*) que são essencialmente sistemas localizados em regiões onde a acessibilidade é limitada (como por exemplo aldeias isoladas) e as condições climáticas são exigentes (como por exemplo os desertos). As RAPS são aplicáveis em[2]:

- Sinais luminosos;
- Cercas elétricas;
- Habitações e serviços comunitários;
- Telecomunicações
- Iluminação de emergência;
- Bombeamento de água;

1.2 Pasta positiva e Negativa

O processo de fabrico das baterias VRLA envolve essencialmente 10 etapas podendo ser possível visualizar um esquema simplificado do processo na figura 1.3. É na fase de preparação da pasta e mistura que se tem o primeiro contacto com os aditivos. As pastas (tanto a positiva como a negativa) são uma mistura de água, óxido de chumbo, aditivos e ácido sulfúrico. A diferença entre as pastas reside no tipo de aditivos.



Figura 1.5 - Etapas do processo de fabrico

A pasta é responsável por conter o material ativo que irá proporcionar as reações eletroquímicas características da bateria. É imprescindível possuírem uma composição e uma estrutura estável dependente do tamanho dos cristais que a constituem, uma densidade e consistência controlada (normalmente entre 3,90 a 4,40 g.cm⁻³ para a positiva e entre 4,10 a 4,50 g.cm⁻³ para a negativa) e um teor de humidade entre os 11-12%[4]. Para além disto uma boa plasticidade e homogeneização são também critérios a ter em conta para uma pasta adequada.

A combinação pasta/armadura é designada por placa onde, após a formação, a negativa apresenta como composição o chumbo e a positiva dióxido de chumbo.

1.3 Eléctrodo negativo como fator limitante das baterias VRLA

Com a evolução da tecnologia e das diversas aplicações direccionadas para as baterias foi necessário o melhoramento do eléctrodo negativo nas baterias chumbo/ácido uma vez que este é um dos fatores críticos no que diz respeito ao tempo de vida útil da bateria. A otimização é feita no sentido de maximizar a aceitação de carga através do aumento da condutividade da placa negativa e da sua área superficial[5].

O desempenho e a viabilidade do eléctrodo negativo é extremamente influenciada pelos aditivos da pasta onde se verifica que a utilização de aditivos de carbono melhora o ciclo de vida e a aceitação de carga das baterias especialmente quando esta é submetida a um estado parcial de carga. Isto está relacionado com o facto de este tipo de aditivos atenuar a sulfatação na superfície das placas negativas [6], fenómeno este que corresponde a uma das principais causas limitantes das baterias [7,8].

A sulfatação é um processo que resulta da formação de cristais de sulfato de chumbo que se acumulam e bloqueiam a superfície da placa[9]. Quando a bateria se encontra em condições de alta descarga forma-se uma camada de PbSO₄ na superfície da placa pelo que surge a dificuldade de

oxidação das partículas de chumbo. Posteriormente na fase de carga da bateria o filme formado impede o acesso do eletrólito ao interior da placa e conseqüentemente o sulfato de chumbo não é reduzido[10,11]. Desta forma a capacidade da bateria vai diminuindo assim como o seu tempo de vida útil.

A acumulação do sulfato de chumbo poderá advir[12]:

- De partículas do material ativo de grandes dimensões que são posteriormente aumentadas durante a recristalização;
- Da absorção de aditivos orgânicos presentes no *expander*;
- De locais de baixa condutividade presentes na NAM (*Negative active material*) na maioria das vezes provocados por uma exposição prolongada a temperaturas elevadas;

1.4 Aditivos da pasta negativa

Os aditivos são substâncias que quando incrementadas em pequenas concentrações melhoram as propriedades da pasta.

A camada de $PbSO_4$ formada na superfície para que possa ser benéfica para o desempenho da bateria deverá ser altamente porosa. A porosidade é conferida através de uma mistura de diversos compostos designados por *expander*. A mistura é normalmente composta por lignosulfatos, sulfato de bário e aditivos de carbono. No entanto, existem literaturas que em vez de considerarem o *expander* como o conjunto das substâncias mencionadas apenas o definem como o conjunto dos compostos orgânicos presentes na pasta negativa. Esta última definição será a adotada para o termo *expander* daqui em diante.

A NAM é constituída:

- Pelo *expander*, constituído por derivados da lignina, não representando uma substância pura mas sim um aglomerado de substâncias de composições semelhantes, distintas na sua estrutura. As estruturas apresentam micróporos que facilitam a transferência dos iões absorvidos pela lignina na superfície do eletrodo[4]. Para além disto, a lignina contribui para o impedimento da formação de sulfato de chumbo assim como para a diminuição da evolução do hidrogénio. O *expander* apresenta diversos grupos funcionais (carboxilo, cetona, fenol,...) e a sua seleção deverá ser feita consoante a pureza e a estabilidade química dos seus componentes.

- Pelo sulfato de bário que funciona como um agente nucleante para a formação e desenvolvimento dos cristais de sulfato de chumbo. A uniformização dos cristais ao longo da área superficial da massa ativa é influenciada por este composto.
- Pelos aditivos de carbono que são introduzidos na pasta para melhorar a condutividade elétrica da massa ativa durante a fase de descarga da bateria. O aumento da superfície do material ativo também é um fator pelo qual se recorre ao uso destes aditivos.

A pasta negativa pode ainda apresentar fibras de polímeros para reduzir a formação de desperdícios durante o processo de fabrico e melhorar a consistência da pasta. Por vezes também se recorre a inibidores de oxidação de forma a diminuir a velocidade das reações de auto descarga e a inibidores da evolução de hidrogénio.

1.4.1 Tipos de aditivos de carbono

O carbono origina essencialmente dois compostos distintos que dependem da disposição eletrónica dos seus átomos. Apresenta assim dois alótropos:

- O diamante, caracterizado por ser um material duro e eletronicamente resistente onde os átomos de carbono correspondem a orbitais sp^3 ;
- A grafite que se traduz numa estrutura hexagonal de condutividade significativa, sendo desta forma um material mais leve que o diamante e apresentando átomos com orbitais sp^2 ;

O diamante funciona essencialmente como um isolador enquanto que a grafite desempenha a função de um semimetal (podendo alternar a sua função como agente oxidante ou como agente redutor). Entre estas duas propriedades encontram-se as do negro de fumo e do carvão ativado cujas suas condutividades resultam de diferentes combinações das orbitais sp^2 e sp^3 [13]. Por norma as grafites apresentam tamanhos de partículas na ordem dos micrómetros (10-20) e uma área superficial específica entre os 9-24 $m^2.g^{-1}$. Os negros de fumo e o carvão ativado apresentam tamanhos de partículas na ordem dos nanómetros (12-100) e uma área superficial específica entre os 45 e os 100 $m^2.g^{-1}$ ou superior [4].

O negro de fumo resulta da combustão de hidrocarbonetos ou por controlo da fase de vapor num processo de pirólise. São constituídos por aglomerados ligados entre si onde subsistem regiões que estão de tal forma organizadas que apresentam uma estrutura cristalina idêntica á da grafite. Dentro dos negros de fumo encontram-se diversos tipos de carbonos cuja sua definição advém do processo de manufatura a que o negro de fumo foi sujeito ou da matéria prima de que provém, como é o caso do negro de fumo de acetileno. Regularmente este é um composto bastante puro (99,7 % conteúdo em carbono) e de todos os tipos de negro de fumo é o que apresenta a estrutura mais cristalina, isto é, a mais próxima da grafite [14]. Na tabela 1.1 encontram-se as características de alguns tipos de negro de fumo.

Tabela 4.1- Características dos diferentes tipos de negro de fumo[14]

Negros de fumo	Área superficial (m²/g)	Diâmetro da partícula (nm)	Diâmetro do aglomerado (nm)
De fornalha	12-240	10-400	50-400
Térmico	6--15	120-500	400-600
De canal	-----	10--30	50-200
De lâmpada	15-25	60-200	300-600
De acetileno	15-70	30-50	350-400

O carvão ativado corresponde a um grupo de carbonos porosos que resultam do tratamento do carbono a partir de gases ou pela combustão de hidrocarbonetos seguida de um tratamento químico para desencadear a sua ativação. Possui uma estrutura porosa e normalmente apresenta poucas ligações de oxigénio e hidrogénio. Para além disto, apresenta ainda uma significativa porção de material mineral (cerca de 20%) que por norma corresponde a cinzas ou resíduos resultantes da combustão. Relativamente á sua estrutura este é principalmente um composto amorfo[15].

A condutividade térmica destes carbonos por ordem decrescente é respetivamente: grafite, negro de fumo e carvão ativado.

2. Revisão Bibliográfica

A seguinte revisão bibliográfica tem por base estudos da influência dos aditivos de carbono em baterias VRLA para aplicação automóvel.

As conclusões daqui inferidas são na sua maioria aplicáveis ao âmbito desta dissertação no entanto deve-se referir que dado o campo de aplicação ser o de baterias industriais para serviço estacionário, a dimensão de escala espectável em termos de capacidade inicial, ciclos, profundidades de descarga, fatores de aceitação de carga e outras características de avaliação são menores em termos de valor absoluto .

As indicações teóricas reveladas pela presente revisão bibliográfica permitiram focalizar, otimizar e restringir as experiências a realizar no âmbito desta dissertação. É ainda de realçar que a aplicação dos aditivos de carbono em baterias VRLA para aplicação industrial está numa fase embrionária pelo que toda a pesquisa efetuada só revelou estudos no âmbito das baterias automóveis.

A influência dos aditivos de carbono no desempenho das baterias chumbo/ácido é regida pelas características do material (tamanho médio das partículas, área superficial do material e condutividade elétrica).

O seu impacto pode ser observado segundo 2 perspetivas: uma mais direta que coincide apenas com a observação das consequências da adição (influência no ciclo de vida, na aceitação de carga...); a outra corresponde a uma forma mais subjetiva através da exploração e análise de mecanismos que estão no cerne dos efeitos observados na perspetiva mais direta.

A adição de carbono permite o aumento da capacidade de recarga das placas negativas. Tal facto verifica-se devido á promoção de uma rede condutora entre os cristais de sulfato de chumbo por parte do material[11].Nesta perspetiva o carbono selecionado deve ser altamente condutor.

Apesar de a condutividade elétrica e a superfície reativa serem fatores importantes, existem pontos de vista que consideram que é a alteração da estrutura porosa da matéria ativa negativa o fator mais crítico para a determinação dos efeitos dos aditivos de carbono[9]. A massa ativa negativa ao sofrer alterações na sua porosidade irá promover a disponibilidade do eletrólito uma vez que este se vai acumulando nos poros. Para além do carbono existem outros materiais capazes de modificar a estrutura[16,17].

Em contrapartida o incremento de aditivos de carbono provoca a reunião de um aglomerado de partículas de chumbo na sua superfície [18].

O carbono tem a particularidade de funcionar como agente nucleante otimizando assim a utilização da massa ativa negativa[19] e é electroquimicamente ativo favorecendo um aumento da área superficial onde ocorrem as reações de carga e descarga. Ao longo do tempo a área superficial vai diminuindo e os efeitos do carbono já não são tão impactantes.

O carbono apresenta ainda um efeito estérico durante a cristalização dos cristais auxiliando assim na manutenção da área superficial do produto resultante da descarga[19].Para além disto consoante a sua estrutura o carbono pode ser hidrofóbico apresentando-se assim como uma limitação

no processo de produção da NAM. Este facto é comprovado pela maioria dos negros de fumo dado a sua baixa afinidade com o vapor de água [20,21].

2.1 Mecanismos de atuação do carbono na NAM

Existem maioritariamente três mecanismos que explicam o modo de atuação dos aditivos de carbono, não se sabendo ao certo ainda qual deles corresponde exatamente à realidade. Supõe-se assim que é a combinação dos diferentes mecanismos a explicação mais sensata[7].

2.1.1 Mecanismo paralelo

Durante a fase de carga os iões adsorvidos pelo eletrólito são reduzidos. A transferência dos eletrões pode ocorrer segundo 2 interfaces:

- A Interface chumbo/electrólito;
- A interface carbono/electrólito;

A superfície de chumbo é coberta por uma camada polimérica que advém do *expander* e por outra camada resultante da adsorção de $PbSO_4$ [22], aumentando a barreira potencial da transferência dos eletrões da fase metálica para os iões Pb^{2+} . Por outro lado, a transferência dos eletrões da fase de carbono para os iões Pb^{2+} ocorre com menor resistência uma vez que não é impedida por nenhuma camada. Baixa-se assim a polarização do elétrodo durante a carga.

Em suma, as reações de carga ocorrem segundo um mecanismo paralelo pois parte ocorre na superfície do chumbo enquanto que outra ocorre na superfície das partículas de carbono. Como a interface carbono/electrólito é a que apresenta menor resistência, o acesso aos iões Pb^{2+} presentes na superfície de chumbo é facilitado. A área das interfaces é extremamente importante uma vez que irá influenciar a resistência necessária para que os eletrões passem de uma fase para a outra. Quanto maior for essa área, maior será a resistência a ultrapassar por parte dos eletrões e menor será a velocidade da reação de redução

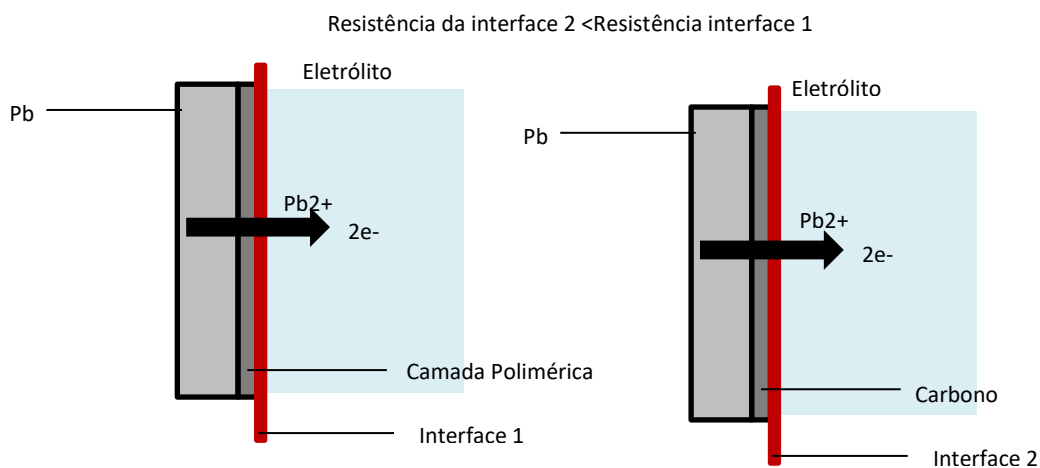


Figura 2.1 - Ilustração do mecanismo paralelo

2.1.2 Restrição do crescimento dos cristais de sulfato de chumbo

Durante a fase de descarga a NAM passa maioritariamente a ser constituída por cristais de PbSO_4 formando-se uma camada na sua superfície. Essa camada impossibilita a oxidação de partículas de chumbo que se encontram rodeadas pelos cristais formados. O impacto de cristais de grandes dimensões também se verifica durante a operação de carga na medida em que a sua presença impede o acesso do eletrólito ao interior da placa negativa dificultando a redução do PbSO_4 . [10,25]

O carbono irá limitar o crescimento dos cristais de sulfato de chumbo constituindo uma fase que separa fisicamente os cristais em desenvolvimento. Desta forma consegue acumular-se nos poros da massa ativa negativa alterando a porosidade de toda a pasta [23] restringindo assim a obtenção de cristais de grandes dimensões e facilitando a formação de cristais pequenos e isolados. Tudo isto traduz-se na obtenção de uma estrutura da NAM de maior condutividade e menos resistente para com a aceitação de carga da bateria.

2.1.3 Dupla camada

Segundo este mecanismo na região entre o eletrólito e o ânodo forma-se uma dupla camada capaz de armazenar energia durante a fase de carga. Naturalmente esta camada surge, no entanto a sua função de armazenamento nem sempre se manifesta [15].

A introdução do carbono faz com que a área superficial desta camada aumente significativamente desencadeando assim a sua atividade capacitativa. O preenchimento dos poros proporcionados pelo carbono permite que durante a operação de carga a corrente se concentre nas partículas de carbono e conseqüentemente a zona da dupla camada é carregada primeiro. O seu descarregamento é realizado á medida que os sulfatos vão sendo reduzidos.

Quando a bateria se encontra em estado parcial de carga subsistem cristais de sulfato que atuam como isoladores perante a corrente. As partículas de carbono fornecem assim um caminho condutor permitindo o carregamento da dupla camada dado que apresentam baixa resistividade elétrica [24]. Desta forma facilitam a difusão do eletrólito para o interior da pasta negativa conduzindo a uma maior utilização e aproveitamento do material ativo.

2.2 Efeitos dos aditivos de carbono na performance das baterias VRLA

Como se pôde averiguar, durante a fase de descarga de uma bateria o ânodo forma cristais de sulfato de chumbo. Estes compostos são responsáveis pela diminuição da condutividade da placa e pela redução do acesso do eletrólito á matéria ativa. Assim a bateria fica limitada á medida que o PbSO_4 se vai acumulando resultando muitas vezes num desempenho débil.

O desempenho da placa negativa é extremamente dependente da pasta que a compõe onde por sua vez as propriedades da mesma são ditadas pelo aditivo utilizado. No que diz respeito á quantidade de carbono utilizado este normalmente encontra-se entre os 0,5-2% em peso relativamente

á quantidade de óxido de chumbo que constitui a pasta. A composição em carbono irá variar consoante o seu tipo e a aplicação da bateria.

Seguidamente irão ser apresentados diversos dados referentes ao impacto da adição de carbono na *performance* da bateria. De forma a facilitar a compreensão e a gestão dos valores recolhidos optou-se por utilizar as seguintes legendas:

- “C” : carbono;
- “G”: grafite;
- “NF” : Negro de fumo;
- “NFA”: Negro de fumo de acetileno;
- “CA”: Carvão ativado;

2.2.1 Vantagens

O carbono tem vindo a ser usado de forma a melhorar a performance da NAM especialmente em condições de operação de estado parcial de carga. De um modo geral, os benefícios do incremento de carbono na constituição da pasta negativa incidem na:

- Ciclagem;
- Aceitação de carga;
- Porosidade;
- Capacidade Inical;

Ciclagem

A alternância entre as 3 fases de operação de uma bateria (carga, carga flutuante e descarga) representa um ciclo da mesma. A primeira mencionada corresponde á fase em que a bateria recupera energia após a operação de descarga que a antecedeu. Por sua vez a fase de carga flutuante coincide com o momento em que a energia da bateria se mantém constante[26].

Uma das maneiras de averiguar a influência dos aditivos de carbono nos ciclos de uma bateria é através da tensão correspondente ao fim da fase de descarga. Este conceito é mais conhecido por EOD(*End of discharge voltage*) cujo seu valor vai decrescendo à medida que se sucedem as fases de descarga. Cada EOD é característica de um regime de descarga caracterizado por um tempo e uma intensidade de descarga específica.

É possível analisar o impacto dos aditivos segundo diferentes EOD's na figura 2.2. Este contém o número de ciclos realizados para três EOD'S distintas: 1,5V, 1,7V e 1,75V. A primeira foi realizada por M.Shioimi *et al.* [12] em baterias de 12V com uma capacidade de 65Ah num regime de descarga de 3 horas, a segunda por J.Xiang *et al.* [27] e D.P.Boden *et al.*[18] e a última por Q.Long *et al.* [28] respetivamente. J.Xiang *et al.* e Q.Long *et al.* realizaram os testes em células de 2V enquanto que D.P.Boden *et al.* recorreram a células constituídas por 2 elétrodos positivos e 1 negativo limitados por uma capacidade de 4,35 Ah e 1,74 Ah respetivamente.

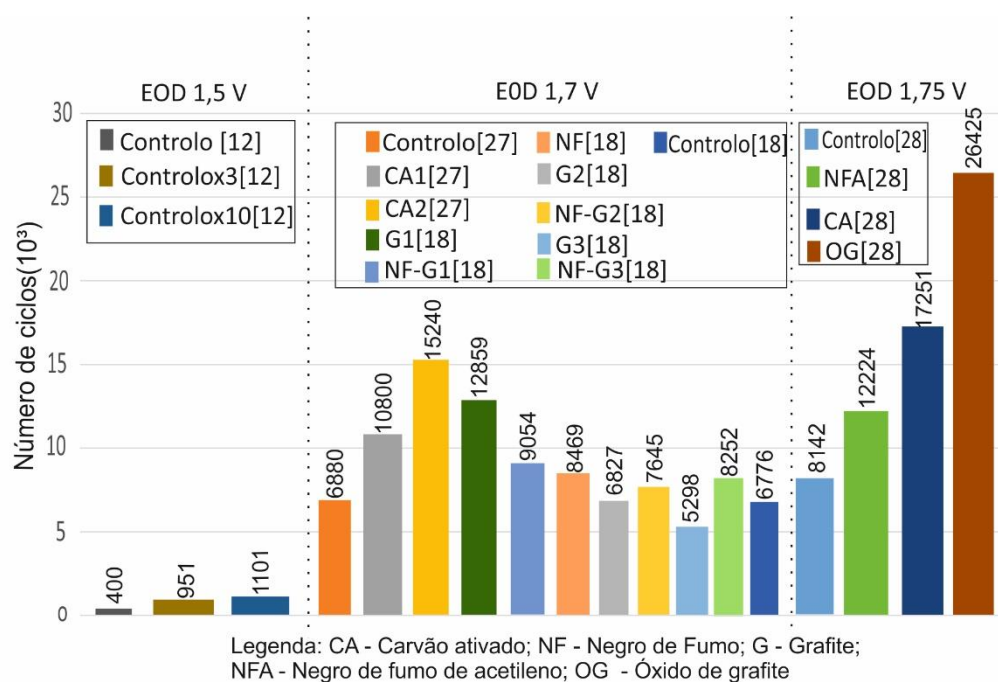


Figura 2.2 - Número de ciclos segundo diferentes valores de EOD para carbonos distintos

Relativamente ao teste realizado por M.Shimi *et al.*[12] o aditivo de carbono utilizado foi o mesmo para as três amostras onde a única variável incidiu apenas com a concentração do respetivo aditivo. Uma das amostras apresentou uma concentração 3 vezes superior á da amostra controlo enquanto que a outra apresentou uma concentração 10 vezes superior. Consegue-se assim constatar que quanto maior for a quantidade de carbono adicionada á formulação da NAM, maior será o número de ciclos não compensando, no entanto, uma quantidade excessiva do aditivo dado que o efeito benéfico do mesmo não será substancialmente superior (951 ciclos para o controlo x3 e 1101 para o controlo x10).

Partindo para a EOD de 1,7 V, os aditivos testados por J.Xiang *et al.*[27] corresponderam a dois tipos de carvão ativado(ambos com uma concentração de 2%) enquanto que os explorados por D.P.Boden *et al.*[18] foram três tipos de grafite, um negro de fumo e uma mistura entre eles. Os dados deste último coincidem com uma média de doze testes realizados em cada tipo de aditivo cujas concentrações foram sempre de 2%.

No que diz respeito ao estudo de Q.Long *et al.* [28] utilizou-se como aditivo óxido de grafite ,negro de fumo de acetileno e carvão ativado todos com uma concentração de 1%.As características dos aditivos encontram-se expostas na tabela 2.1

Tabela 5.1 - Características dos aditivos estudados na ciclagem

Aditivo	CA1[27]	CA2[27]	NFA[28]	CA[28]	G[28]	G1[18]	NF[18]	G2[18]	G3[18]
Superfície BET(m ² /g)	1156	2826	77	1125	249	7,72	143	23,5	10,9
Tamanho médio da partícula(um)	4	68	—	—	—	10	18	9,8	9
Tamanho médio do poro (nm)	2,12	2,35	7,9	2,14	4,9	—	—	—	—

Em suma verifica-se que a área superficial do carbono apresenta um papel crucial principalmente quando se observa a experiência realizada por J.Xiang *et al.*[27] onde o carvão ativado de maior área atingiu os 15240 ciclos e o segundo apenas os 10800. O mesmo efeito é visível para o negro de fumo de acetileno e o carvão ativado do estudo de Q.Long *et al.* [28].De um modo geral, quanto maior for a área superficial maior será o número de ciclos realizados pela bateria. Porém, virando a atenção para a grafite verifica-se que este é o que exhibe melhores resultados assim como o facto de a sua mistura com outro tipo de carbono melhorar substancialmente o desempenho. O melhoramento é justificado tendo em conta a propriedade semimetálica do grafite que se traduz numa ótima condutividade elétrica. Esta característica associada á elevada área superficial dos restantes aditivos é mais vantajosa quando comparada com a utilização isolada dos outros tipos.

Na figura 2.3 é possível visualizar a influência que a concentração do aditivo de carbono tem no número de ciclos. As características relativas aos aditivos dos estudos de D.P.Boden *et al.*[18],D.Pavlov *et al.*[11] e X.Zou *et al.* [10] estão dispostas na tabela 2.2. D.Pavlov *et al.*[11] realizaram o teste em células de 2V com uma capacidade de 4,5 Ah enquanto que X.Zou *et al.*[10] realizaram os testes em células constituídas por um elétrodo negativo e um positivo separadas por um separador AGM de 3mm.

Tabela 2.2 - Características dos carbonos no estudo da concentração

Aditivo	NF2-G5[18]	G5[18]	NF3-G4[18]	G4[18]	NF2[18]	NF3[18]
Superfície BET(m ² /g)	77,95	22,43	84,33	10,29	124,57	147,04
Aditivo	NF1[11]	NF2[11]	NF3[11]	NF4[11]	CA[10]	NFA[10]
Superfície BET(m ² /g)	45	100	200	300	1800-2000	254
Tamanho médio da partícula(nm)	41	25	16	14	5-10 µm	30

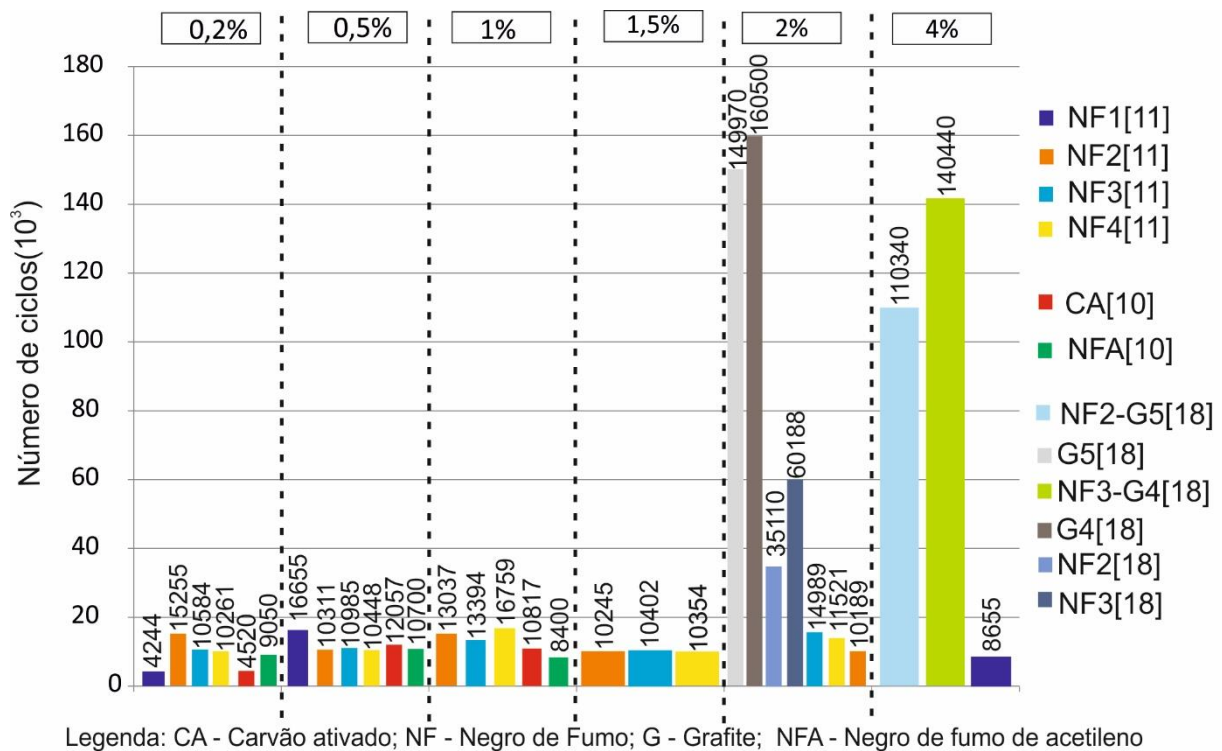


Figura 2.3 - Influência da concentração de carbono no número de ciclos

As estratégias adotadas segundo os autores citados na figura foram diferentes. Quando se interpretam os resultados de D.P.Boden *et al.*[18] estes apenas variaram as concentrações (2% e 4%) de diferentes negros de fumo e grafite. Os maiores ciclos obtidos (160500 e 149970) corresponderam às amostras exclusivas de grafite. Seguidamente as amostras mais promissoras derivaram de uma mistura do grafite com o negro de fumo enfatizando assim mais uma vez o benefício do aproveitamento das propriedades dos 2 tipos de aditivos de carbono.

Passando para D.Pavlov *et al.*[11] estes optaram por usar 4 tipos de negros de fumo que diferiam na sua área superficial variando dentro do mesmo tipo a concentração. Com exceção da amostra com o NF2 o número de ciclos aumentou com o acréscimo da concentração do aditivo.

Por fim, X.Zou *et al.*[10] recorreram ao carvão ativado e ao negro de fumo de acetileno variando a concentração de cada tipo (0,2%,0,5% e 1%) segundo dois regimes de descarga diferentes (C1 e C2). Os dados relativos ao estudo destes autores apresentados na figura correspondem aos do regime C1. Independentemente do regime de descarga a conclusão obtida foi a mesma para ambos os aditivos onde o aumento da ciclagem foi sempre acompanhado pelo aumento da concentração. Este comportamento é, no entanto, desrespeitado para os 2 tipos quando se observa o número de ciclos relativos á concentração de 1% (10817 para o CA e 8400 para o NFA) e á de 0,5% (122057 para o CA e 10701 para o NFA).

Aceitação de carga

Associado ao número de ciclos e ao tempo de vida útil de uma bateria está a capacidade de aceitação de energia proveniente de uma dada fonte externa. Naturalmente, quanto maior for a capacidade de aceitação de carga melhor será a prestação da bateria

A ilustração da figura 2.4 permite analisar durante diferentes estados de carga (a 20%, a 40%, a 60% e a 80%) e às mesmas condições (a 25°C com uma corrente de 8 V durante 5 segundos) a potência obtida para diferentes tipos de aditivos analisando assim subentendidamente a capacidade de aceitação de carga. Os aditivos utilizados por M.Fernández *et al.* [29] foram todos de grafite com exceção de uma mistura que, para além da grafite, apresentou uma porção de negro de fumo com 80 m²/g de área superficial BET e um tamanho de partícula médio de 27 nm. As áreas superficiais dos restantes aditivos podem ser observadas na tabela 2.3. Os resultados foram obtidos em células de 6V com 24Ah.

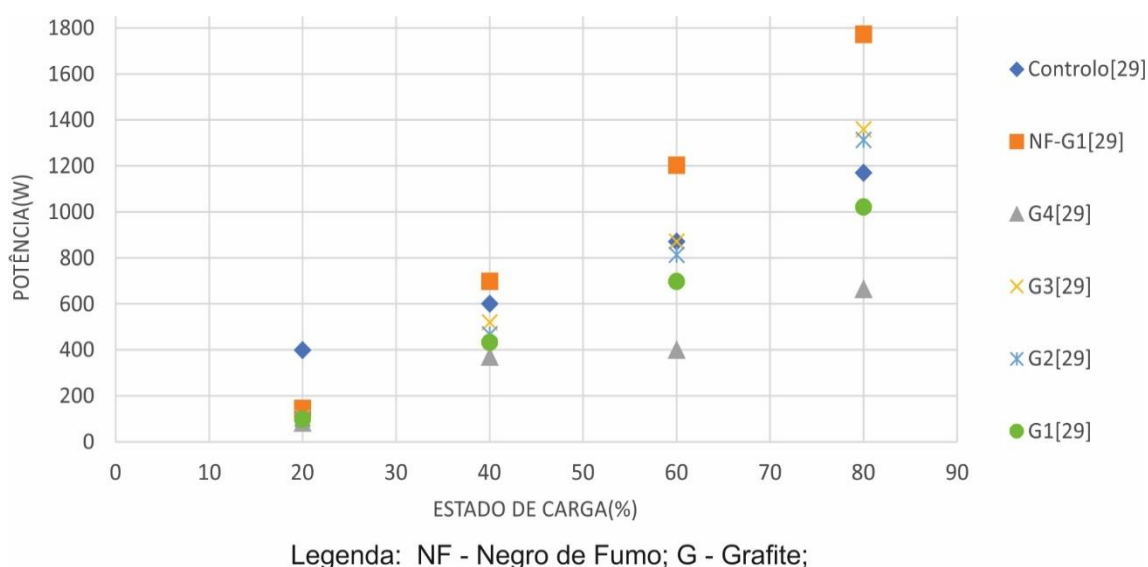


Figura 2.4 - Potência para diferentes estados de carga

Tabela 2.3- Aditivos utilizados no estudo da aceitação de carga

Aditivo	G1[29]	G2[29]	G3[29]	G4[29]
Superfície BET(m ² /g)	24	18,2	20,5	8
Tamanho médio da partícula(um)	10	45	25	12

Comparando os aditivos com a amostra controlo é factual que os aditivos NF-G1, G2 e o G3 dão origem a potências mais elevadas. Era espectável que o G1 também se encontrasse acima da

amostra controlo uma vez que a sua área superficial é similar á do aditivo G3. Desprezando os resultados do G3 pode-se relacionar o aumento da área superficial com o aumento da aceitação de carga dado que o G4 foi o que demonstrou potências mais baixas.

Na tentativa de evidenciar a relação acima mencionada D.G.Enos *et al.* [30] e E.L.Nethaji *et al.* [24] estudaram os dois parâmetros em simultâneo. Os primeiros referidos verificaram que ao longo do tempo a aceitação de carga diminui, no entanto, esse decréscimo não foi tão notório quando se utilizou uma combinação de grafite com negro de fumo.

As características dos aditivos tanto de D.G.Enos *et al.*[30] como de E.L.Nethaji *et al.*[24] estão dispostas na tabela 2.4. Os primeiros utilizaram células únicas de 2,3 V enquanto que E.L.Nethaji *et al.*[24] procederam a análise em baterias de 600 Ah. Os 3 primeiros aditivos representados na tabela correspondem a negro de fumo e o quarto a grafite que se combinou com os diferentes negros para dar origem ao NF1-G, NF2-G e NF3-G respetivamente.

Tabela 2.4 - Aditivos utilizados pelos estudos de E.L.Nethaji *et al.* [24] e D.G.Enos *et al.* [30]

Aditivo	NF1[24]	NF2[24]	NF3[24]	G[24]	NFA[30]	NF[30]	G[30]	CA[30]
Superfície BET(m ² /g)	76	220	1400	28	75	73,7	6,84	2060

E.L.Nethaji *et al.*[24] mediram a aceitação de carga através do fornecimento de uma corrente a 2,4V durante 2 períodos diferentes. Os resultados estão representados na tabela 2.5

Tabela 2.5 - Corrente alcançada durante dois períodos distintos

Aditivo	Corrente(A)	
	10 segundos	10 minutos
0,2 % NF1[24]	16,55	11,87
0,5% NF1[24]	19,63	12,74
NF1-G[24]	24,72	12,84
0,5% NF2[24]	23,84	13,33
NF2-G[24]	29,88	15,86
0,5 % NF3[24]	31,92	14,79
NF3-G[24]	37,76	16,84

Os efeitos da implementação de carbono são mais visíveis para cargas rápidas. É no aditivo de maior área superficial e na sua mistura com o grafite que se captaram maiores quantidades de corrente: 31,92 A(10s)/14,79 A(10 min) para o aditivo isolado e 37,76(10s) A/16,84 A(10 min) para a mistura.

Os efeitos positivos manifestados pela adição de carbono estão relacionados com o facto de o mesmo competir com o chumbo pelo oxigénio para dar origem a ácido metanoico(CH₂O₂)[31].Graças a esta competição entre os dois compostos não se formará tanto sulfato de chumbo proveniente de um incompleto ciclo de oxigénio. Para além disto, a oxidação do ácido metanoico também permitirá o fornecimento de eletrões para o recarregamento dos sulfatos.

É de notar que é no grafite que se nota maior impacto advertindo assim para o facto de que a sua estrutura possibilitará uma melhor captação dos eletrões que posteriormente se irá traduzir numa redução do PbSO₄ mais eficaz.

Porosidade

A porosidade da NAM é um fator crucial para promover o contacto entre o eletrólito e o material ativo. Ao longo do processo de fabrico da bateria tanto a distribuição como o tamanho dos poros sofrem alterações, mais concretamente na transição da etapa de sazonalamento para a fase de formação.

O sazonalamento tem três principais objetivos: o desenvolvimento dos cristais, fortalecer a coesão entre a pasta e a armadura e aumentar a rigidez da placa.

O ácido sulfúrico ao reagir com o pó de chumbo origina sulfatos tetra básicos e tribásicos além de que grande parte do chumbo que não foi oxidado na produção do pó sofre nesta fase esse fenómeno. Desta forma, as partículas de óxido em conjunto com os sulfatos rearranjam-se desenvolvendo assim uma estrutura coesa para com a armadura. Após a oxidação do chumbo promovida pelo contacto com ar húmido e o desenvolvimento dos cristais, segue-se um regime de secagem para que eventuais partículas de óxidos presentes na solução recristalizem e reforcem a estrutura.

Posteriormente é na formação que as placas se tornam funcionais de forma a poderem exercer a sua função como cátodo e como ânodo na bateria. Assim, as placas são convertidas em matéria ativa na medida em que os sulfatos básicos e o óxido de chumbo originam chumbo, (Pb) no caso das placas negativas e peróxido de chumbo (PbO₂), no caso das positivas.

O final da etapa é traduzido:

- Pela libertação de gases- O sulfato de chumbo vai-se dissociando no eletrólito sob a forma de iões que se iram depositar na placa negativa. A uma certa altura, o sulfato de chumbo fica exausto, os iões escasseiam e começa-se a libertar iões H⁺. O raciocínio é semelhante para o oxigénio nas placas positivas;
- Pela mudança de cor das placas (preto para as positivas e cinzento claro para as negativas)

Uma das formas de analisar a distribuição dos poros na estrutura da pasta negativa é através do preenchimento dos mesmos com mercúrio. Tal técnica fora utilizada por D.Genos *et al.* [30] já mencionado na análise da aceitação de carga e por R.Shane *et al.* [9]. Ambos recorreram exatamente ao mesmo tipo de aditivos: carvão ativado, negro de fumo de acetileno e a uma mistura de negro de

fumo com grafite. Na figura 2.5 é possível observar a distribuição dos poros depois da etapa de sazonalamento e de formação.

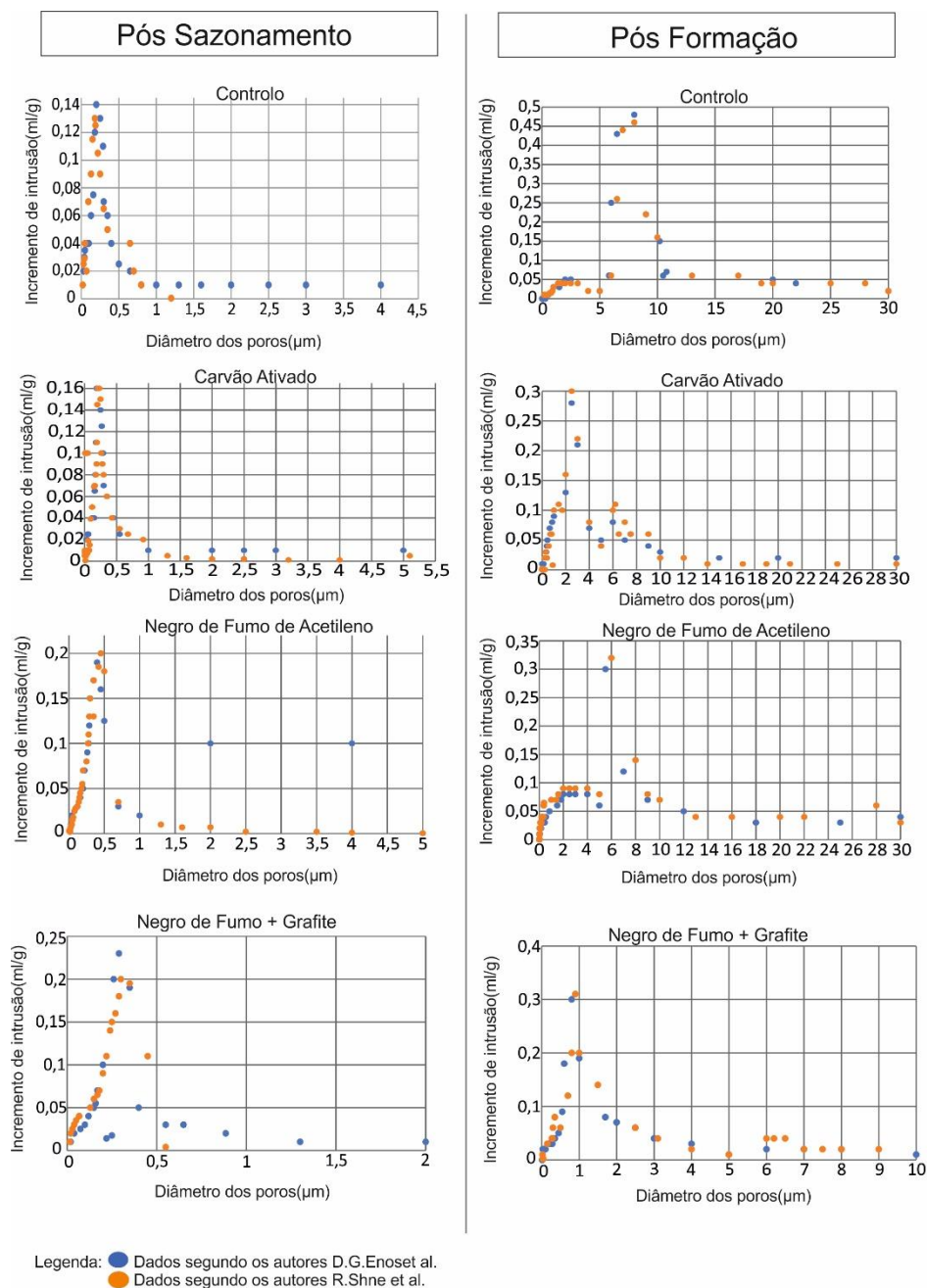


Figura 2.5 - Pasta Negativa após sazonalamento e formação

A interpretação dos gráficos apresentados permite perceber que após a etapa de formação o aumento dos poros é inevitável qualquer que seja a NAM analisada. Porém verifica-se uma certa uniformização no que diz respeito ao diâmetro dos poros quando se compara os gráficos referentes aos aditivos de carbono com o da bateria controlo.

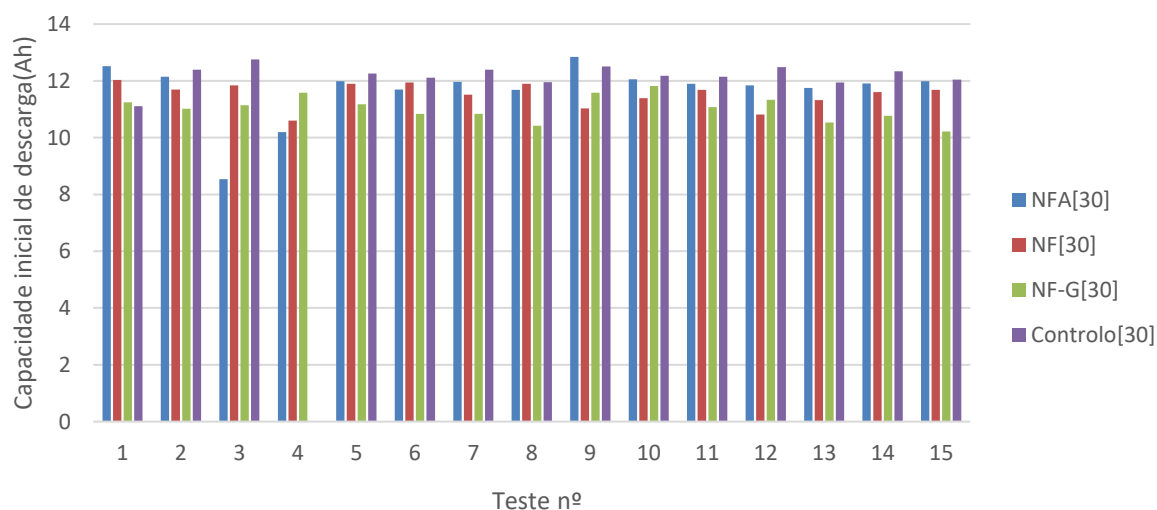
Para além do efeito de uniformização da estrutura da NAM, verifica-se uma quantidade significativa de poros de menor diâmetro na fase de sazonalamento para os aditivos de carbono. A

presença desses poros de menor dimensão na fase de sazonalização afeta o desenvolvimento dos cristais de sulfato de chumbo uma vez que impedem o crescimento abrupto dos mesmos facilitando assim a sua redução durante a operação de carga.

Capacidade Inicial

O material ativo presente nas placas é o principal fator que rege a quantidade de energia armazenada que uma bateria pode apresentar. É neste contexto que se enquadra o conceito de capacidade que é definido como uma medida representativa da carga acumulada. O último ponto a abordar prende-se com o facto de o carbono ter um impacto significativo na capacidade inicial das baterias.

D.G.Enos *et al.*[30] realizaram 15 testes em células únicas para os 4 casos em estudos representados já na tabela 2.4 segundo um regime de descarga C1. Através da figura 2.6 consegue-se perceber que na maioria das vezes a célula controlo apresenta sempre uma capacidade inicial de descarga ligeiramente superior às dos aditivos de carbono.



Legenda: NF – Negro de fumo; G – Grafite; NFA – Negro de fumo de acetileno; CA- Carvão ativado;

Figura 2.6 - Capacidade inicial segundo um regime de descarga C1

No entanto quando se analisa os resultados obtidos por D.P.Boden *et al.*[18] (tabela 2.6) verifica-se que a capacidade inicial das baterias sofre um aumento com a utilização dos aditivos..Com exceção dos aditivos G5 e do NF3, os valores da capacidade inicial foram sempre superiores aos das amostras controlo (87,43 mAh/gNAM e 109,58 mAh/gNAM). De referir que as exceções mencionadas são apenas inferiores ao controlo 2.

Tabela 2.6 - Influência dos carbonos na capacidade inicial

Aditivo	Capacidade inicial (mAh/gNAM)
NF2-G5[18]	120,95
G5[18]	107,83
Controlo 1[18]	87,43
NF3-G4[18]	111,91
G4[18]	124,44
Controlo 2[18]	109,58
NF2[18]	120,95
NF3[18]	104,92

2.2.2 Desvantagens

Como se pôde averiguar anteriormente, de um modo geral quanto maior a área superficial do aditivo de carbono e a sua quantidade melhor é o desempenho das baterias. A mistura entre diferentes tipos de aditivos de carbono também é um fator contributivo para a performance. No entanto, a adição de carbonos na pasta negativa também pode ter efeitos prejudiciais no funcionamento das baterias, nomeadamente na:

- Corrente flutuante;
- Perda de gases e de peso;

Corrente flutuante

A voltagem flutuante tem como principal função manter a bateria num estado de carga específico durante um determinado período. Por sua vez, o estado de carga definido tem de ser capaz de fornecer a quantidade de energia necessária (corrente flutuante) para que se atinja a tensão final pretendida. A tensão varia consoante a aplicação da bateria em causa [32].

Com o decorrer do tempo de vida útil da bateria esta vai-se desgastando e a corrente flutuante terá de ser maior para manter a tensão final requerida. Um dos fatores contributivos para o desgaste da bateria corresponde às reações de sobrecarga que englobam:

- A evolução do oxigénio na placa positiva;
- A corrosão da placa positiva;
- A evolução de hidrogénio na placa negativa;
- A recombinação do oxigénio na placa negativa;

Considera-se assim a corrente flutuante como uma medida da velocidade das reações mencionadas.

Analisando apenas a tabela 2.7 que corresponde aos aditivos estudados por D.G.Enos *et al.*[30] consegue-se traduzir que quanto maior for a área superficial do aditivo maior será o acréscimo da amperagem na corrente flutuante. Partindo para os obtidos por E.L.Nethaji *et al.*[24] (tabela 2.8) o efeito é semelhante sendo que é no aditivo de maior área superficial (NF3) que se atinge o máximo da corrente flutuante (370,42 mA). Seguidamente são os aditivos correspondentes às misturas de carbonos (NF3-G e NF1-G) que apresentam os valores mais elevados.

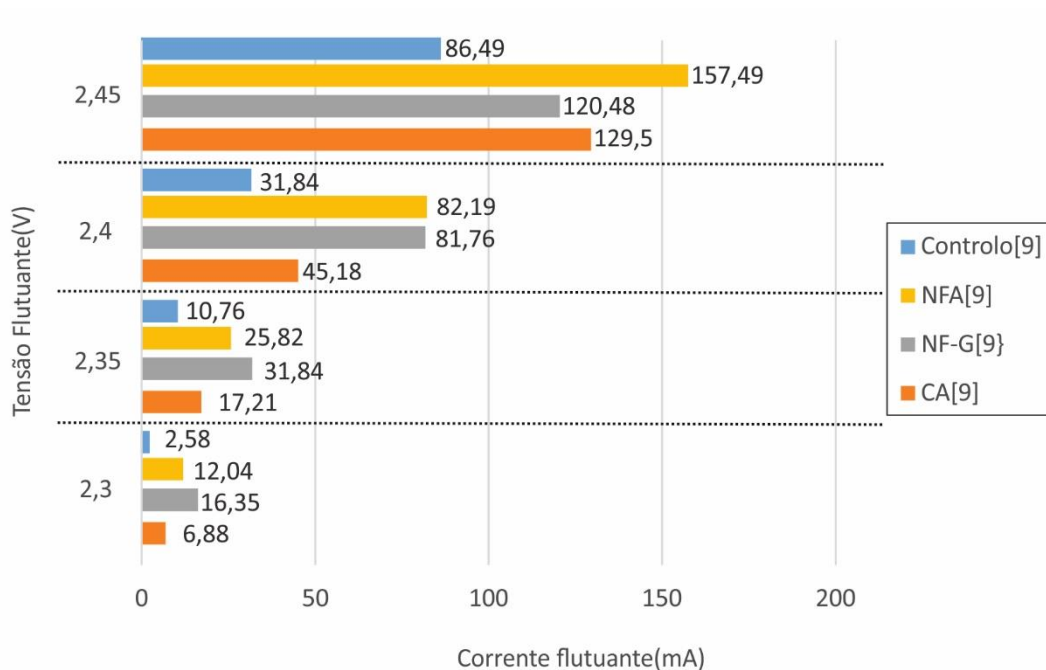
Tabela 2.7 - Variação da corrente flutuante para uma tensão de 2,45V

Aditivo	Controlo-[30]	NFA[30]	CA[30]	NF-G[30]
Corrente flutuante(mA)	127	199	159	166
Tensão flutuante(V)	2,45	2,45	2,45	2,45

Tabela 2.8 - Variação da corrente flutuante para uma tensão de 2,25V

Aditivo	0,2 % NF1[24]	0,5% NF1[24]	NF1-G[24]	0,5% NF2[24]	NF2-G[24]	0,5 % NF3[24]	NF3-G[24]
Corrente flutuante(mA)	130,28	221,83	321,13	250	301,41	370,42	338,73
Tensão flutuante(V)	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25

Segundo R.Shane *et al.*[9] a relação corrente flutuante/área superficial não se pode afirmar uma vez que o carvão ativado apresenta uma área (2060 m²/g) muito superior á do negro de fumo de acetileno(75m²/g). Neste caso o autor optou por analisar a corrente flutuante dos três aditivos segundo 4 tensões flutuantes diferentes. Independentemente da tensão, os aditivos de carbono exibiram sempre valores superiores ao da amostra padrão, como se pode verificar na figura 2.6.

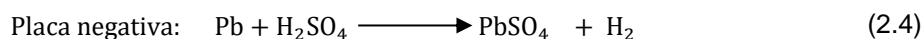
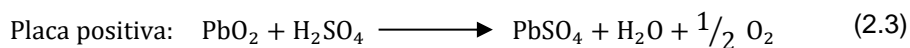
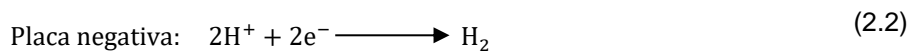
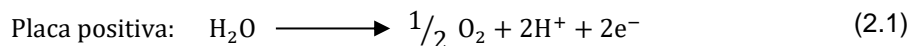


Legenda: CA - Carvão ativado; NF - Negro de Fumo; G - Grafite; NFA - Negro de fumo de acetileno

Figura 2.7 - Corrente flutuante segundo diferentes tensões

Perdas de gases e de peso

A decomposição da água e a consequente libertação de gases (evolução de oxigénio e hidrogénio) no mecanismo de funcionamento de uma bateria é um facto inegável. Tudo isto se procede mais acentuadamente aquando a bateria é sujeita a operações de sobre carregamento e a operações de auto descarga . As reações características destes regimes são respetivamente:



Nas reações de auto descarga não existe nenhuma corrente submetida á bateria pelo que se encontra em condições de circuito aberto. Analisando a reação que ocorre na placa negativa e sendo o potencial PbSO_4/Pb mais negativo que o H^+/H_2 , ao não existir nenhuma corrente no sistema a transferência dos eletrões para a placa oposta é impossibilitada formando-se assim hidrogénio.

Seguindo a mesma linha de raciocínio relativamente à placa positiva e tendo em conta que o potencial H_2O/O_2 é mais negativo que o $PbO_2/PbSO_4$ desencadeia-se a evolução do oxigénio.

Através da análise da tabela 2.9 realizada por R.Shane *et al.*[9] é possível verificar que as velocidades das reações que caracterizam a auto-descarga aumentam com a adição de carbono podendo-se supor que em certas alturas o aditivo funciona como um cátodo local no interior da massa ativa negativa. O teste foi realizado por um período de seis meses onde se verificou que cerca de 46% do desempenho da bateria que continha carvão ativado foi desperdiçado para as reações de auto descarga. Curiosamente, este aditivo é o que corresponde ao de maior área superficial. Globalmente todas as amostras com os aditivos de carbono apresentaram perdas de capacidade associadas á auto descarga superiores á amostra controlo.

Tabela 2.9 - Perda de capacidade resultante da auto descarga

Amostras	Perda percentual de capacidade relativamente á capacidade inicial (%)
Controlo[9]	26,34
NF-G[9]	30,97
NFA[9]	33,49
CA[9]	45,54

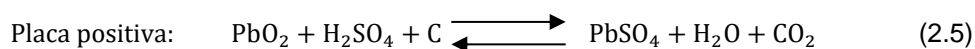
Segundo E.L.Nethaji *et al.*[24] a associação do carbono com o aumento das condições de auto descarga não é tão direta. Neste caso procedeu-se a um período de 60 dias onde se registou a queda de voltagem por dia em circuito aberto. A média diária das quedas de tensão pode ser observada na tabela 2.10. Verifica-se que a auto-descarga não é muito influenciada pela presença dos aditivos de carbono onde a queda mais acentuada (1,18mV/dia) coincide com a mistura de grafite que corresponde ao segundo maior aditivo (no que diz respeito á superfície BET). A maioria dos aditivos, apesar de apresentarem áreas superficiais bastante distintas originaram quedas de tensão semelhantes.

Tabela 2.10 - Queda de tensão diária

Aditivo	Queda de tensão por dia(mV/dia)
0,2 % NF1[24]	1
0,5% NF1[24]	1,1
NF1-G[24]	0,91
0,5% NF2[24]	0,98
NF2-G[24]	1,18
0,5 % NF3[24]	1,1
NF3-G[24]	1,1

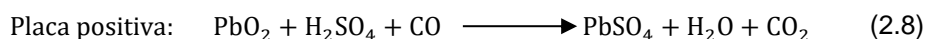
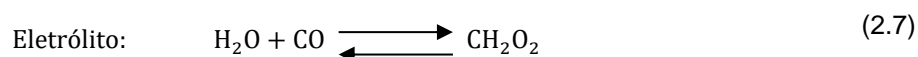
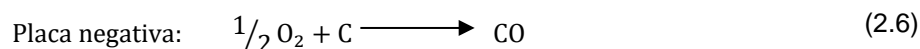
Para além das reações características da auto descarga e sobrecarga encontra-se ainda uma outra associada á corrosão da placa positiva que vai prevalecendo com o decorrer do período de atividade da bateria.

Com o incremento de carbono assim como aquele que se encontra intrínseco na formulação do *expander* também é necessário considerar a reação que corresponde á oxidação do mesmo:

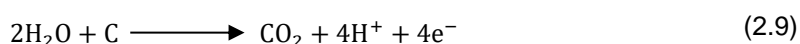


Em todas as reações é o equilíbrio entre o ciclo de oxigénio e a sua eficiência [33] que irá ditar a perda de gases ou regular a utilização do oxigénio para outros fins para além do ciclo, como é o caso da corrosão[34]. O conceito de eficiência neste contexto coincide com a rapidez com que o oxigénio proveniente da placa positiva chega ao elétrodo negativo. Esse oxigénio ao chegar á placa negativa é recombinado. A recominação permite uma inibição da evolução do hidrogénio que decorre na placa negativa. É nesta etapa que o carbono tem influência no que diz respeito á libertação de hidrogénio pois o oxigénio que naturalmente se iria recombinar ao reagir com o chumbo (Pb) presente no elétrodo negativo sofre uma competição por parte do carbono. Desta forma a inibição do hidrogénio não é tão significativa acabando por se formar mais deste composto.

Por outro lado, parte do oxigénio em vez de ser captado e oxidar o Pb na placa negativa oxida o carbono (reação 2.6) dando origem ao monóxido de carbono que, ao ser parcialmente solúvel em ácido sulfúrico e solúvel em água formará ácido metanoico. Este último ao se encontrar em equilíbrio com o monóxido (reação 2.7) é enviado para o elétrodo positivo produzindo-se assim dióxido de carbono(reação2.8).



No decurso de formação do dióxido de carbono resultante da oxidação do carbono originam-se iões de hidrogénio:



De forma a balancear a reação anteriormente demonstrada os iões são utilizados para a evolução de hidrogénio:



Conclui-se assim que o carbono claramente influencia o aumento de hidrogénio no sistema seja indiretamente (através do impedimento da inibição do hidrogénio por competição com o oxigénio) seja diretamente (através do fornecimento de eletrões e iões na formação do dióxido de carbono).

A contribuição para a evolução de hidrogénio pode ser averiguada através do estudo de M.Bleuca *et al.* [35]. Estes, partindo de aditivos de carbono com áreas superficiais distintas e misturando-os com 2 lignosulfatos diferentes obtiveram 6 misturas. Posteriormente averiguaram o sobre potencial do elétrodo negativo para cada mistura quando o fim de carga alcançou os $0,98 \times 10^3$ A/cm². Os dados das misturas assim como a área superficial dos carbonos podem ser visualizados na tabela 2.11 e os resultados na tabela 2.12.

Tabela 2.11 - Características das misturas no estudo da evolução de hidrogénio[35]

mistura	Aditivo	Lignosulfato	% em peso de carbono	Área superficial BET do carbono (m ² /g)	Tamanho médio da partícula de lignosulfato (µm)
1	C1[35]	2	1,5	18	0,9
2	C1[35]	1	1,5	18	1,4
3	C2[35]	1	1,5	25	1,4
4	C3[35]	2	1,8	125	0,9
5	C4[35]	2	0,8	120-180	0,9
6	C5[35]	1	0,15	1300-1550	1,4

Tabela 2.12 - Sobrepotencial das misturas[35]

mistura	Sobre Potencial(V)
1	-0,335
2	-0,3
3	-0,315
4	-0,275
5	-0,32
6	-0,33

Quanto maior for o sobre potencial (em valor absoluto) menor será a evolução do hidrogénio. É na mistura 4 onde a libertação de hidrogénio é mais acentuada contrariamente á mistura 1. Concentrando apenas no parâmetro da quantidade de carbono verifica-se de um modo geral que quanto maior for a quantidade maior será a evolução. A mesma associação é feita para a área superficial dos aditivos dado que apesar das poucas concentrações das misturas 5 e 6, os valores do sobre potencial são praticamente semelhantes com os das misturas que contêm os aditivos de menor área.

Com o intuito de perceber melhor a relação entre a área superficial e a evolução de hidrogénio, J.Settelein *et al.* [33] avaliaram seis aditivos, 5 dos quais corresponderam a carvão ativado com tamanhos de partículas diferentes e o restante a um negro de fumo. As características destes aditivos estão dispostas na tabela 2.13.

Tabela 2.13 - Características dos aditivos utilizados por J.Settelein *et al.*[33]

Aditivo	Tamanho médio da partícula(nm)	Superfície BET(m²/g)	Superfície externa(m²/g)
CA1[33]	352	717	12,9
CA2[33]	118	734	38,3
CA3[33]	81	755	56,4
CA4[33]	37	742	120
CA5[33]	22	765	192
NF[33]	104	28	28

Neste estudo o potencial medido foi ajustado de forma a ficar entre o potencial de equilíbrio do Pb/PbSO₄ a 1V v.s Ag/Ag₂SO₄ e o início do potencial correspondente à evolução do hidrogénio a 1,5V v.s Ag/Ag₂SO₄. Para cada aditivo foi medida três vezes a corrente normalizada correspondente ao início das reações de libertação do gás (potencial 1,5V). A média das medições obtidas está presente na tabela 2.14, onde dá para compreender que nos aditivos com menor tamanho de partícula e consequentemente maior superfície externa, o início da evolução de hidrogénio desencadeia-se mais prematuramente.

Tabela 2.14 - Média da corrente normalizada de cada aditivo

Aditivo	Média da corrente normalizada (mA/Ah)
CA1[33]	-14,02
CA2[33]	-33,02
CA3[33]	-96,57
CA4[33]	-240,18
CA5[33]	-333,33
NF[33]	-46,23

Por último, relacionado com evolução dos gases no sistema das baterias está a perda de peso desta ao longo do tempo. M.Fernández *et al.*[29] também verificaram que tipo de influência os aditivos (diferentes dos estudados para a aceitação de carga) teriam no empobrecimento do peso das baterias. Assim, para vários números exatos de ciclos registou o peso das baterias sendo que estes dados encontram-se ilustrados na figura 2.8. As concentrações dos carbonos presentes nas amostras estão dispostas na tabela 2.15. As diferenças entre as amostras 2/3 e as amostras 1/4 residem no facto de a

3 apresentar 1,5% de fibra de vidro na composição da NAM e a 4 possuir uma menor densidade da PAM(*Positive active material*).

Tabela 2.15 - Concentrações de carbono de cada amostra

Amostra	% de carbono
Controlo[29]	0,2
G5[29]	1,5
G7[29]	1,5
G6[29]	1,5
G8[29]	1,5

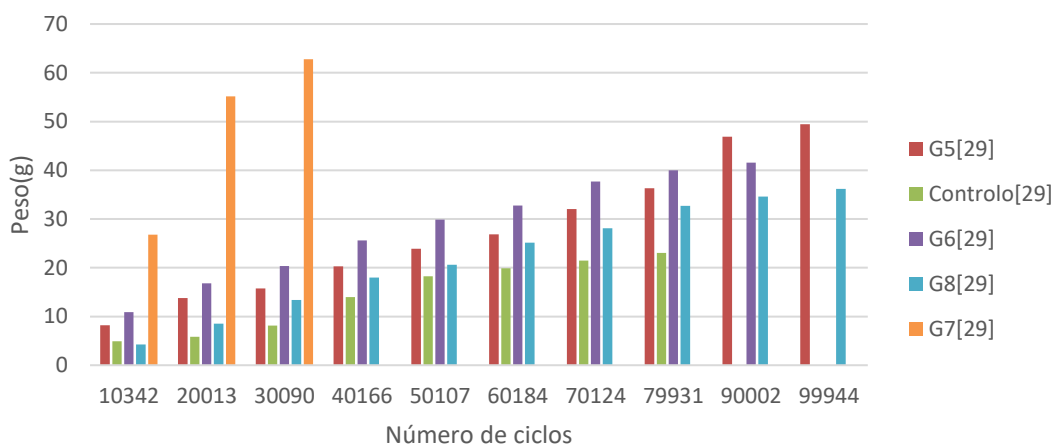


Figura 2.8 - Perdas de peso ao longo dos ciclos

Através da análise verifica-se que a perda de peso é sempre maior comparativamente ao da amostra padrão que coincide com a amostra que contém menor concentração total de carbono proveniente do aditivo e do *expander*. As amostras que contêm o aditivo G6, de menor área superficial ($9 \text{ m}^2/\text{g}$), são as que no geral perdem mais peso atingindo um máximo de 62,75g nos 30090 ciclos.

Apura-se assim que quanto maior for a quantidade de carbono maior será as perdas de peso da bateria. Isto pode ser explicado pelo facto de se consumir água para a produção de CO_2 onde por cada mole de CO_2 consome-se 2 moles de água (reação 2.9). É natural que se verifique uma maior perda de peso com a adição de carbono uma vez que para além da perda de peso que naturalmente se desencadeia nas baterias padrão, o carbono tem consigo associado uma maior libertação de hidrogénio e consumo de água.

3. Materiais e Métodos

Os aditivos analisados neste estudo (figura 3.1) corresponderam todos a negro de fumo com a distinção de que o A fora um negro de fumo de lâmpada enquanto que os restantes coincidiram com negros de fumo de fornalha. É de notar que todos os negros de fumo de fornalha sofreram um processo de grafitação correspondendo assim a carbonos grafitados com exceção do aditivo D que sofreu um tratamento na sua superfície passando a ser classificado como carvão ativado. A composição e a especificação conhecidas dos mesmos estão presentes na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição dos aditivos em estudo

Aditivo A	Carbono (% peso)	98	Aditivo B	Carbono (% peso)	100
	Componentes voláteis (105°C) (% peso)	<1		Número de adsorção de óleo (ml/100g)	100-130
	Resíduos calcinados (% peso)	<0,3		Fe(ppm)	<20
	Fe(ppm)	<10		Total Co,Cr,Cu,Fe,Mn,Ni(ppm)	<30
	Cl (ppm)	<10			
	Óleos e gorduras (% peso)	1,5			
Aditivo C	Carbono (% peso)	100	Aditivo D	Carbono (% peso)	30-55
	Número de adsorção de óleo (ml/100g)	150-180		Água (% peso)	40-60
	Fe(ppm)	<20		Compósito (% peso)	4--15
	Total Co,Cr,Cu,Fe,Mn,Ni(ppm)	<40		Fe(ppm)	<50
			Total Co,Cr,Cu,Fe,Mn,Ni(ppm)	<60	

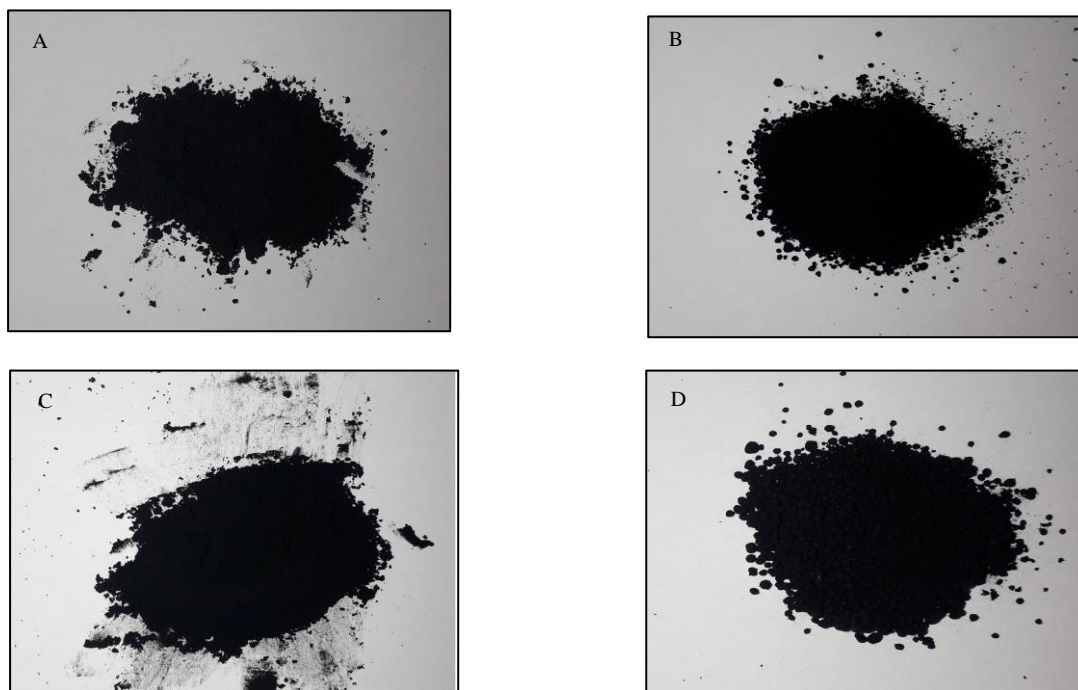


Figura 3.1 - Aditivos de carbono

Inicialmente caracterizou-se a matéria-prima antes de se partir para a verificação da sua influência no processo e no desempenho das baterias. Para tal, foi averiguada a afinidade dos aditivos com a água através da determinação do ângulo de contacto de cada carbono com o intuito de perceber a facilidade de mistura dos mesmos durante o processo de fabrico. Além disto recorreu-se á técnica de absorção de azoto para a determinação da área superficial dos aditivos. Uma vez realizadas estas duas metodologias para os carbonos em questão, definiram-se as formulações necessárias para a produção das pastas assim como qual o tipo de bateria que serviria de protótipo. Assim, para o procedimento experimental recorreu-se á produção de 100 baterias segundo o processo de manufatura adotado pela empresa Exide. Utilizou-se como modelo base a bateria AGM 155FTX e foram estabelecidas 4 versões diferentes (consoante o aditivo utilizado). Para cada versão foram produzidas aproximadamente 25 baterias sendo que a diferença entre as versões residiu apenas na formulação da pasta negativa. A versão A correspondeu á bateria controlo neste estudo uma vez que o aditivo usado é o habitualmente adicionado na formulação da NAM para a maioria das baterias fabricadas na empresa. Na tabela 3.2 está exposta a composição detalhada da formulação da pasta negativa referente a cada versão.

Tabela 3.2 - Formulação da pasta negativa

Pasta negativa Composto	Versão			
	A(controlo)	B	C	D
Óxido de chumbo (Kg)	750	500	500	500
Ácido sulfúrico (Kg)	57	41	40	40
Água desionizada (Kg)	85	53	53	54
Sulfato de Bário (Kg)	2,62	1,75	1,75	1,75
Fibras de poliéster(Kg)	0,75	0,5	0,5	0,5
Indulina AT(Kg)	1,724	-----	-----	-----
Aditivo de Carbono (%)	1,8	0,6	0,8	0,3
Vanisperse HT1(Kg)	-----	1,05	1,05	1,25

Durante a fase de fabrico foram analisadas as características das pastas, a porosidade das placas através da técnica por intrusão de mercúrio e o comportamento das versões na fase de formação e carga.

Uma vez produzidos os protótipos estes foram submetidas a diversos testes eletroquímicos. Os testes aplicados corresponderam á:

- Avaliação do comportamento de auto descarga;
- Ciclos de descarga diária;
- Avaliação do comportamento de recarga(aceitação de carga);
- Capacidade;

Ainda se realizou uma análise às baterias para conferir a homogeneidade entre elas no que diz respeito aos componentes que as constituem e validá-las para a submissão dos testes elétricos. Obteve-se assim a informação do peso, tensão, saturação, estratificação, conteúdo em sulfatos, aderência e qualidade da formação para cada uma das versões.

3.1 Caracterização da matéria prima

3.1.1 Ângulo de contacto

A medição do ângulo de contacto das amostras foi efetuada utilizando o método da gota suspensa através do goniómetro CAM100 da KSV onde o software associado ao aparelho correspondeu ao CAM100. O intervalo dos frames selecionado foi de 10000 e 1000 (para a amostra D) enquanto que o número dos mesmo foi de 10.

Antes da colocação das amostras no suporte do aparelho, utilizou-se um medidor de bolha para garantir que a superfície não apresentava nenhum tipo de inclinação. Seguidamente as amostras foram colocadas no suporte do equipamento e acoplou-se uma seringa com uma agulha de 1 mm de diâmetro. O líquido testado na superfície foi água destilada. Uma vez colocada a seringa no respetivo suporte reproduziu-se gentilmente uma bolha de cerca de 6 micrómetros de diâmetro a qual fora largada em cima da superfície a uma distância de aproximadamente 8 mm. A temperatura da sala onde se executou este método encontrava-se á temperatura ambiente (23°C).

As amostras (A, B e C) foram preparadas (figura 3.2) sob fita adesiva dupla e colocadas em lamelas de vidro (76 mm x 26 mm x 1,1mm). Os aditivos foram uniformemente distribuídos e pressionou-se gentilmente com uma espátula de metal para que as superfícies ficassem lisas. Relativamente á amostra D, fabricou-se uma *pellet* cilíndrica (12 mm x 2mm) através de uma prensa hidráulica manual aplicando-se uma tonelada durante cerca de 25 segundos.

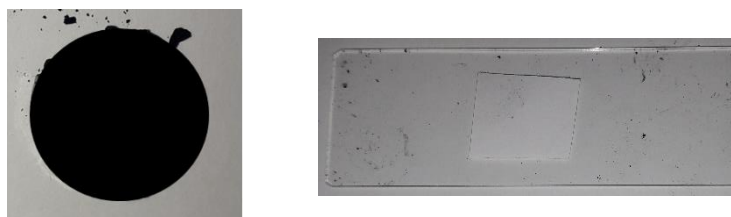


Figura 3.2 - Preparação das amostras

A determinação do ângulo de contacto foi realizada a partir dos dados de cada reprodução. Cada reprodução apresentou 10 pontos que resultaram da média do ângulo de contacto esquerdo e do direito determinados pelo *software*. A partir desses valores, representou-se as médias em função do tempo a que foram medidas e selecionaram-se os *outliers*. Posteriormente eliminaram-se os pontos e calculando a média entre as diferentes reproduções obteve-se o ângulo de contacto representativo de cada aditivo.



Figura 3.3 - Goniómetro

3.1.2 Determinação da área superficial

A determinação da área superficial para a caracterização dos aditivos em estudo foi realizada pelo aparelho *Micromeritics ASAP 2000* com o software *MicroActive 3.0* por parte do centro de investigação LAQV/Requimte da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. As amostras foram desgaseificadas sob vácuo a 200°C durante um período superior a duas horas com exceção do aditivo D que foi desgaseificado a 100°C. Utilizou-se 0,1385 g para amostra A, 0,1983 g para a amostra B, 0,0926 g para a amostra C e 0,2152 g para a amostra D. A determinação foi executada recorrendo a azoto a -195,8°C com um intervalo de equilíbrio de 5 segundos aplicando o método de estimativa de ponto único segundo a teoria BET:

$$A_s = \frac{V(1 - \frac{P}{P_0})N_{av}A_x}{v_m} \quad (3.1)$$

A pressão relativa selecionada foi de aproximadamente 0,3 para todas as amostras enquanto que a área da secção reta da molécula de azoto fora de 16,2 Å. Relativamente ao aditivo D fez-se uma repetição do método uma vez que a perda de massa ocorrida no processo de desgaseificação foi mais significativa que as restantes amostras. Neste caso o peso da amostra utilizado foi de 0,2539 g.

3.3 Fase de fabrico

3.3.1 Preparação da pasta negativa

O procedimento para todas as versões foi o mesmo. Inicialmente, adicionou-se manualmente os aditivos em causa. Quanto á preparação das versões B, C e D foi previamente misturado o sulfato de bário, as fibras, o *expander* e os respetivos aditivos num mesmo saco (figura 3.4) de forma a facilitar o procedimento na amassadora. Na versão controlo(A) o saco contendo a mistura destes componentes já vinha concebido por parte do fornecedor.



Figura 3.4 - Saco de mistura

Posto isto, introduziu-se manualmente os sacos na amassadora e adicionou-se a quantidade total de óxido de chumbo onde posteriormente se misturou a seco durante 1,5;3;6 e 5 minutos para as versões A, B, C e D respetivamente.

O óxido utilizado para todas as versões apresentou um nível de oxidação entre os 71% e os 77% % com uma percentagem de chumbo livre entre os 23% e os 29%, tendo sido produzido no mesmo moinho de bolas. Após a mistura seca adicionou-se água desionizada sendo a mistura húmida agitada durante 5 minutos para todas as versões com exceção da pasta C que fora sensivelmente mais tempo (15 minutos). Seguidamente recorreu-se a vácuo até se atingir uma pressão inferior a 300 mbar e adicionou-se à amassadora com um caudal de 7-10 kg/min ácido sulfúrico com uma concentração de 78% e uma densidade de 1,4 g/cm³. Finalmente mediu-se a densidade e a penetração da pasta, A temperatura máxima atingida na amassadora para todas as pastas foi de 46°C.

É de notar que foi necessário acertar a formulação da tabela 3.2 devido á especificação final que as pastas teriam de apresentar. Assim, ajustou-se a quantidades das pastas das versões C e D. Esse ajuste coincidiu com a adição sequencial de 8 litros de água para a pasta C uma vez que esta se encontrava muito seca. A adição foi feita repartidamente adicionando 4 L espaçados por um tempo de mistura de 300 s. No caso da pasta D acrescentou-se no total 1 L de ácido com um tempo de mistura de 300 s uma vez que a pasta inicialmente apresentava uma densidade baixa. Para além disto na preparação desta recorreu-se à supressão do vácuo deixando apenas ligada a aspiração da amassadora.

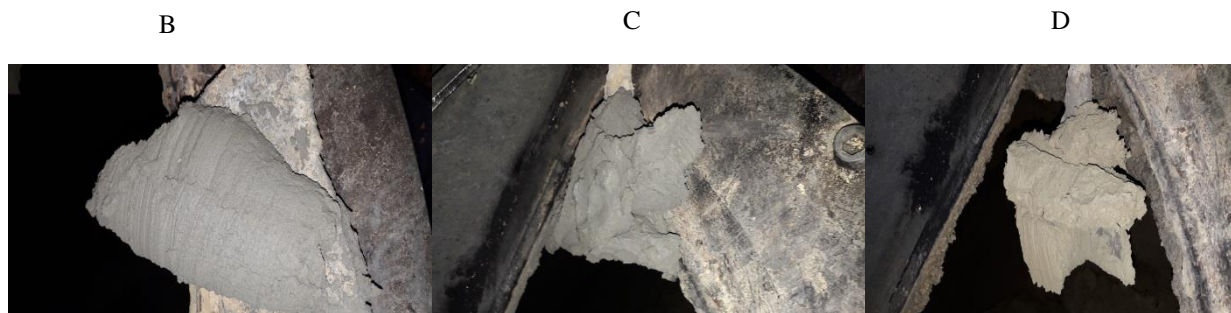


Figura 3.5 - Pastas com os diferentes aditivos com exceção do A

3.3.2 Secagem instantânea

Após a produção das pastas estas foram enviadas para um cone cilíndrico conduzindo-as para uma tremolha para que as mesmas pudessem prosseguir para o empastamento. Aqui, as pastas foram colocadas em armaduras produzidas por fundição de gravidade com 1,66 mm a partir de uma liga com uma composição de 0,2-0,26% em estanho, 0,12-0,14% em cálcio e 0,010-0,015% em alumínio. Posteriormente passaram por um túnel de secagem instantânea durante aproximadamente 10 s com uma frequência de 17 Hz de forma a diminuir o teor de humidade superficial da placa e seguirem para as câmaras de sazonalamento. A temperatura do túnel foi medida visualmente pelo controlador/indicador de temperatura do equipamento e a humidade das pastas antes e depois da passagem pelo túnel por um medidor de humidade relativa *HE* da *Mettler Toledo*. Nesta última a pasta foi retirada do centro e de todos os extremos das placas.

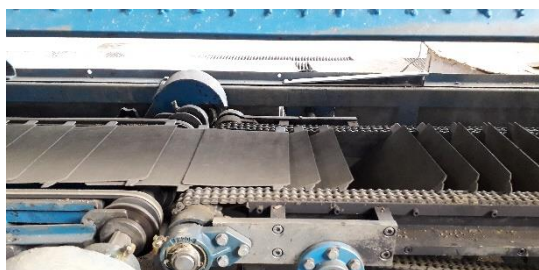


Figura 3.6 – Secagem instantânea das placas

3.3.3 Sazonamento

Após a passagem pelo túnel de secagem e a colocação de todas as placas devidamente identificadas em paletes estas seguiram para 2 câmaras de sazonalamento, onde as versões A, B e D foram colocadas em câmaras comuns.

O processo de sazonalamento da pasta C teve a duração de aproximadamente 2 dias dividindo-se em três etapas: a de enchimento, a de cura e a de secagem. A primeira etapa decorreu durante um período de 10 h onde a humidade relativa introduzida no programa foi de 99% e a temperatura de 50°C, com um ventilador a 45 rpm e uma temperatura média da caldeira de 96,2°C.

A fase de cura teve um tempo de duração de aproximadamente 22,93 h em que o ventilador se manteve sempre nas 70 rpm. O *set-point* da humidade foi variando entre os 95% e os 80% com um

intervalo de 5 unidades percentuais assim como a temperatura entre os 50 e os 60 °C. Durante esta fase a caldeira apresentou uma temperatura média de 95,73°C.

Por fim, na fase de secagem a duração fora de cerca de 15 h, a temperatura média da caldeira de 96,44 °C e o ventilador operou sempre a 100 rpm. A temperatura e a humidade relativa introduzidas no programa foi de 60%,40%,20% e 10% para a humidade e 70°C e 60°C para a temperatura.

Relativamente ao sazonalamento em comum das versões A, B e D este também decorreu durante 2 dias e o programa introduzido foi igual ao da C variando apenas nas temperaturas médias das caldeiras em cada fase. Na fase de enchimento a temperatura média da caldeira foi de 80, 27°C, na segunda fase de 94,7°C e na última etapa do sazonalamento a caldeira registou uma temperatura média de 97,36°C.

Após a retirada das placas da câmara de sazonalamento estas ficaram a repousar no exterior para prosseguirem para etapa de corte. Nesta altura seleccionou-se 1 placa de cada tipo para analisar a porosidade das pastas sazonaladas.

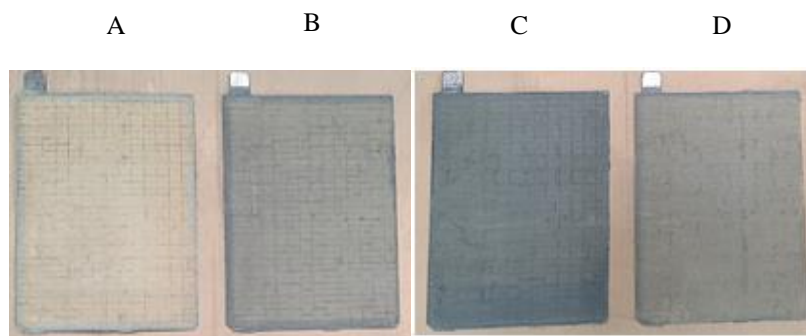


Figura 3.7 - Placas após sazonalamento

Porosidade por intrusão de mercúrio(MIP)

A análise da porosidade foi realizada pelo centro de investigação LAQV/Requimte. da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa. Utilizou-se como aparelho o *AutoPore IV 9500* num intervalo de pressão entre os 0,05 e os 33000 psi. As amostras analisadas foram retiradas do centro das placas após o sazonalamento (figura 3.8) e sujeitas a um pré-aquecimento. O aquecimento foi feito a 110°C e o tempo de evacuação foi de 5 minutos a uma pressão de 50 µmHg. Para a análise recorreu-se a 2,5841 g da pasta sazonalada da versão A, 2,2144 g da B, 2,5611g da C e 2,2386g da versão D. O tempo de equilíbrio foi de 20 segundos tanto para a fase de baixa como para a de alta pressão. O mercúrio apresentou uma tensão superficial de 485 dynes/cm, uma densidade de 13,534 g/mL e um ângulo de contacto de avanço de 140° e de recuo de 125° para todas as amostras utilizadas. Adquiriram-se os seguintes gráficos:

- Intrusão cumulativa em função da pressão;
- Incremento de intrusão em função do diâmetro;
- Diferencial linear de intrusão em função do diâmetro;
- Diferencial logarítmico de intrusão em função do diâmetro;

- Área cumulativa do poro em função do diâmetro;

Através da interpretação destes gráficos obteve-se o volume total dos poros, a área total dos poros e a porosidade. Verificou-se ainda o poro limitante em cada amostra assim como o diâmetro crítico.

O poro limitante foi obtido através da observação do diâmetro a partir do qual não existia variação no volume de mercúrio intrudido. Quanto ao diâmetro crítico verificou-se entre dois pontos qual é que apresentava maior inclinação e uma vez encontrado esse dois pontos selecionou-se o valor mais alto.

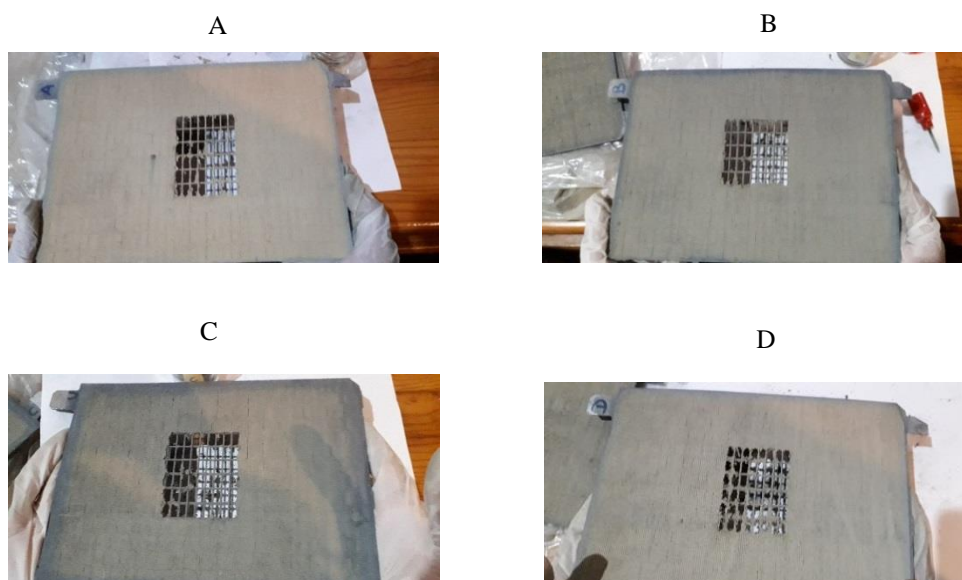


Figura 3.8 - Centro das placas onde foram retiradas as amostras

3.3.4 Corte, montagem e enchimento

Após o período de sazonalidade procedeu-se ao corte de placas. Uma vez cortadas estas foram enviadas para uma linha de montagem onde se alternou as placas positivas e as negativas separadas pelo separador de forma a se obter os elementos. Após os elementos estarem concebidos estes foram colocados no interior do bloco das baterias por compressão ($\geq 32\%$) juntamente com as uniões. Seguidamente foi feito um rastreamento ao curto circuito com um aparelho de teste *Neppel* apresentando uma sensibilidade de 45% e uma tensão de controlo entre os 600V e os 1500V. Todas as baterias encontraram-se aptas sendo enviadas para uma máquina de soldadura elétrica para incorporar as uniões. Após esta fase foi realizada novamente a verificação da existência de curto-circuitos onde novamente todas passaram. Posteriormente foram colocadas as tampas por termossoldadura a uma temperatura de aproximadamente 375°C e os terminais soldados por indução. Finalmente, antes de se proceder ao enchimento das baterias estas foram ainda sujeitas a um teste de estanquidade durante aproximadamente 5 segundos por injeção de ar comprimido entre os 470-900 mbar de forma a averiguar a presença de fugas não tendo sido detetada nenhuma. Por último as baterias seguiram para uma máquina de enchimento onde foi introduzido ácido sulfúrico a 5-6°C com uma densidade de 1,255 g/cm³.

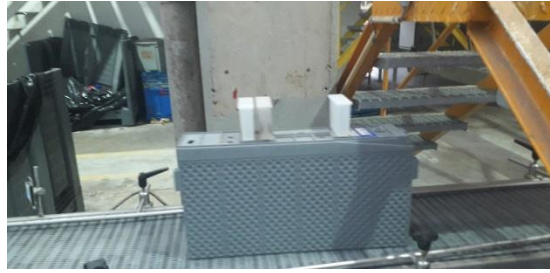


Figura 3.9 - Bateria após enchimento

3.3.5 Formação e carga

Através da utilização de uma unidade de aquisição de dados/multímetro digital *Fluke Hydra Series 3* analisou-se 2 baterias de cada versão a partir do momento em que estas foram para as mesas de cargas sendo todas sujeitas ao mesmo programa. Em cada terminal da bateria foram introduzidos ligadores para analisar a tensão das baterias ao longo do programa e colocou-se um termopar no interior de cada bateria (através das válvulas de processo) para analisar a sua temperatura.

O programa de carga consistiu na alternância de 17 passos constituídos por períodos de carga, descarga e de pausa. A duração foi cerca de 65,65 h onde a corrente aplicada variou entre os 0-28 A enquanto que a tensão limite foi variando entre os 6-780 V. Nos 17 passos apenas um correspondeu a uma fase de descarga com uma corrente e a uma tensão de cerca de 28 A e 128,4 V respetivamente. Ao longo da formação e carga as baterias estiveram parcialmente emersas em água a uma temperatura média de 26,55 °C.



Figura 3.10 - Baterias nas mesas de carga e formação

Após o programa de formação e carga ter terminado registou-se a quantidade de água perdida. Para tal recorreu-se á expressão 3.2 tendo sido necessário o registo dos pesos das baterias em 3 etapas diferentes (depois da montagem, depois do enchimento e depois da formação e carga). Para o registo dos pesos utilizou-se as balanças presentes nas zonas respetivas através da leitura dos códigos associados às baterias. Os pesos que por algum lapso não foram registados tiveram de ser tirados manualmente.

$$Q_{H_2O} = \frac{M_e - M_v}{M_c - M_v} \quad (3.2)$$

Através dos cálculos intermédios para a resolução da 3.2 conseguiu-se obter a quantidade de eletrólito enchido. Tendo estes valores expressou-se ainda a perda de água durante a fase de carga e formação em percentagem segundo a expressão 3.3

$$\%Perda\ de\ água = \frac{Q_{H_2O}}{Q_{H_2SO_4}} * 100 \quad (3.3)$$

3.4 Análise das baterias

Aquando terminado o programa de carga e formação das baterias selecionou-se uma de cada versão para analisar o seu interior e verificar as diferenças entre as características inerentes (saturação, estratificação, conteúdo em sulfatos, qualidade da formação das placas, aderência) aos componentes que as constituem.

Antes de se proceder á abertura de cada versão foi necessário libertar os gases acumulados no seu interior através do alívio das válvulas para impossibilitar a ocorrência de explosões aquando se passasse a rebarbadora elétrica para a desmontagem. Estrategicamente cortou-se a tampa das baterias (figura 3.11) de forma a que o interior não ficasse danificado.

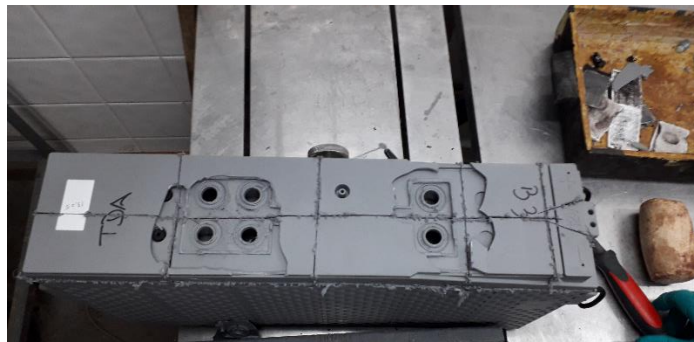


Figura 3.11 - Estratégia de corte

Na figura 3.12 é possível verificar as baterias abertas.



Figura 3.12 - Interior das baterias

3.4.1 Pesos e tensões

De forma a averiguar a uniformidade entre as baterias selecionadas para a abertura e utilizá-las como amostras representativas das restantes baterias produzidas verificou-se o peso das placas de três elementos de cada versão. Para tal foi necessário pesar ambas as placas, o separador e as respetivas uniões. Analisou-se ainda a tensão de cada elemento com recurso a um multímetro *Fluke 27*.

3.4.2. Saturação

Para verificar a saturação utilizou-se uma proveta de 50 ml e água. A água foi introduzida em dois elementos de cada versão até se formar uma poça de cerca de 1 cm sendo a base de referência o topo do elemento. Seguidamente deixou-se repousar durante aproximadamente 10 minutos para que a água chegasse ao fundo do elemento em causa. Após a passagem do tempo de repouso retirou-se o elemento e com uma pipeta de 10 ml através do auxílio de uma “pompete” mediu-se a quantidade de água que se encontrava no fundo. Para o cálculo da percentagem de saturação teve-se em consideração o volume total vazio da bateria (7836 ml) utilizando-se a seguinte expressão:

$$\%Saturação = \left(1 - \frac{V_a - V_e}{\frac{V_v}{6}} \right) * 100 \quad (3.4)$$

De acordo com os limites estabelecidos pela empresa considera-se que uma bateria está seca quando a percentagem em saturação é inferior a 94% e que apresenta ácido livre quando a saturação se encontra acima dos 98%.

3.4.3. Estratificação

A determinação da estratificação foi realizada primeiramente através da remoção dos elementos e posteriormente pelo isolamento do separador envolvido nas placas. Após o isolamento do separador este foi cortado em três partes (topo, meio e fim) de acordo com a sua disposição no interior da bateria (figura 3.13).

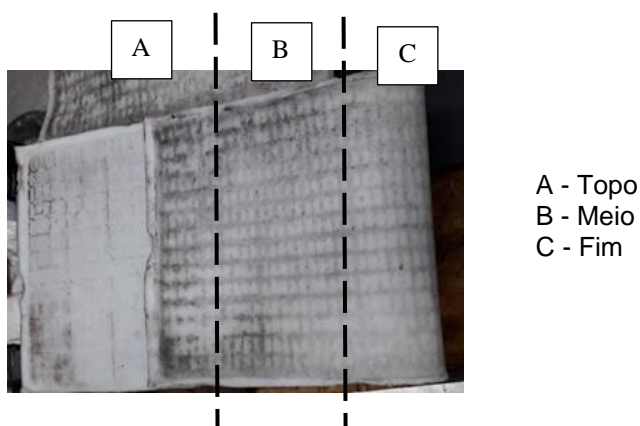


Figura 3.13 - Divisão do separador

Seguidamente extraiu-se o ácido contido em cada parte do separador para três copos correspondentes. Através do manuseamento de um densímetro *Mettler Toledo 30PX* verificou-se a densidade do ácido em cada uma das secções e a correspondente temperatura no momento da medição.

Após o registo dos dados fornecidos pelo densímetro corrigiram-se os valores medidos para a temperatura de referência estabelecida (20°C). O fator de correção utilizado regeu-se pela norma IEC 62877-1 assim como a expressão 3.5 para o cálculo da densidade:

$$\rho_r = \rho_m + f_c * (T - T_{ref}) \quad (3.5)$$

Tabela 3.3 - Fator de correção da densidade

Densidade(g/cm ³)	f _c (g/cm ³ por k)
1,1	5,0 × 10 ⁻³
1,15	6,0 × 10 ⁻³
1,2	7,0 × 10 ⁻³
1,3	7,5 × 10 ⁻³

Uma vez obtidas as medições e o respetivo acerto procedeu-se ao cálculo da percentagem de estratificação segundo a seguinte expressão:

$$\% \text{ Estratificação} = \left(\frac{\rho_b - \rho_t}{\rho_b} \right) \quad (3.6)$$

3.4.4. Formação e aderência

A análise da qualidade de formação das placas e verificação da aderência da pasta na armadura foi feita qualitativamente por registo visual. No caso da formação consoante a quantidade de pontos brancos (nas positivas) definiu-se uma boa ou má formação na medida em que quanto maior fosse a porção de pontos pior era a formação. Para o caso das placa negativas a formação foi averiguada através da passagem subtil do dedo na superfície da placa de forma a remover a camada de sulfatos(figura 3.14). Quanto maior fosse o excesso retirado pior era considerada a formação.

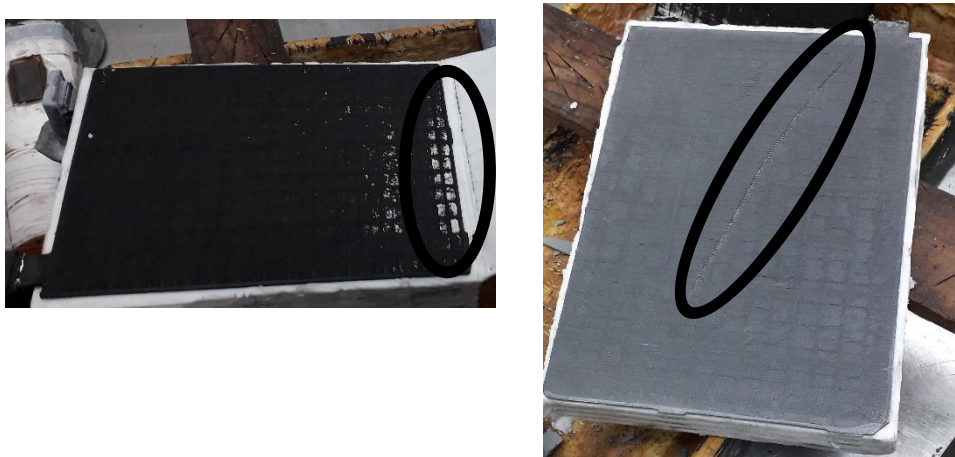


Figura 3.14 - Índicios de má formação das placas positivas(esquerda) e negativas(direita)

Relativamente á aderência, com o auxílio de um instrumento fino de metal pressionou-se do mesmo modo a placa para que a pasta fosse retirada. Consoante a quantidade de pasta agarrada nos filetes (figura 3.15) estabeleceu-se uma boa ou má aderência onde quanto maior fosse a quantidade de pasta e menos expostos estivessem os filetes melhor era a aderência.

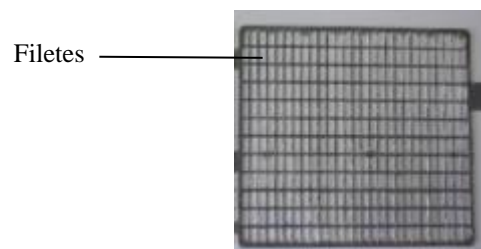


Figura 3.16 - Armadura e filetes

3.4.5 Conteúdo em sulfatos

A determinação da composição de sulfatos foi realizada pelos profissionais da empresa para cada placa de cada versão no laboratório químico da Exide segundo o seu protocolo. Para tal utilizou-se acetato nítrico, água oxigenada, acetato de amónio, água destilada e uma solução de cloreto de sódio. Fez-se diversos períodos de aquecimento e mistura até se atingir um determinado pH e foi-se misturando os diferentes reagentes. Adicionou-se ainda água e ácido sulfúrico com o intuito de limpar e remover as impurezas. Sabendo o peso inicial da amostra e o peso da mesma após a realização do método obteve-se a composição dos sulfatos segundo a seguinte expressão:

$$\%PbSO_4 = \text{Diferença de pesos} * 1,299 * 2 * 100 \quad (3.7)$$

3.5 Testes eletroquímicos

3.5.1 Capacidade

Foram selecionadas 5 baterias de cada versão submetendo-as a cinco regimes de descarga (C1,C3,C5,C8 e C10). De notar que para todas as velocidades de descarga realizou-se mais do que uma descarga. Para o regime C1 registou-se os valores de três descargas. Relativamente ao regime de descarga C3, verificou-se a capacidade após a primeira e a terceira descarga, para o C5 verificou-se a primeira e a segunda descarga, para o C8 registou-se apenas o valor da primeira descarga e finalmente para o regime C10 averiguou-se os valores da segunda e da terceira descarga.

As baterias antes do ensaio não foram sujeitas a qualquer tipo de carga e foram associadas a retificadores *Bitrode*. O teste iniciou-se após as mesmas estarem completamente carregadas. Seguidamente iniciou-se um período de descarga finalizando o teste aquando atingidas as tensões finais definidas segundo a cláusula 6.11 da IEC 60896-21 de 2004.

A cada regime padrão está associado um tempo e uma corrente de descarga assim como uma tensão final como se pode observar na tabela 3.4. Ao longo do período de descarga manteve-se a corrente constante.

Tabela 3.4 - Regimes de descarga

Regime	Duração (h)	Tensão final(V/célula)	Corrente(A)
C1	1	1,60	101,71
C3	3	1,70	42,62
C5	5	1,75	27,94
C8	8	1,75	16,80
C10	10	1,80	15,00

Sabendo a intensidade da corrente do regime padrão que se manteve constante ao longo do período de descarga e registando-se o valor do tempo de descarga até se atingir a tensão final por célula, determinou-se a capacidade das baterias segundo a expressão:

$$C = I_n * t_d \quad (3.8)$$

Foi necessário fazer acertos relativamente às capacidades tendo em conta a temperatura de referência (20°C) de acordo com a expressão 3.9. O fator de correção correspondente a cada regime está exposto na tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Fator de correção da temperatura para cada regime

Regime	γ
C1	0,010
C3	0,006
C5	0,006
C8	0,006
C10	0,006

$$C_{ref} = C / [1 + \gamma * (T - T_{ref})] \quad (3.9)$$

3.5.2 Auto-descarga

De forma a quantificar e verificar as perdas associadas às reações de auto descarga foram selecionadas 4 baterias onde cada uma delas no início do procedimento apresentou uma capacidade de pelo menos 3 horas a uma tensão final de corte de 1,70 V/célula. Posteriormente foram totalmente carregadas e colocadas em circuito aberto durante 50 dias á temperatura ambiente(25°C). Ao longo deste período foi-se registando as tensões de cada versão.

3.5.3 Comportamento de recarga

Foram selecionadas 4 baterias (uma de cada versão) e submeteram-se as mesmas a um estado de carga com uma tensão final de corte de 2.27 V/célula durante 24 horas com uma intensidade máxima de corrente flutuante de 30 Ah.Uma vez feito este passo seguiu-se um período de pausa durante 2 h.

Posteriormente, foi medida a tensão das baterias em causa e as mesmas foram sujeitas a um regime de descarga C10 com uma tensão final de corte de 1,80 V/célula. Seguidamente, as baterias foram recarregadas durante 72 h com uma corrente máxima de 30 A limitadas por uma tensão final de corte de 2,30 V/célula. Após o período de recarregamento determinou-se um fator de recarga a partir do quociente (expressão 3.10) entre os amperes recarregados em flutuante e os descarregados segundo o regime C10.

$$F_{72h} = \frac{C_f}{C_{C10}} \quad (3.10)$$

Finalmente as baterias foram descarregadas segundo uma velocidade de 15 amperes durante 5 h. Passado o tempo de descarga mediu-se a tensão de cada bateria e posteriormente cada versão foi novamente recarregada com uma corrente flutuante com as características á anteriormente utilizada durante o mesmo período. Calculou-se assim um novo fator de recarga segundo a expressão 3.11:

$$F_{168h} = \frac{C_f}{C_{C15/5}} \quad (3.11)$$

Similar ao teste realizado anteriormente, voltou-se a testar o comportamento de recarga de outras 4 baterias segundo a cláusula 6.14 da IEC 60896-21 de 2004. Neste caso mediu-se inicialmente as suas capacidades segundo um regime de descarga C10 com uma tensão final de corte de 1,80V/célula. Seguidamente todas baterias foram recarregadas com uma corrente flutuante de intensidade máxima de 30 A durante 24 h e uma tensão final de 2.27 V/célula. Posteriormente mediu-se as suas capacidades segundo o regime C10. Após a medição das capacidades voltou-se a recarregar totalmente as baterias com a mesma corrente flutuante durante 168 h registando-se o valor das suas capacidades C10 após o cessar desse período.

Determinou-se assim dois fatores de recarga (expressão 3.12 e 3.13), idênticos aos do primeiro procedimento, mas com a diferença de que estes têm em consideração a capacidade inicial das baterias enquanto que o primeiro fator considera a capacidade residual.

$$C_{r24h} = \frac{C_{24h}}{C_i} * 100 \quad (3.12)$$

$$C_{r168h} = \frac{C_{168h}}{C_i} * 100 \quad (3.13)$$

3.5.4 Ciclos de descarga diária

Inicialmente selecionou-se 4 baterias totalmente carregadas com uma capacidade de pelo menos 3 horas e uma tensão final de corte de 1,70V/célula. Posto isto mediu-se durante 44 dias a tensão das baterias no final de cada ciclo após a descarga. Cada ciclo foi constituído por um período de descarga constante de duas horas a uma corrente de 30 A seguido de um período de carga de 22 h a uma tensão de 2.29 V/célula com uma intensidade máxima de corrente flutuante de 30 A. Estes ciclos foram definidos segundo a cláusula 6.13 da IEC 60896-21 de 2004.

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização da matéria prima

Ângulo de contacto e afinidade com a água

Para a amostra A foram realizadas 6 reproduções, onde praticamente cada uma manteve-se consistente com exceção da última reprodução. No caso do aditivo B foram feitas igualmente 6 reproduções onde dentro de cada reprodução os dados mantiveram-se próximos uns dos outros. Relativamente às reproduções 2, 3 e 6 não foi possível a obtenção de dados nos intervalos de tempo (2-3 s e 7-9 s), (2-6 s) (1-2s e 8 s) respetivamente. Quanto ao aditivo C realizaram-se 5 reproduções onde todos os dados mantiveram-se coerentes entre si não contando com a primeira efetuada. O aditivo D foi sujeito apenas a duas reproduções, uma no topo da *pellet* e outra na base. Em ambos os casos as medições foram semelhantes. Os dados das medições correspondentes a cada reprodução estão dispostos no anexo I. Nas figuras 4.1,4.2,4.3 e 4.4 pode-se visualizar as médias globais de cada reprodução das diferentes matérias primas ao longo do tempo de medição a que foram sujeitas.

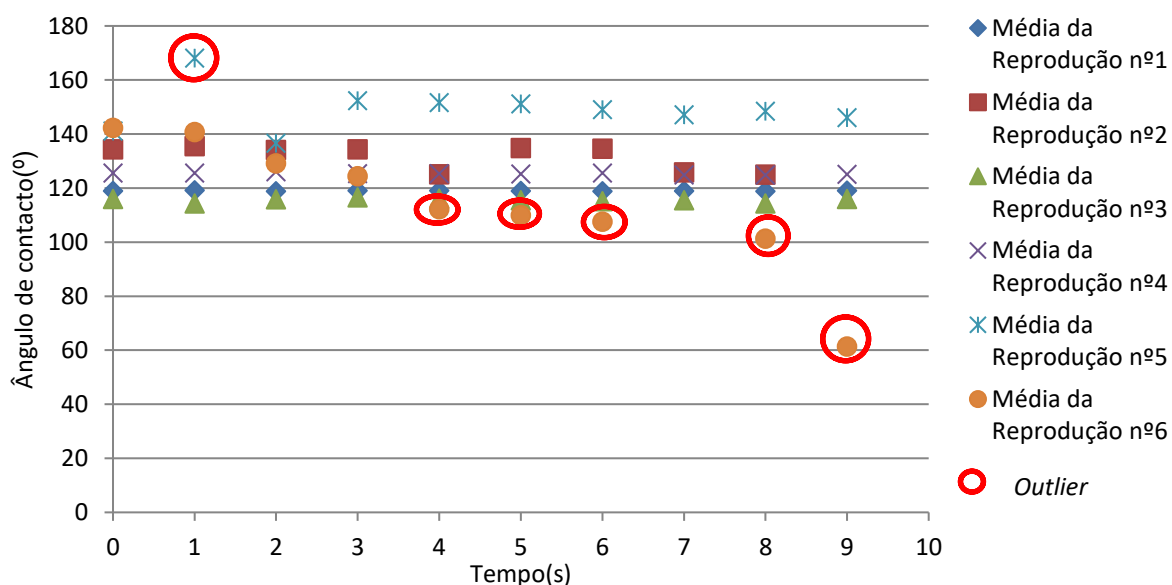


Figura 4.1 – Médias globais de cada reprodução do aditivo A em função do tempo

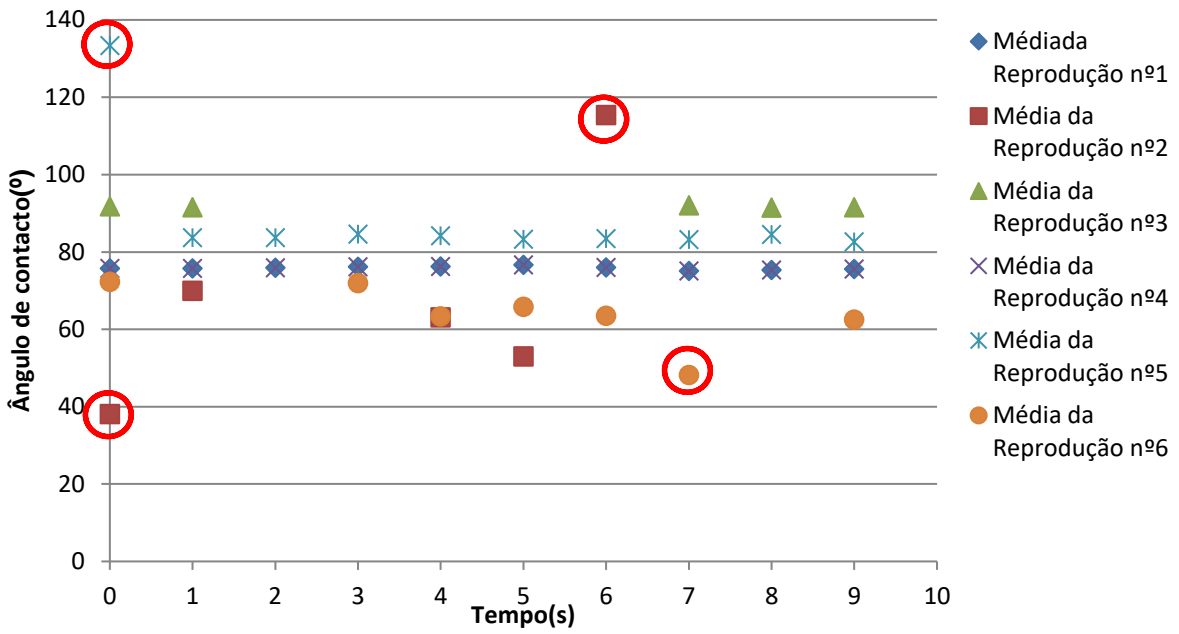


Figura 4.2 - Médias globais de cada reprodução do aditivo B em função do tempo

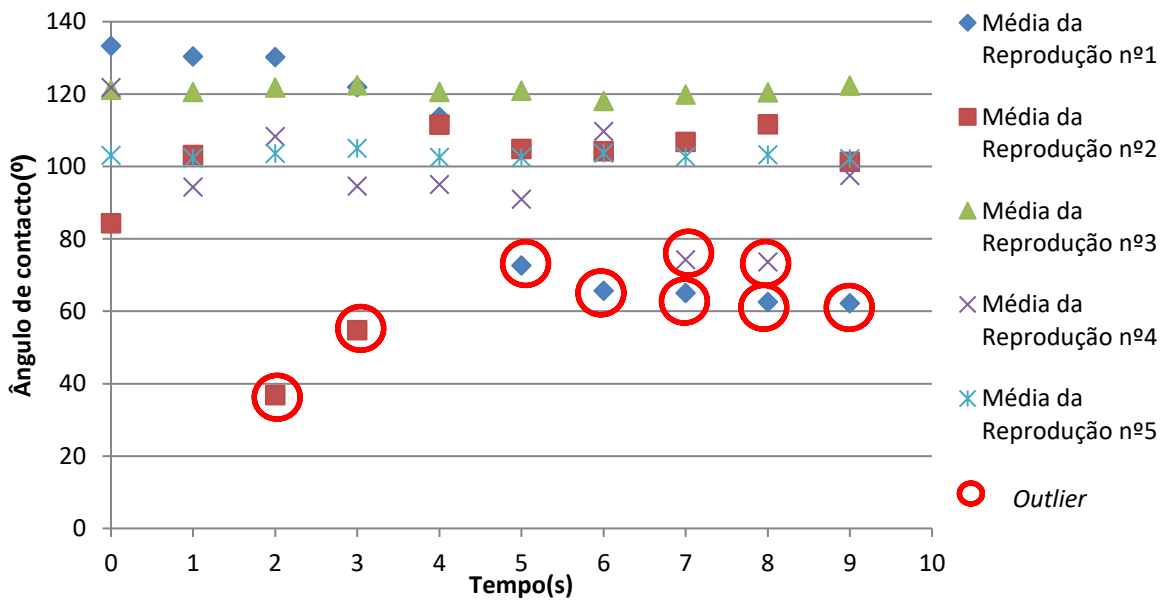


Figura 4.3- Médias globais de cada reprodução do aditivo A em função do tempo

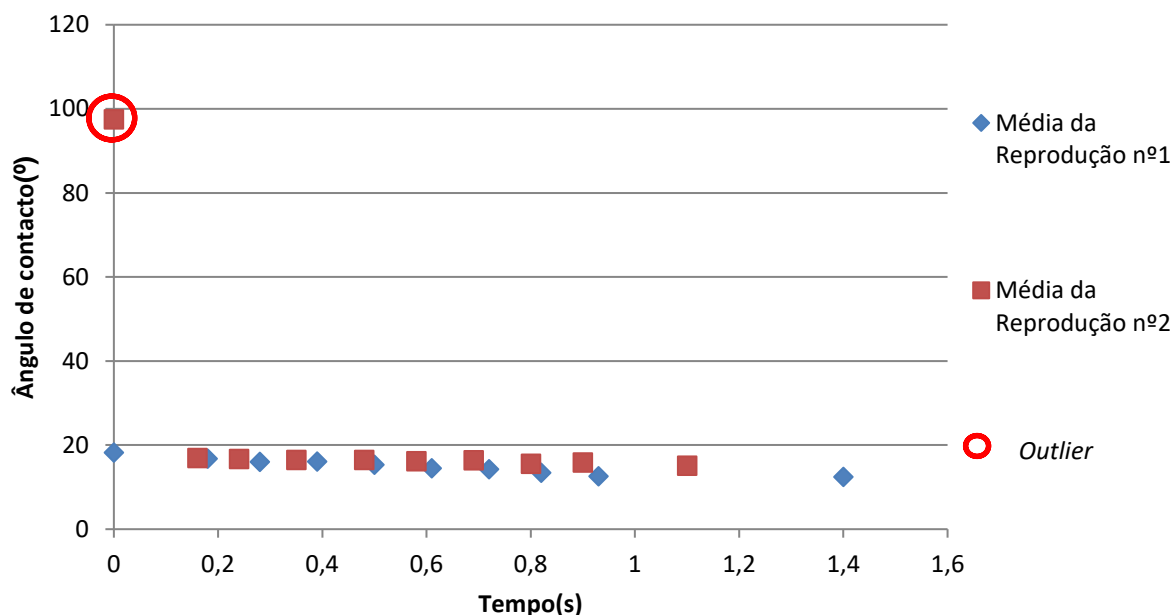


Figura 4.4 - Médias globais de cada reprodução do aditivo D em função do tempo

Através da interpretação das figuras estipulou-se os valores com maior discrepância e procedeu-se á sua eliminação para efeitos de cálculo. No total foram removidos 20 pontos/medições (6 nas amostras do aditivo A, 4 no aditivos B, 9 no aditivos C e uma no aditivo D). A comparação das médias globais de cada reprodução após a seleção e descarte dos *outliers* encontra-se exposta na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Comparação das médias globais com e sem outliers de cada reprodução

Aditivo	Médias com outliers	Médias sem outliers
A	118,95	118,95
	131,50	131,50
	115,52	115,52
	125,33	125,33
	149,15	147,04
	114,31	134,11
B	75,83	75,83
	67,88	62,00
	91,68	91,68
	75,83	75,83
	88,66	83,69
	63,93	66,56
C	95,79	125,93
	91,98	103,52
	120,88	120,88
	96,05	101,57
	103,14	103,14
D	14,95	14,95
	24,31	16,17

O aditivo A ficou assim caracterizado por apresentar um ângulo de contacto de $128,74^\circ$ com um desvio padrão de $10,44^\circ$, o aditivo B um ângulo de contacto de $75,93^\circ$ com um desvio padrão de $9,92^\circ$, o aditivo C um ângulo de contacto de 111° com um desvio padrão de $10,27^\circ$ e o aditivo D com um ângulo de contacto de $15,56^\circ$ e um desvio padrão de $0,19^\circ$. Na figura 4.5 pode-se observar o comportamento demonstrado pelos aditivos resultante da interação com a água.

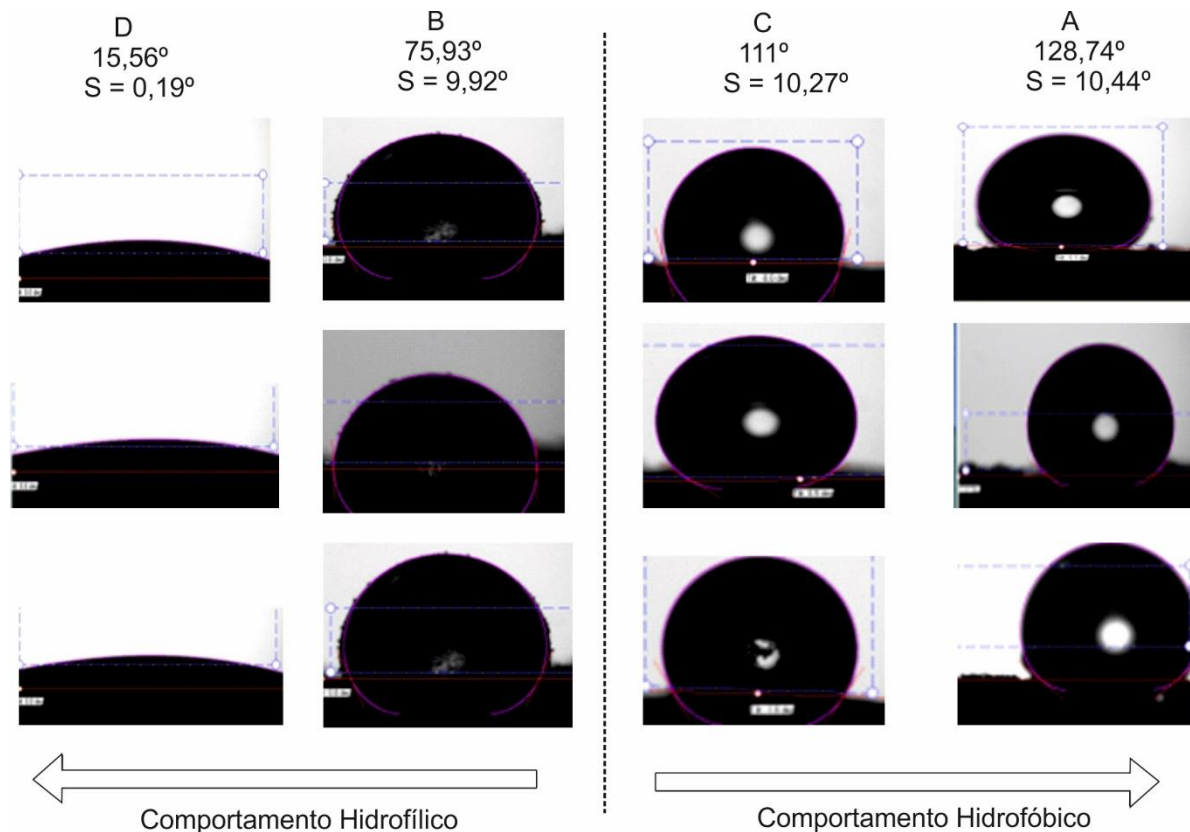


Figura 4.5 - Afinidade dos aditivos com a água

É importante referir que os valores obtidos não correspondem ao ângulo de contacto intrínseco nem ao verdadeiro das amostras. O primeiro mencionado é dirigido apenas para superfícies ideais onde o ângulo não sofre qualquer variação ao longo do tempo. Por sua vez o verdadeiro corresponde à medição numa superfície real através da tangente da superfície num determinado ponto e a tangente da superfície da gota no mesmo ponto[36]. O que se mediu na realidade foi o ângulo de contacto aparente uma vez que se assumiu que o material poroso representava uma superfície ideal.

Tendo em conta que a matéria prima em estudo estava sob a forma de um pó teve-se de contornar esta limitação através da preparação da amostra como foi mencionado nos materiais e métodos. Futuramente esta preparação poderá ser realizada segundo outras duas vias. Uma destas corresponde à utilização de um ligante em todas amostras (como por exemplo AgL [21]) enquanto que a outra corresponde à compactação de todas as amostras de forma a obter-se uma superfície lisa. Optou-se por preparar as amostras sob um suporte com o auxílio de um adesivo como alternativa às duas mencionadas uma vez que se pretendeu não modificar as características da matéria prima. De

outra forma a energia livre da superfície assim como a rugosidade e a estrutura do material poderiam ser alteradas [37] pelo que a medição estaria afastada da realidade. No entanto devido á absorção rápida e á elevada rugosidade do aditivo D teve-se de recorrer á estratégia de compactação. A forma mais correta para se proceder a esta análise será utilizar o mesmo tipo de preparação para todas amostras tendo em consideração as consequências que essa escolha implicará nas propriedades dos aditivos.

Constata-se assim que apenas os aditivos B e D apresentam um comportamento hidrofílico uma vez que se encontram abaixo dos 90°. A grande diferença entre estes dois resulta da alteração das propriedades do aditivo D provocadas pelo método de preparação. A análise realizada e os resultados obtidos refletiram-se na facilidade e a afinidade que a água teve de se misturar com os aditivos na fase de preparação e mistura da pasta. O aditivo que se misturou mais facilmente foi o A uma vez que o processo já se encontrava otimizado para o mesmo dado que corresponde á amostra controlo. Nos restantes era de se esperar que o D fosse o mais fácil de se integrar na pasta. No entanto isto não se verificou tendo sido o B (segundo aditivo com menor ângulo de contacto) que menos dificultou o processo. Isto é explicado pelo facto de na realidade o composto D se encontrar sob a forma de pequenas partículas esféricas e a medição ter sido feita para uma *pellet* de superfície lisa. De um modo geral verificou-se que quanto menor é o ângulo de contacto maior é a facilidade de mistura e homogeneização da pasta (com exceção da A e D pelas razões já mencionadas) tendo sido o aditivo C o mais limitante na fase de preparação da pasta. Isto entra em concordância com o facto de ter sido adicionada mais água do que a prevista na formulação da pasta C pois esta encontrava-se seca.

Área superficial

Os parâmetros medidos para a aplicação do método único encontram-se dispostos na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Parâmetros para a determinação da área superficial

Aditivo	Pressão Absoluta (KPa)	Pressão de saturação(KPa)	Pressão Relativa(p/p ₀)	Volume adsorvido (cm ³ /g PTN)
A	31,103	101,648	0,306	8,383
B	31,616	101,877	0,310	67,877
C	31,863	101,534	0,314	53,464
D	31,187	101,354	0,308	297,900
D(repetição)	30,131	101,064	0,298	294,738

Obeve-se assim as áreas superficiais dos aditivos (tabela 4.3) onde existiu uma clara diferença por parte do A e do D. O aditivo. A destacou-se por apresentar uma área superficial (25,339 m²/g) muito pequena enquanto que o D apresentou uma área superficial (898,24-900,99 m²/g) muito superior quando comparada com os restantes. Tendo em conta a natureza dos carbonos e os valores da literatura, era espectável a obtenção destes resultados.

Tabela 6.3 - Resultados da área superficial

Aditivo	$A_s(m^2/g)$
A	25,339
B	203,89
C	159,78
D	898,24
D(repetição)	900,99

Relativamente à perda de massa que levou à repetição da determinação do aditivo D pode-se considerar que é característica da amostra uma vez que as áreas obtidas nas duas reproduções foram semelhantes. É preciso ter em conta que os valores obtidos dependem das condições de desgaseificação aplicadas uma vez que caso esta não seja feita da melhor forma, a área obtida acaba por não ser representativa pois potenciais gases e vapores absorvidos pela amostra poderão permanecer na sua superfície. Para tal teve-se em consideração as condições aplicadas em carbonos por parte de diversos autores[38,39,40,41]. Associado ao erro das condições de desgaseificação poderá estar ainda o erro do método em si que por norma origina pequenos erros em materiais de elevada área mas que poderá originar erros significativos em materiais de área mais pequena[42]. Contudo aplicou-se este método uma vez que de acordo com a literatura os carbonos apresentam uma isotérmica do tipo 2[43,44] e do tipo 4[39] apesar de não se ter conseguido reproduzir a isotérmica característica de cada aditivo devido a limitações do equipamento. A obtenção das isotérmicas e a aplicação do método múltiplo deverá ser realizado em trabalhos futuros para que a caracterização dos aditivos seja mais pormenorizada.

4.2 Influência dos aditivos durante o processo de fabrico

Caracterização das pastas

Partindo para a fase do processo e fabrico analisou-se inicialmente as densidades das pastas resultantes da mistura das matérias primas com os restantes componentes. Averiguou-se ainda a penetração das pastas assim como as suas percentagens de humidade antes e depois do túnel de secagem com o intuito de constatar que o processo foi homogéneo para todas as versões e que as pastas apresentavam as mesmas características.

As densidades das pastas após a saída da amassadora podem ser observadas na figura 4.6.

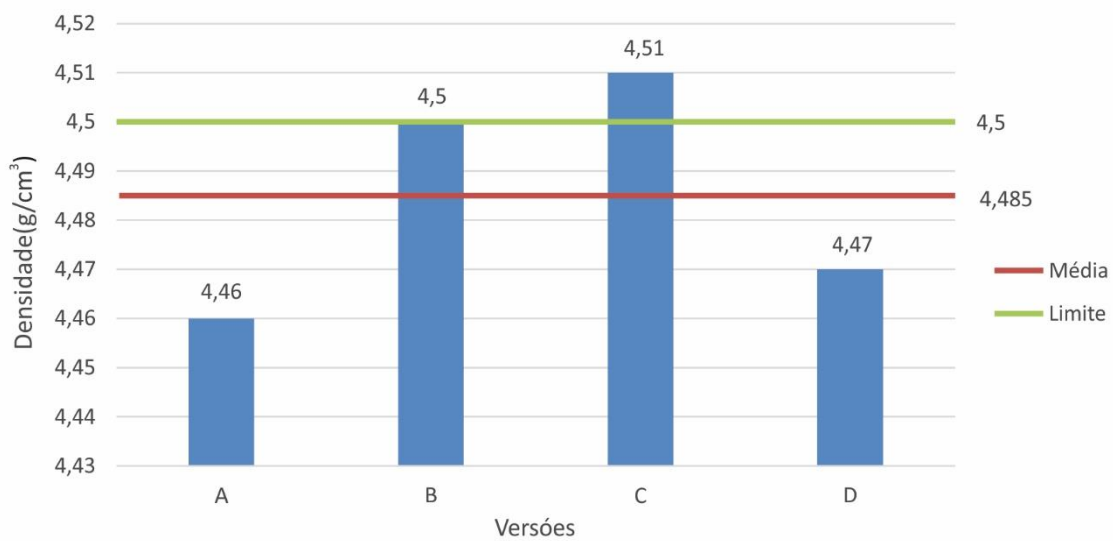


Figura 4.6 - Densidades das pastas negativas

Verificou-se que a que apresentou um maior valor foi a pasta C ($4,51\text{g/cm}^3$) enquanto que a pasta menos densa ($4,46\text{ g/cm}^3$) correspondeu á da versão A. Apesar destes terem sido os dois extremos a diferença entre os valores é desprezável.

Quanto á penetração (figura 4.7) as pastas também não apresentaram valores muito distintos tendo sido a D a que exibiu um maior valor (39 mm). Contrariamente foi a pasta C que apresentou uma penetração significativamente mais baixa (35,5mm).

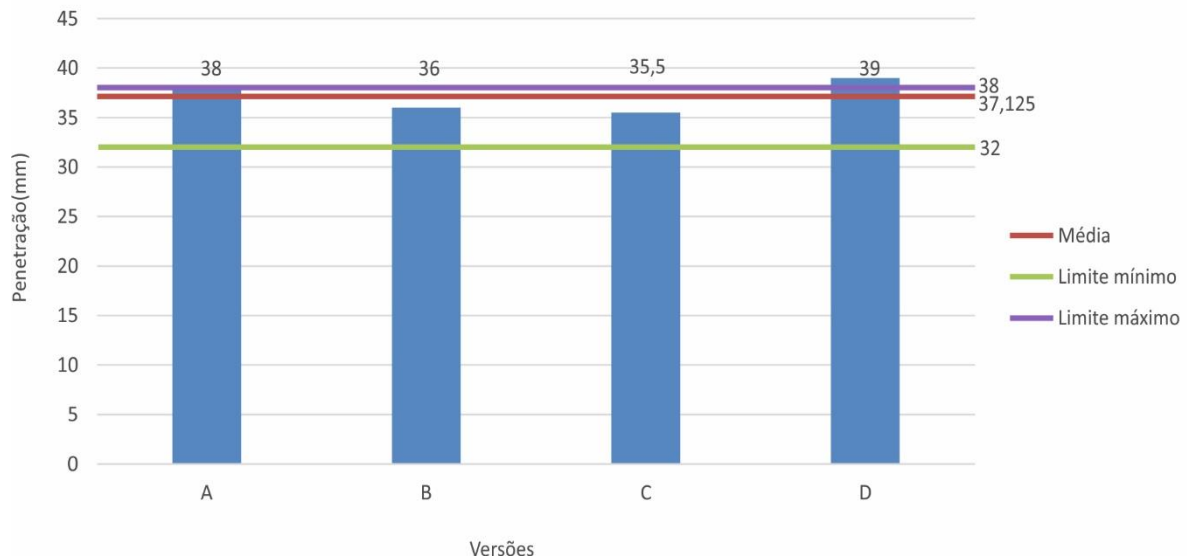


Figura 4.7 - Penetração das pastas negativas

Relativamente á temperatura do forno de secagem instantânea (figura 4.8) apenas a pasta da versão controlo foi sujeita a uma temperatura inferior apresentando uma diferença de cerca 20-25°C em comparação com as restantes.

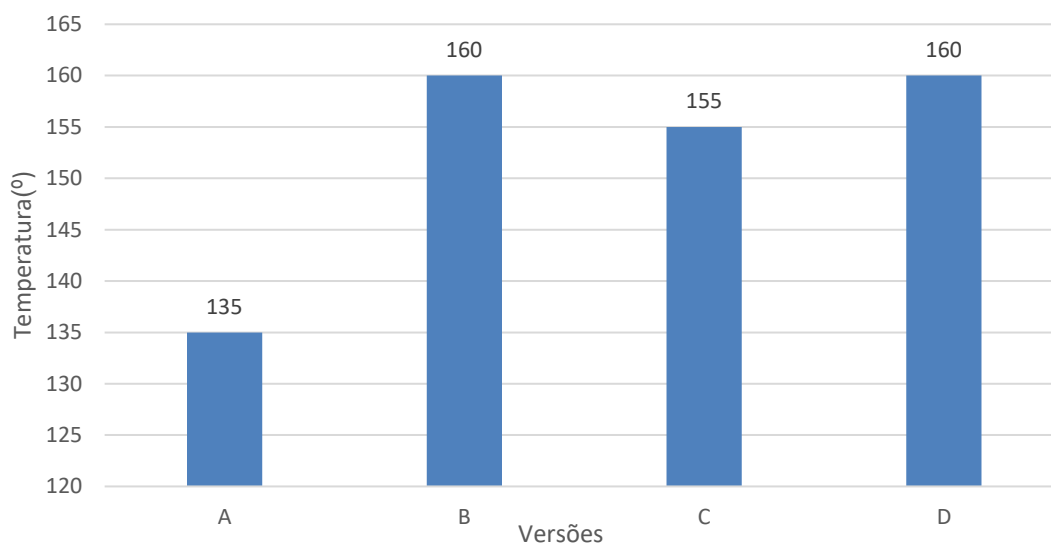


Figura 4.8 - Temperatura do forno de secagem

Mudando o foco para as percentagens da humidade (figura 4.9) antes do túnel, ou seja, depois de sair da amassadora, os valores das amostras encontraram-se entre os 10,94%-11,01%. De notar que foi a pasta C a de maior percentagem (11,31%) pois na sua preparação adicionou-se mais água(8L) do que nas restantes. Após a passagem pelo túnel naturalmente a humidade diminui encontrando-se entre os 8,28%-8,70%. A sequência antes e depois mantiveram-se isto é, a ordem crescente da percentagem das humidades antes do túnel (A,B,D e C) seguiu a mesma ordem depois do túnel.

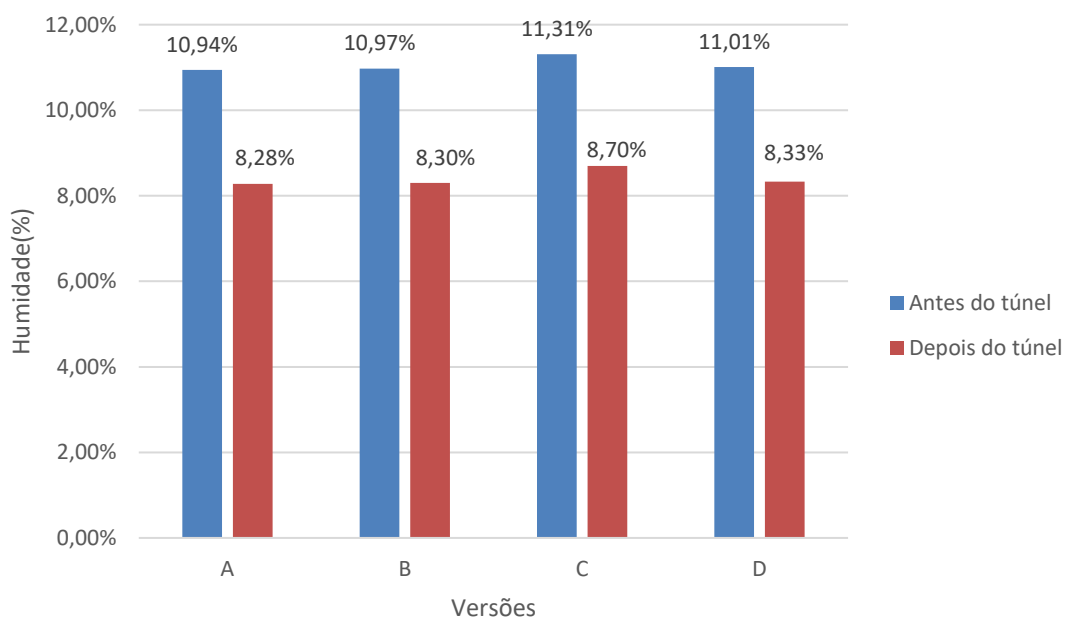


Figura 4.9 - Humidade das pastas

Em suma, através da análise destes parâmetros conclui-se que as características das pastas foram homogêneas apesar dos aditivos serem distintos. Todos os parâmetros caíram dentro dos limites de especificação definidos pela empresa *Exide* com exceção da penetração da pasta D e da densidade da pasta C que se encontraram ligeiramente acima do limite superior estipulado. Quanto à diferença pouco significativa observada entre as densidades esta é justificada pelas densidades dos carbonos dados que todos os outros componentes constituintes das pastas são os mesmos. Comparando os dados da penetração com os da densidade consegue-se estabelecer uma relação na medida em que quanto menor for a densidade da pasta menor é a penetração. Analisando em conjunto as condições de temperatura e a humidade das pastas efetivamente justifica-se o facto de a pasta A ter sido sujeita a temperaturas inferiores pois caso a temperatura fosse a mesma que as restantes, o teor em humidade iria diminuir não coincidindo com o intervalo das outras pastas (a rondar os 8 e os 9 valores percentuais).

Perfis de sazonalamento e caracterização das pastas sazonaladas

Os perfis de sazonalamento correspondentes à versão C e às restantes versões podem ser visualizados na figura 4.10 e 4.11 respetivamente. Na versão C verificou-se que na primeira fase (a de enchimento) existiu uma variação significativa entre o programa definido sendo que foi no parâmetro da temperatura que houve uma maior discrepância (aproximadamente 20°C). Na segunda fase tanto a temperatura como a humidade coincidiram aproximadamente com o *set-point*. Na fase de secagem a humidade manteve-se dentro do definido desde o início da mesma, no entanto a partir das 36,32 h começou a desviar-se agravando-se a partir das 41,8 h de processo. A temperatura durante esta fase manteve-se sempre inferior (10°C a 30°C) à do programa.

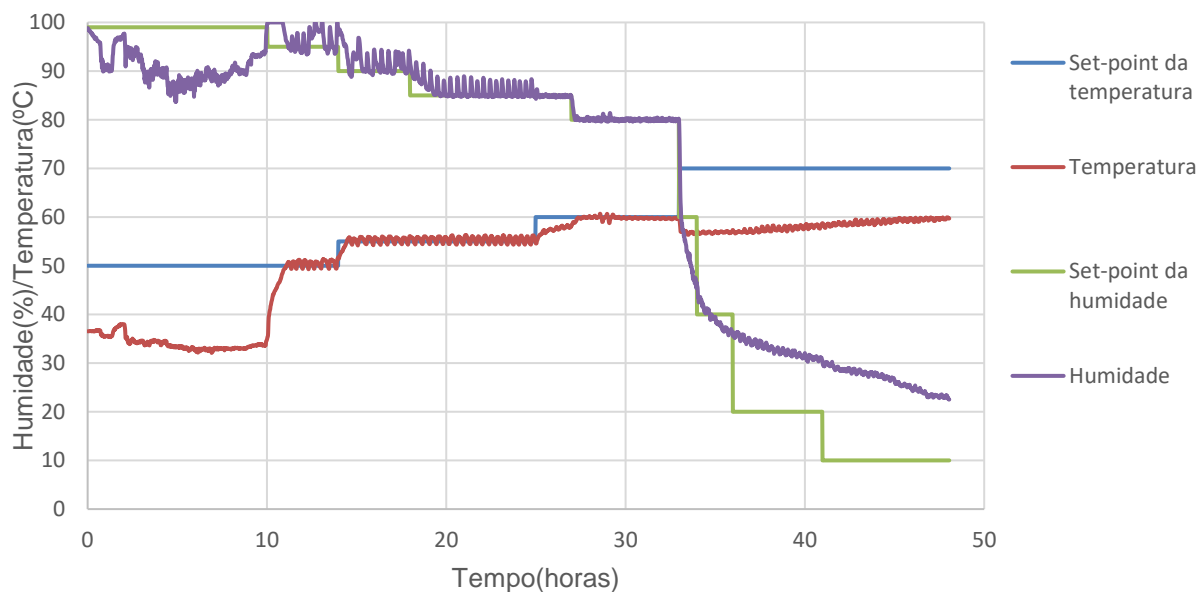


Figura 4.10 - Perfil de sazonalamento da versão C

No perfil de sazonalização das versões A, B e D (figura 4.11) também se verificou um desvio inicial no set-point da temperatura e humidade, no entanto este último parâmetro estabilizou no final da fase de enchimento. Contrariamente à versão C a fase de cura foi mais instável para estas versões até às 33,15h do processo, no entanto a sua fase de secagem não distou tanto do set-point (aproximadamente 10°C). O comportamento da temperatura foi relativamente semelhante ao da versão C com a diferença de que na fase de secagem a distância ao programa de temperatura definido não foi tão acentuada (cerca de 5°C).

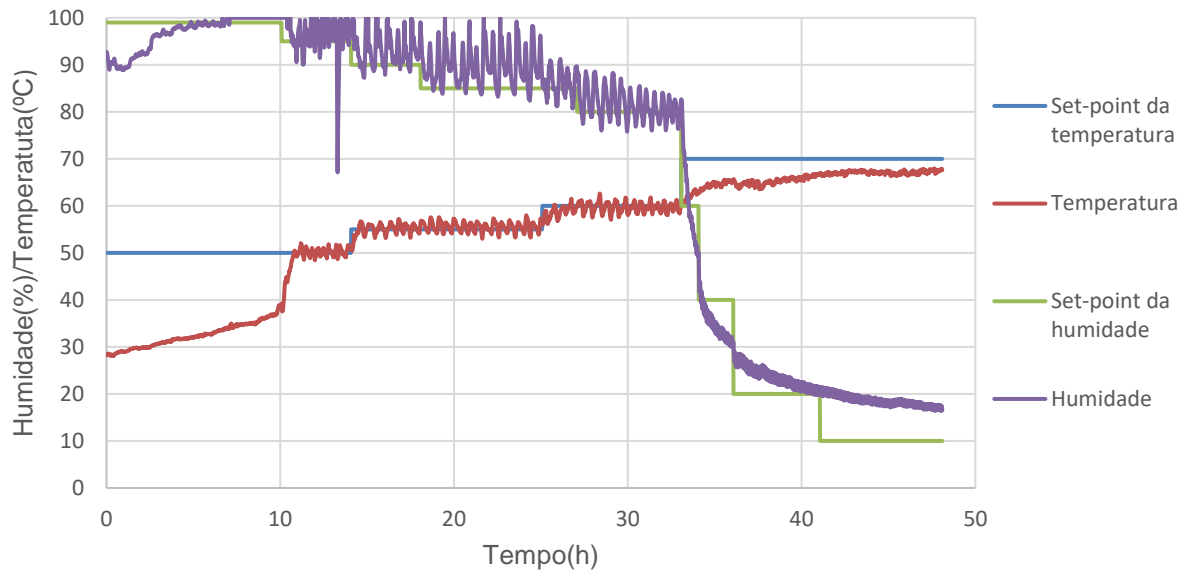


Figura 4.11 - Perfil de sazonalização das versões A,B e D

De um modo geral os perfis foram idênticos para todas as versões apenas com a distinção da maior instabilidade na segunda fase para as versões A,B e D.

Terminada a fase de sazonalização procedeu-se à análise da pasta das placas recorrendo à técnica de intrusão de mercúrio. Na figura 4.12 encontra-se representada a curva de intrusão das 4 amostras podendo-se constatar que o intervalo de pressão selecionado (0,05-33000 psi) para a análise foi semelhante para todas as versões permitindo assim uma comparação rigorosa entre todas as versões.

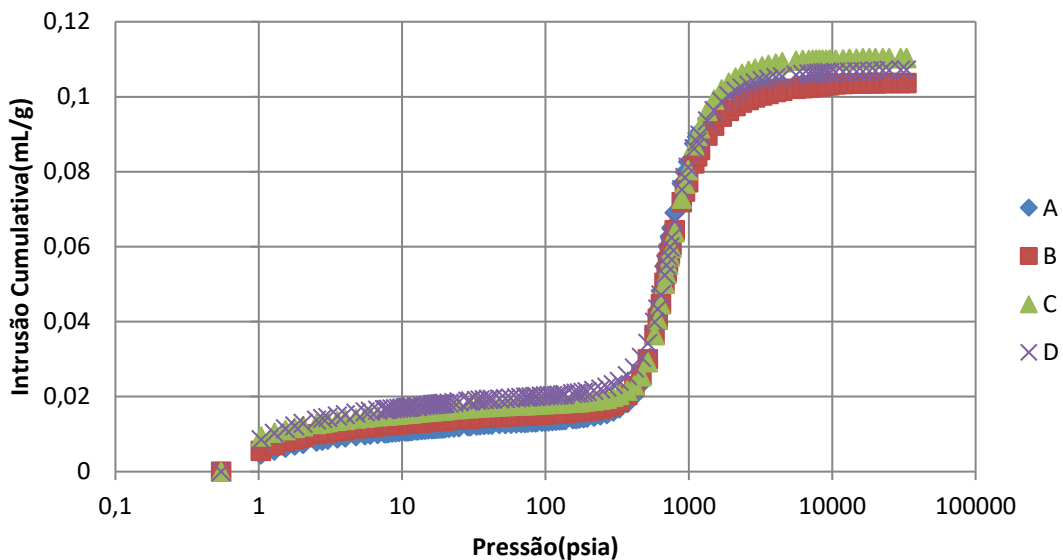


Figura 4.12 - Curvas de intrusão

Através dos gráficos de distribuição do diâmetro dos poros (figuras 4.13,4.14,4.15 e 4.16) obteve-se o volume total dos poros, o diâmetro crítico, o tamanho de poros limitantes assim como a porosidade.

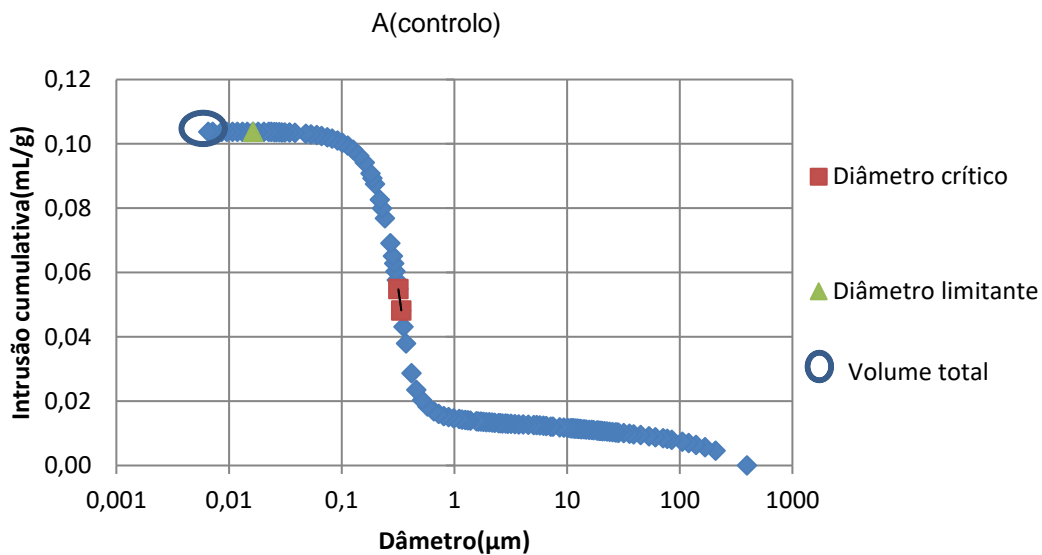


Figura 4.13 - Distribuição dos poros da versão A

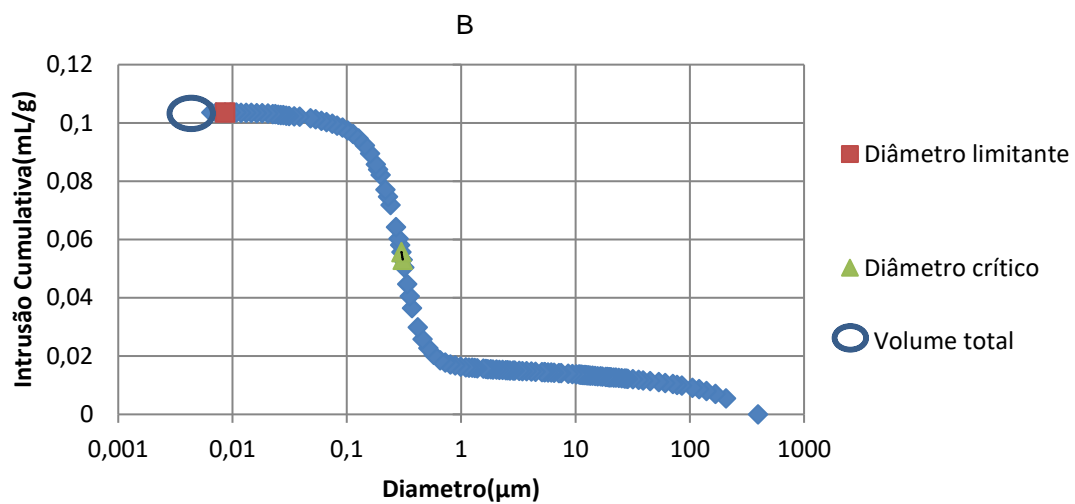


Figura 4.14 - Distribuição dos poros da versão B

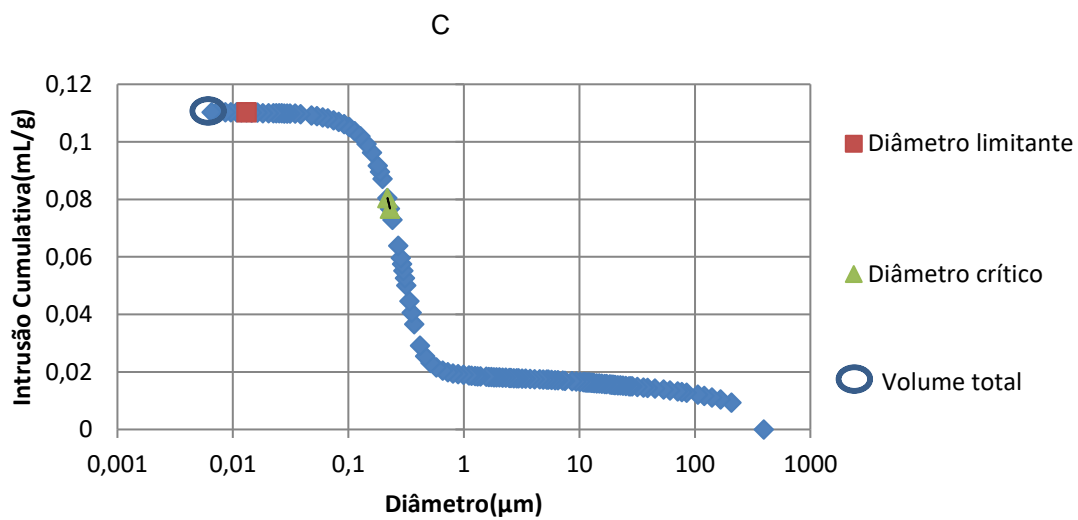


Figura 4.15- Distribuição dos poros da versão C

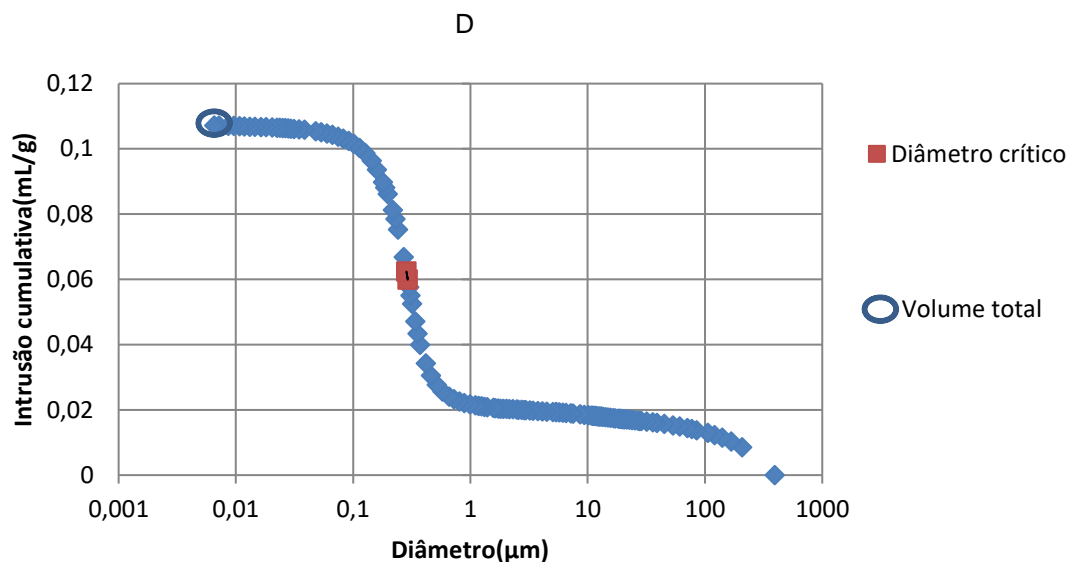


Figura 4.16 - Distribuição dos poros da versão D

Destacou-se o facto de a amostra D não apresentar um diâmetro de poro limitante no intervalo de pressões aplicado, sugerindo assim a presença de poros mais pequenos do que os detetados. Para além disto, a amostra A apresentou um diâmetro médio (0,282 µm) acima das restantes enquanto que o volume total de poro foi ligeiramente diferente em todas refletindo-se assim na porosidade obtida.

As amostras que apresentaram maiores valores percentuais de porosidade foram a C (47,338%) e a D (46,788%) tendo sido a amostra B a menos porosa (45,922%). Os parâmetros obtidos encontram-se expostos na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Resultados da porosidade por intrusão de mercúrio

Parâmetros	A(controlo)	B	C	D
Diâmetro limitante (µm)	0,016	0,009	0,013	—
Diâmetro crítico (µm)	0,338	0,308	0,229	0,292
Mediana do diâmetro (µm)	1,873	2,037	2,034	2,029
Diâmetro médio (µm)	0,282	0,234	0,249	0,239
Volume total dos poros (mL/g)	0,104	0,104	0,110	0,107
Porosidade (%)	46,003	45,922	47,338	46,788

O intervalo do diâmetro dos poros encontrou-se aproximadamente entre os 0,007 µm e os 396 µm. Para uma comparação mais direta entre as amostras pode-se visualizar os gráficos de intrusão incrementada em função do diâmetro no anexo II.

Interpretou-se ainda os gráficos de diferencial linear de intrusão em função do diâmetro de forma (figura 4.17) a destacar a região dos poros mais pequenos.

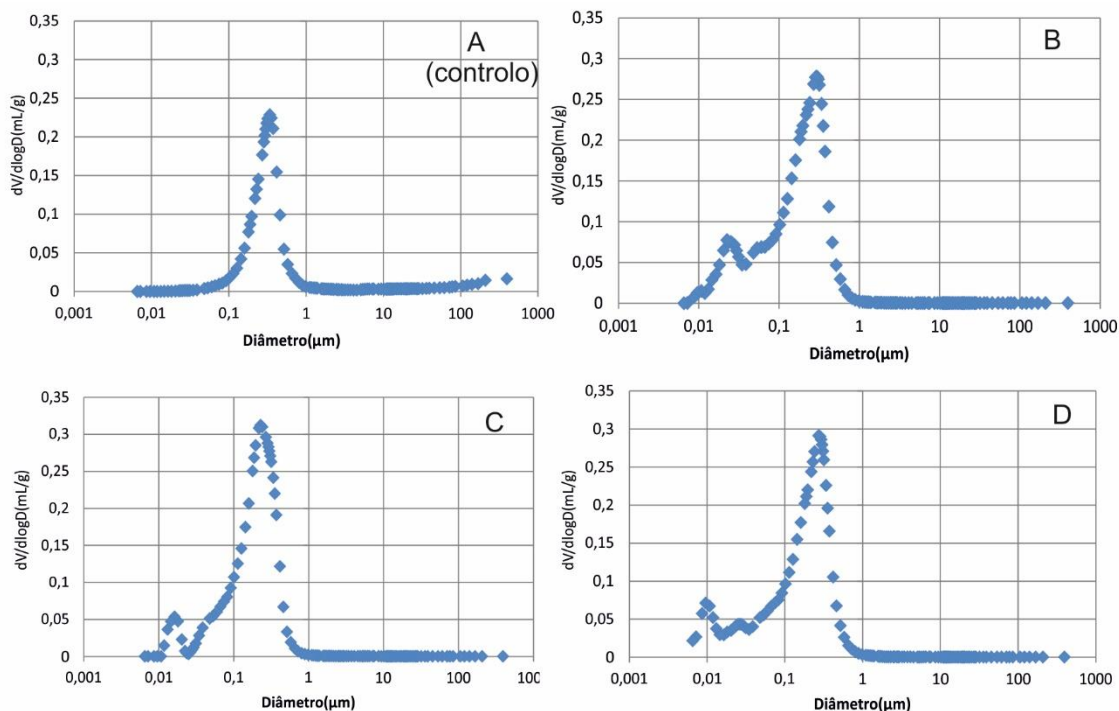


Figura 4.17 – Diferencial linear de intrusão em função do diâmetro

Verificou-se que as placas das versões com os novos tipos de aditivos (B, C e D) apresentaram um pico característicos ao contrário da amostra A. Este pico (0,025 μm para o B, 0,018 μm para o C e 0,010 μm para o D) encontrou-se na fase inicial da curva indicando assim a presença de poros de menores dimensões confirmando o demonstrado por D.G.Enos *et al.* [30].

Quanto á análise dos poros de tamanhos mais elevados, comparou-se os gráficos de diferencial logaritmo de intrusão onde o comportamento foi semelhante, pelo que a distribuição dos poros de maiores dimensões foi idêntica para todas as versões. Estes gráficos podem ser interpretados no anexo II.

Relativamente á área total dos poros de cada amostra verificou-se que a amostra controlo(A) apresentou um menor valor (1,472 m^2/g). Os dados encontram-se expostos na tabela 4.5 e os respetivos gráficos no anexo II .

Tabela 4.5 - Área total dos poros de cada versão

Versão	Área total dos poros(m^2/g)
A(controlo)	1,472
B	1,768
C	1,770
D	1,791

Através dos dados obtidos para os diâmetros médios é possível relacionar a influência do carbono com o crescimento dos cristais dos sulfatos de chumbo e com a porosidade em si da pasta. Claramente se observa que as amostras com os carbonos de maior área superficial (B,C e D) possuem um diâmetro médio inferior(0,234 μm , 0,249 μm e 0,239 μm respetivamente) ao da amostra controlo(0,282 μm). Desta forma, supõe-se a integração do carbono nos poros da NAM, diminuindo os seus tamanhos e consequentemente limitando o crescimento dos sulfatos como sugere o mecanismo de restrição do tamanho de cristais. Assim, durante a fase de carga a redução dos mesmos será facilitada para as amostras com os novos carbonos impregnados, aumentando a condutividade e a uniformidade do material ativo negativo. Para reforçar esta assunção futuramente uma verificação do tamanho dos cristais de sulfato e da uniformização da pasta complementarão a análise realizada. A avaliação do tamanho dos cristais poderá ser realizada pela técnica de difração de raio X (XDR) enquanto que a uniformização por microscopia eletrónica (SEM).

Em suma, a acessibilidade do eletrólito para com a pasta é beneficiada para as amostras que apresentam uma maior área total e maior porosidade (B,C e D). Isto refletir-se-á no desempenho das baterias uma vez que as interações entre o ácido e o material ativo são facilitadas. É preciso ter em conta que os resultados da porosidade e dos diâmetros não refletem necessariamente o tamanho real dos poros mas sim o comprimento da abertura dos mesmos. A esta limitação junta-se o facto de que os poros que não se encontram em contacto com a superfície não são contabilizados, pelo que a tradução exata da porosidade e a área dos poros das amostras não coincide perfeitamente com os parâmetros e características reais das pastas em estudo.

Perfis de carga e perdas de água durante a formação

Prosseguindo para a fase de carga e formação das baterias confere-se uma distinção clara por parte da versão A. O perfil de carga exposto na figura 4.18 demonstra que a versão controlo possuiu sempre ao longo de todo o período desta etapa de fabrico uma tensão superior nas fases de carga e inferior na fase de descarga.

Através da análise do perfil é evidente que a aceitação de carga é favorecida pelas versões com os aditivos de carbono de maior área superficial (B, C e D) na constituição da sua matéria ativa negativa. Em todo o perfil o comportamento foi o mesmo na medida em que a versão A estabilizou sempre em tensões mais elevadas (a rondar os 17V) para a mesma corrente. Desta forma conclui-se que a aceitação de carga da versão controlo é pior quando comparada com as versões B, C e D cujas aceitações iniciais de carga foram mais precoces. Estas ultimas três ainda se distinguiram pelo maior benefício favorecido por parte das versões C e D tanto nos passos de carga como no período de recarga após a fase de descarga(3068 min).Este passo é já um indicador dos resultados que se poderão obter nos testes eletroquímicos, nomeadamente no comportamento de recarga das baterias. Relativamente á temperatura média atingida por parte de cada versão registou-se um valor de 41°C para as baterias da versão A, C e D e 40°C para a versão B. O perfil de temperatura ao longo da etapa de formação encontra-se exposto em anexo III.

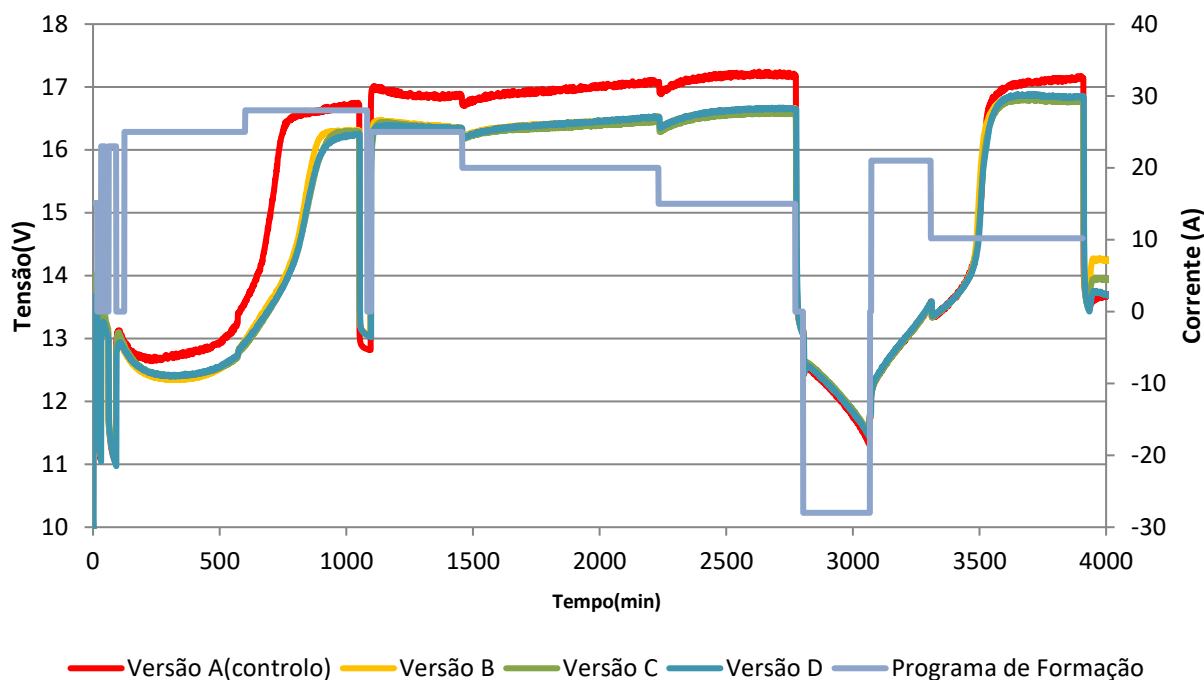


Figura 4.18 - Perfil de carga e formação

Todos estes resultados são justificados pelo facto de a área superficial dos aditivos ser diferente assim como a porosidade das placas. Quanto maior for a área superficial dos aditivos de carbono e a porosidade das placas melhor será a aceitação de carga. Segundo o mecanismo paralelo do carbono a transferência dos eletrões na fase de carga das matérias ativas negativas que possuem carbono sofrem menos resistência. Para além disto se a área dos mesmos for diferente, os que possuírem maior área superficial apresentarão uma área mais exposta aos eletrões do que os de menor área para a mesma corrente. Este facto aliado à restrição do crescimento de sulfatos e conseqüentemente à alteração da porosidade da placa negativa permitirão uma obtenção de um elétrodo mais condutor e menos resistente á aceitação de carga.

Com as observações dos perfis de carga já foi possível compreender uma influência por parte do carbono na NAM e no processo, no entanto estas constatações só poderão ser fundamentadas e comprovadas através dos posteriores testes eletroquímicos que serão apresentados mais à frente.

A percentagem de água perdida durante esta etapa pode ser observada na figura 4.19. Os dados correspondentes ao peso das baterias depois do enchimento do eletrólito e após a fase de carga e formação encontram-se disponíveis no Anexo III.

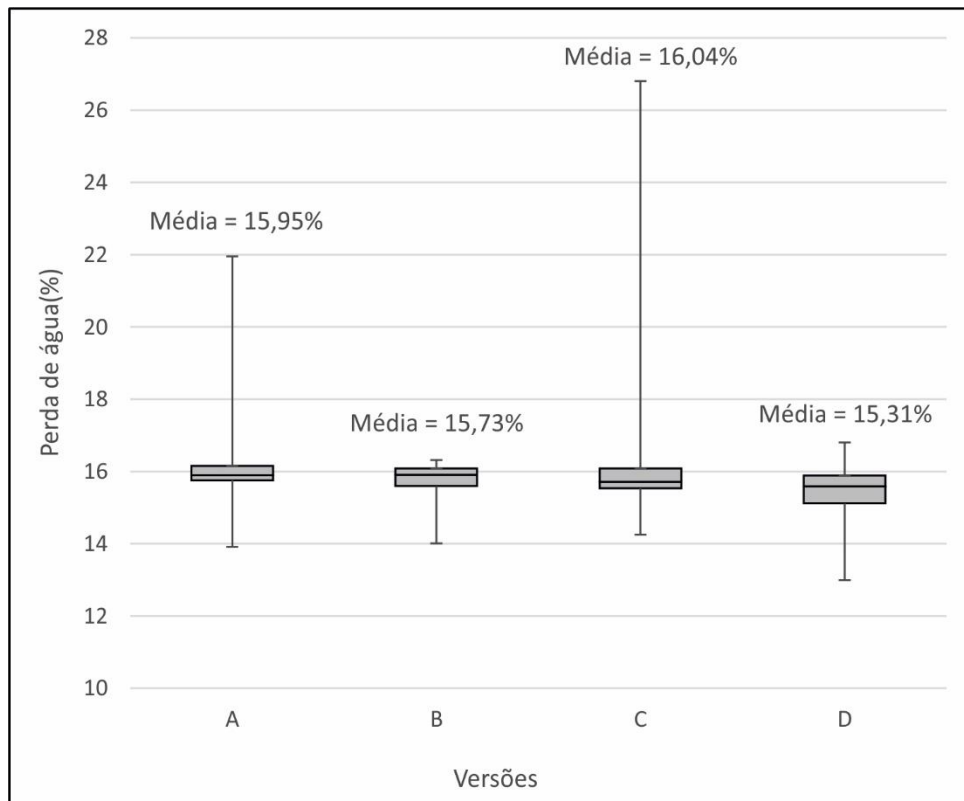


Figura 4.19 - Perda de água na etapa de formação e carga

No global a quantidade de água perdida apresentou um valor mínimo de 1,468 g (12,99%) para a versão D e um valor máximo de 3,028 gramas (26,81%) para a versão C. A média em todas as versões rondou os 15-16 valores percentuais tendo sido a versão D a que apresentou menor valor (15,3%). Este resultado está relacionado com o facto de o aditivo adicionado neste versão corresponder ao com maior afinidade com a água quando se analisa o ângulo de contacto previamente determinado (15,56°). Contrariamente as versões que apresentaram uma média mais elevada (15,95% para a A e 16,04% para a C) coincidiram com as versões que possuíam os aditivos mais hidrofóbicos.

4.3 Validação das baterias e análise do seu desempenho

Uma pré análise ao interior e às características das baterias foi executada antes de as submeter aos testes eletroquímicos para explorar o impacto dos diferentes aditivos no desempenho das mesmas.

Inicialmente foram pesadas as placas de todas as versões. A média dos dados estão ilustrados na figura 4.20

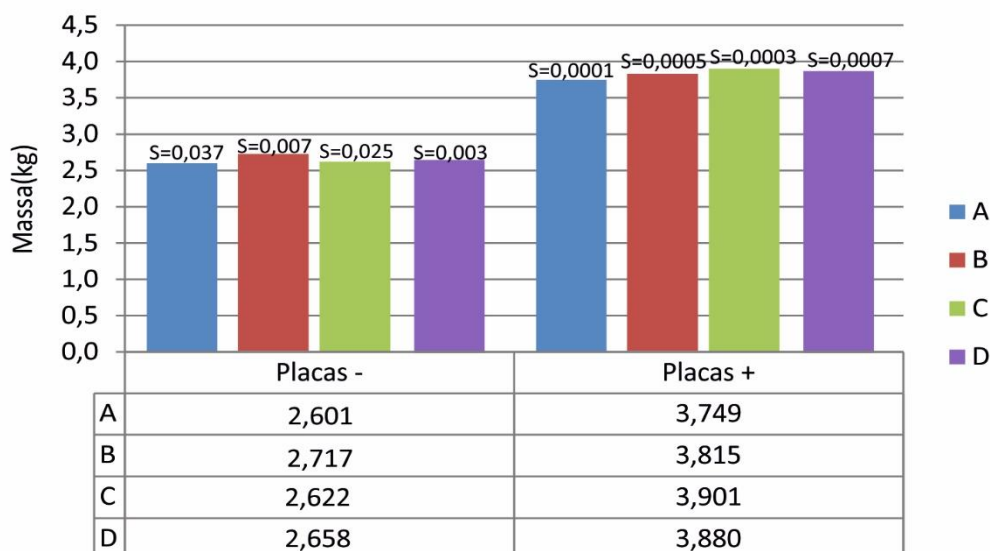


Figura 4.20 - Massa das placas de cada versão

Os pesos entre as versões encontraram-se todos na mesma ordem de grandeza. Relativamente às placas negativas foi a versão B que apresentou um maior peso médio (2,717Kg) enquanto que nas positivas foi a versão C (3,880kg). Comparando os dois tipos de placas verifica-se que as positivas são sempre superiores às negativas. Este resultado era espectável uma vez que, sendo as placas positivas mais suscetíveis ao fenómeno de corrosão, produz-se sempre armaduras mais espessas para contrabalançar esse efeito

Juntamente aos pesos das placas e associando o peso das uniões e do separador determinou-se o peso de cada elemento (tabela 4.6). Naturalmente o peso entre os elementos de cada versão não foi significativamente diferente dado que o peso das placas entre as versões foi semelhante, sendo estas os componentes que maior influência têm no peso dos elementos. Mediu-se ainda em circuito aberto as tensões das baterias cujos valores rondaram os 13 V. A tensão por elemento de cada versão encontra-se exposta na tabela 4.7.

Tabela 4.6 - Peso dos elementos de cada versão

Versão	Média do Peso dos elementos	Desvio padrão
A	8,079	0,03
B	8,151	0,20
C	8,055	0,19
D	8,131	0,16

Tabela 4.7 - Tensão por elemento

Elemento	Tensão/Versão			
	A	B	C	D
1	2,163	2,162	2,167	2,162
2	2,186	2,161	2,168	2,161
3	2,162	2,181	2,169	2,161
4	2,162	2,165	2,179	2,163
5	2,168	2,161	2,169	2,164
6	2,161	2,163	2,165	2,163
TOTAL	13,002	12,993	13,017	12,974

Posteriormente, estudou-se o nível de saturação das baterias para que fosse possível reforçar o facto de que todas as baterias apresentam as mesmas características para além da diferença na constituição da NAM. Assim, na tabela 4.8 estão dispostas as quantidades de água adicionadas e as quantidades em excesso enquanto que na figura 4.21 são apresentados os resultados.

Tabela 4.8 - Quantidade de água adicionada/excesso

Versão	V_a (ml)	V_e (ml)
A	95	35,5
	92	36,5
B	90	44,5
	92	60,5
C	98	24,0
	88	47,8
D	78	33,0
	95	31,0

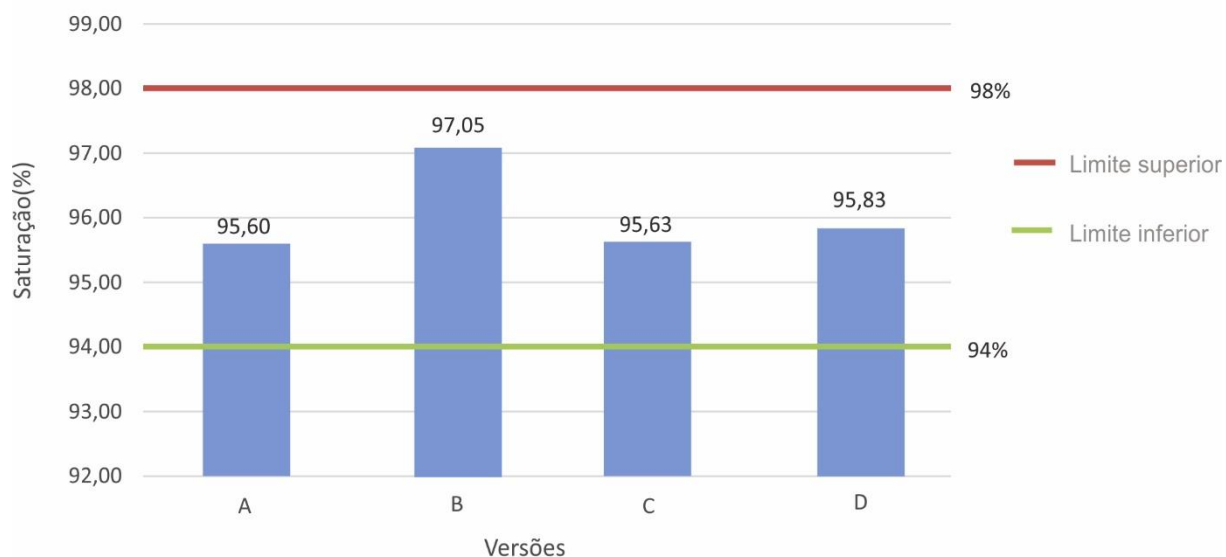


Figura 4.21 – Nível de saturação de cada versão

De todas as versões nenhuma se encontrou fora dos limites estabelecidos, isto é, não têm indícios de estarem secas (abaixo dos 94% de saturação) nem apresentam ácido livre (acima dos 98% de saturação). Os desvios padrões correspondentes estão expostos na tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Desvios padrões relativos ao nível de saturação

Versão	A	B	C	D
Desvio padrão	0,153	0,536	1,294	0,727

É importante ter em mente que todas as medições são suscetíveis a erros aquando da medição da quantidade de água em excesso (má visualização da escala da pipeta, perda de água no ato de transferência da pipeta para o copo ou permanência de água em excesso no fundo do elemento que não fora retirada).

Explorou-se também a distribuição do eletrólito ao longo do separador para que a noção do aproveitamento da matéria ativa de cada versão se tornasse perceptível. Acoplada a esta análise esteve a investigação da qualidade da formação das placas assim como a aderência entre armadura-pasta. Estas duas últimas análises mencionadas constituem dois fatores importantes para que as condições que favorecem as interações eletrólito-material ativo sejam ótimas.

As conversões das densidades para a temperatura de referência definida para o cálculo da percentagem de estratificação de cada versão encontram-se em Anexo IV. As médias e os respetivos desvios podem ser observados na figura 4.22.

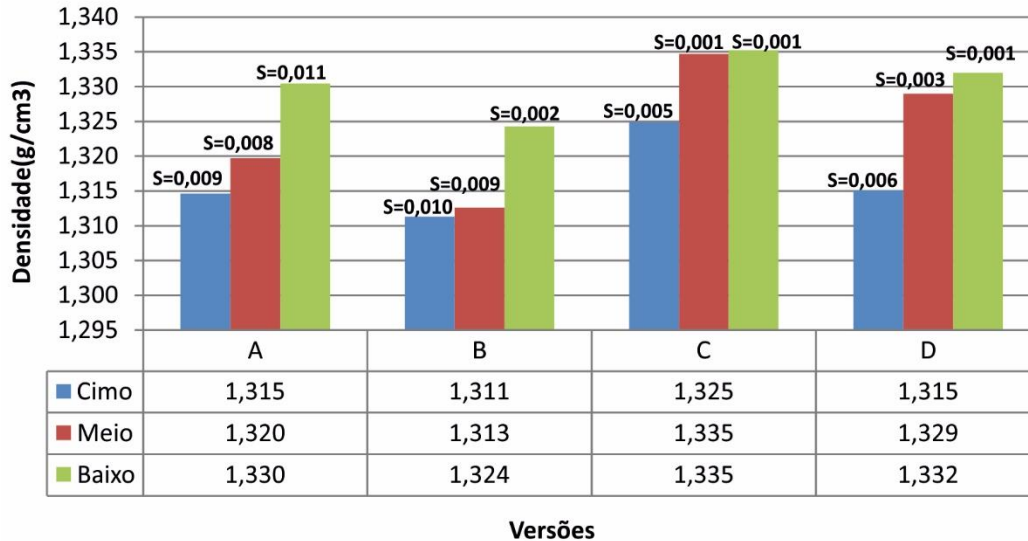


Figura 4.22 - Densidade do eletrólito ao longo do separador

Idealmente a distribuição do ácido ao longo do separador seria igual, no entanto isso não aconteceu. A versão D foi a que apresentou uma pior distribuição do ácido (1,27%), seguida da versão A (1,19 %) como se pode constatar pela leitura da tabela 4.10

Tabela 4.10 - % de estratificação de cada versão

Versão	%Estratificação
A	1,19
B	0,98
C	0,78
D	1,27

Recordando os perfis de carga e interpretando a percentagem de estratificação observa-se um certo padrão. As versões onde a tensão foi superior coincidiram com as de menor uniformidade do eletrólito ao longo do separador. Esta relação é fundamentada pelo facto de que ao se atingir uma maior tensão o trabalho exercido para que os eletrões sejam transferidos para o ácido também é maior, pelo que este fica mais denso. Ao ficar mais denso começa-se a acumular na zona inferior do separador ficando limitada a distribuição homogénea do eletrólito.

A relação mencionada é válida apenas com a atenuante de que seria espectável que o valor mais elevado de estratificação correspondesse á versão controlo. Uma possível justificação para tal não acontecer pode estar associada com o facto de no momento de medição das densidades, ao trocar de zona do separador o densímetro apresentasse vestígios do ácido correspondente a outra zona resultando assim numa medida distorcida. Contudo, a percentagem de estratificação entre as versões não divergiu muito.

Em relação á qualidade da formação das placas tanto as positivas como as negativas sugeriram uma boa formação uma vez que não se observou uma quantidade excessiva de indícios de má qualidade ao longo das placas (figura 4.23).

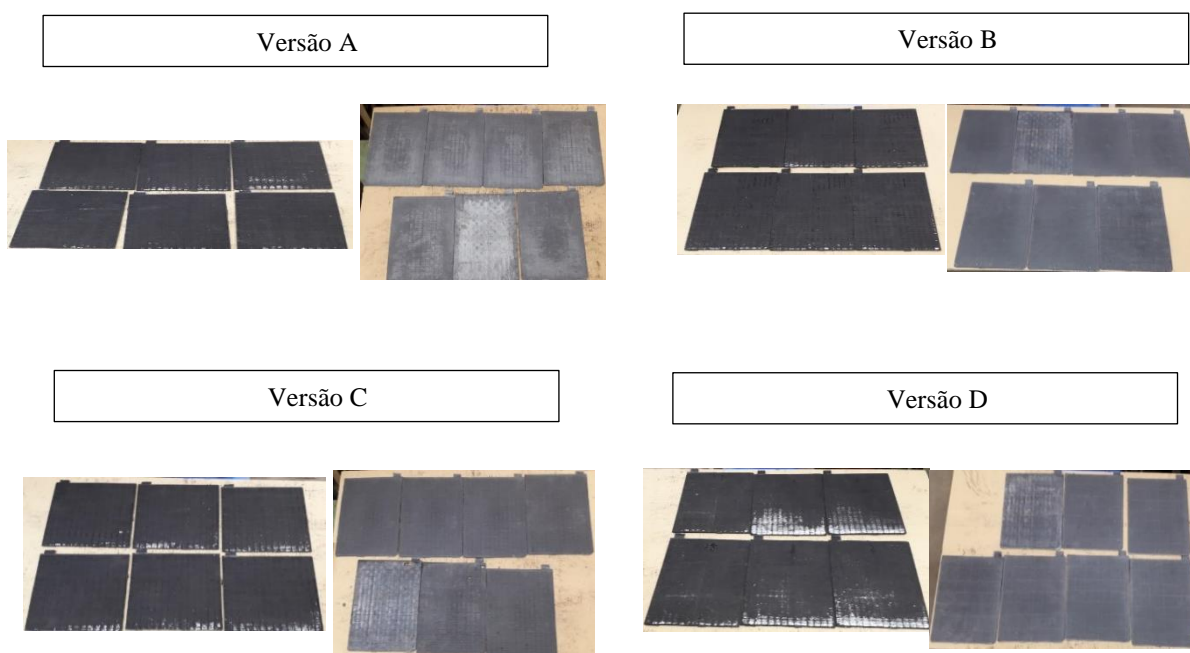


Figura 4.23 - Placas formadas

Quanto ao conteúdo em sulfatos (figura 4.24) a versão que apresentou uma maior percentagem foi a C (5,07%) enquanto que a menor (2,65%) coincidiu com a amostra D.

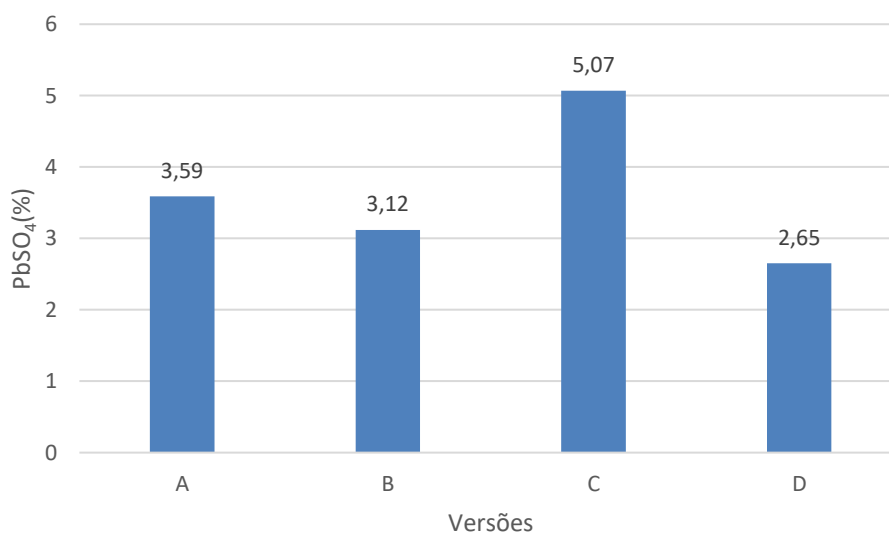


Figura 4.24 – Conteúdo em sulfatos de cada versão

As duas versões restantes apresentaram um conteúdo semelhante. Conclui-se assim que a formação das placas foi homogénea para todas as versões onde apenas as positivas da versão D apresentaram uma formação mais débil quando comparadas com as outras versões. Quanto á aderência (figura 4.25) apenas a versão C apresentou uma menor adesão nas placas negativas.

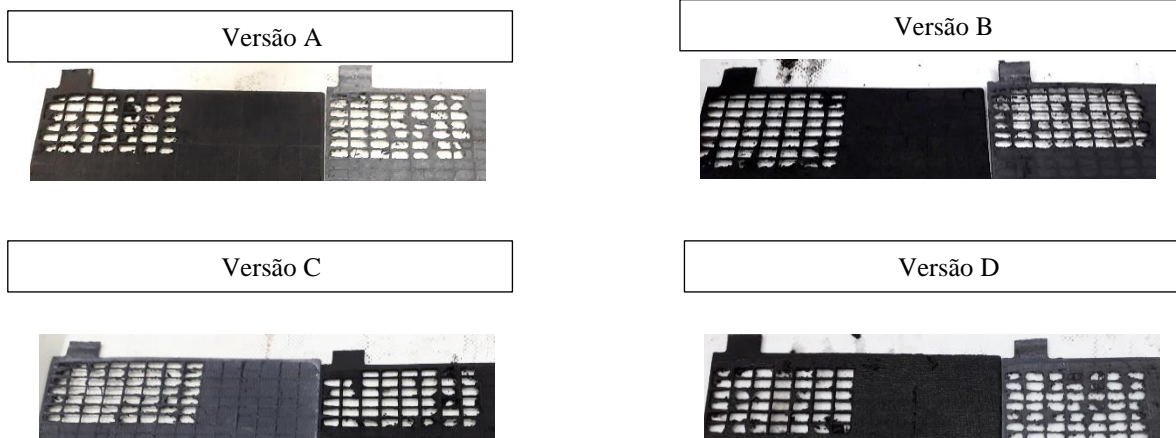


Figura 4.25- Aderência das placas

Globalmente as características resultantes da pré-análise entre as versões não foram distintas pelo que se pode considerar que as diferenças que se observarão nos testes eletroquímicos serão resultado apenas da influência do tipo de aditivos de carbono utilizados na NAM.

Capacidade

Na figura 4.26 encontram-se expostos os valores relativos á capacidade inicial das versões.

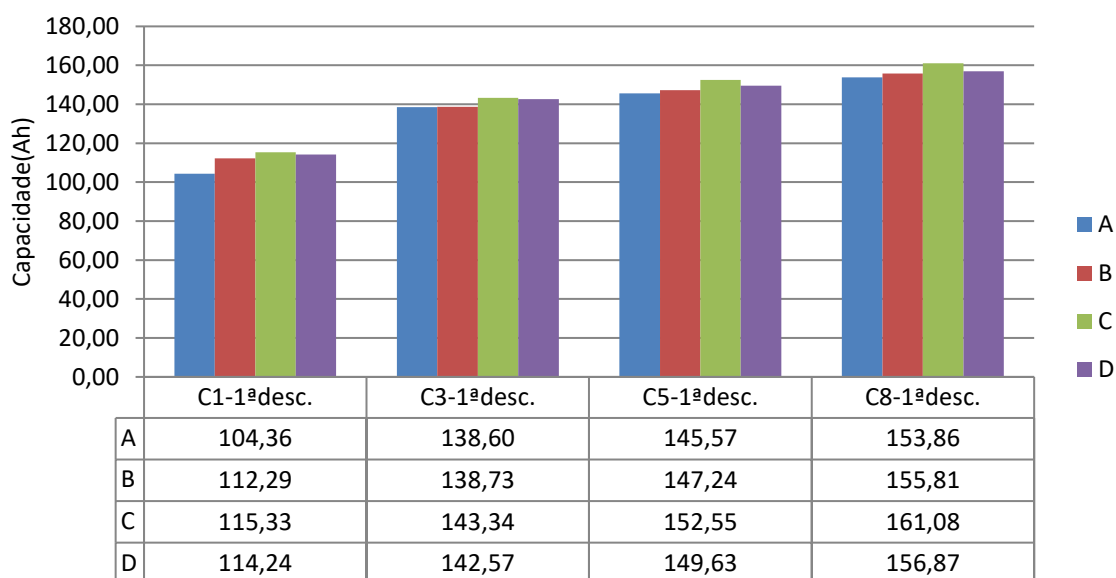


Figura 4.26 - Capacidade inicial segundo os regimes C1,C3,C5 e C8

Em todas as velocidades de descarga seleccionadas o comportamento da versão controlo(A) foi sempre o mesmo encontrando-se sempre abaixo do das restantes tal como se verificou nos resultados obtidos por D.P.Boden *et al.* [18]. A versão C e D foram as que atingiram maiores capacidades iniciais

(161,08 Ah e 156,87 respetivamente). Em todos os regimes de descarga a versão C exibiu melhores resultados com 115,53 Ah para o C1, 143,44 Ah para o C3, 152,55 Ah para o C5 e 161,08 Ah para a C8.

Os dados de todas as capacidades para cada regime de descarga e respetivo número de descarga estão expostos na figura 4.27

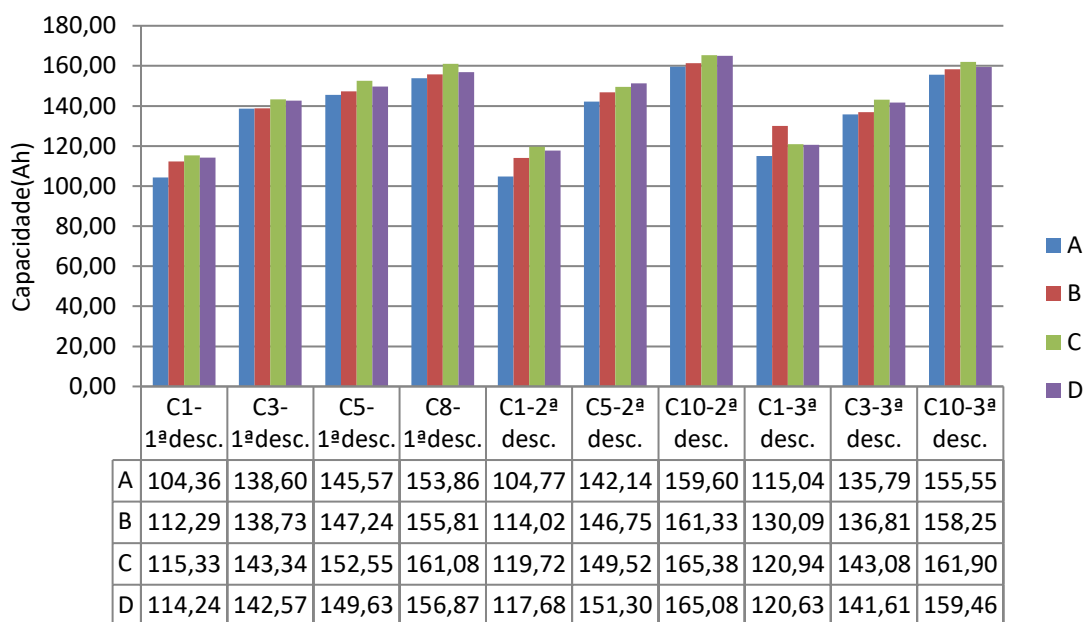


Figura 4.27- Capacidades segundo os regimes C1,C3,C5,C8 e C10

Analisando isoladamente o valor das capacidades em regime C1 verifica-se que todas as versões apresentaram um pequeno aumento (10,23% para a versão A, 15,85% para a versão B, 4,86% para a versão C e 5,59% para a versão D). da primeira para a terceira descarga. A versão B foi a que registou um maior acréscimo (cerca de 16,07 Ah) na transição da segunda para a terceira descarga.

No regime de descarga C3 as versões C e D mantiveram-se praticamente constantes na primeira (143,34 Ah para a C e 142,57 Ah para o D) e na terceira descarga (143,08 Ah para a C e 141,61 Ah). Tanto a versão A como a B sofreram um pequeno decréscimo (2,04% e 1,38% respetivamente) nesta transição tendo sido a diminuição ligeiramente mais acentuada por parte da versão A (de 2,81 Ah).

Relativamente ao regime C5 verificou-se que todas as versões perderam capacidade ao longo da primeira e da segunda descarga (2,34% para a versão A, 0,34% para a B e 2% para a C) com exceção da versão D (aumento de 1,24%). A maior variação correspondeu ao decréscimo da capacidade (3,42 Ah) por parte da versão controlo(A).

Quanto ao C8 sobressaiu a versão C com um valor de capacidade de 161,08 Ah na primeira descarga enquanto que no C10 todas as versões sofreram uma perda de capacidade da segunda para a terceira (2,51%, 1,86%, 2,12% e 3,39% para as versões A,B,C e D respetivamente).

Globalmente o comportamento de todas as versões foi semelhante onde na passagem das segundas para as terceiras descargas houve uma perda da capacidade. Em todos os casos analisados a versão C apresentou sempre capacidades superiores seguidas das atingidas pela versão D. A versão controlo forneceu sempre valores de capacidades inferiores. O valor máximo obtido foi de 165,38 Ah para a segunda descarga do C10 por parte da versão C e o mínimo obtido foi de 104,36 Ah na primeira descarga do C1 para a versão A. Uma exceção ao comportamento referido foi notada na terceira descarga do C1 onde o valor de capacidade máximo obtido (120,94 Ah) correspondeu á versão B.

Auto descarga

Quanto à análise do comportamento de auto descarga (figura 4.28) os resultados foram pouco conclusivos. Verificou-se que a versão controlo(A) perdeu 0,15 V, a B e C 0,16V e a D 0,17V ao longo dos 50 dias. Apesar da diferença ser pouco significa averiguou-se que quanto maior for a área dos aditivos maior é a perda de tensão das baterias. Futuramente para que se possa obter ilações concretas dever-se-á prolongar o tempo de medição durante 6 meses como fora realizado por R.Shane *et al.* [9]. Este comprovou a relação mencionada nos resultados obtidos, no entanto o impacto no seu estudo foi mais visível entre os carbonos.

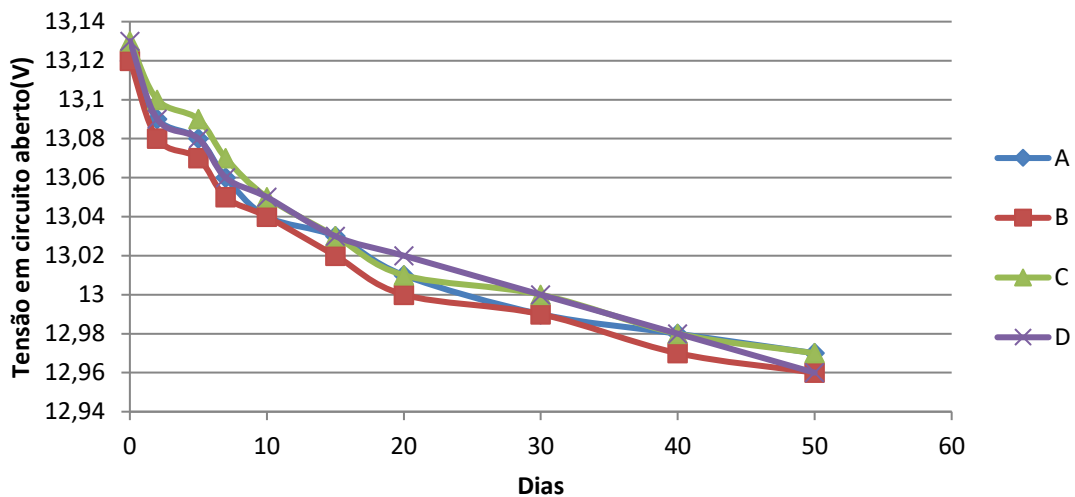


Figura 4.28 - Queda da tensão em circuito aberto

Comportamento de Recarga

Relativamente á análise do comportamento de recarga pode-se verificar na tabela 4.11 os parâmetros registados durante os diversos períodos de carga e descarga do primeiro método utilizado.

Tabela 4.11 - Parâmetros do teste de comportamento de recarga

		A	B	C	D
Tensão flutuante 2,27Vpc x 24h Imáx. 30 Amp	Carga(Ah)	7,7	6,6	4,5	6,7
2h de pausa					
Descarga C10	Tensão em circuito aberto(V)	13,27	13,25	13,25	13,24
	C_{C10} (Ah)	157,4	155,4	158,4	158,4
Tensão flutuante 2,30Vpc x 72h Imáx. 30 Amp	C_f (Ah)	169	164	161,9	167,2
Descarga 15A/5h	$C_{C15/5}$ (Ah)	75	75	75	75
	Tensão em circuito aberto(V)	12,16	12,13	12,17	12,14
Tensão flutuante 2,30Vpc x 72h Imáx. 30 Amp	C_f (Ah)	82,7	79,6	75,7	79,5

As tensões medidas nas duas fases durante o procedimento mantiveram-se praticamente idênticas entre todas as versões. Na primeira fase de descarga o valor correspondente á versão B (155,4 Ah) dista ligeiramente das restantes. Na segunda fase de descarga os valores são iguais pelo que a avaliação do comportamento de recarga é mais perceptível.

Os fatores de recarga calculados podem ser observados na tabela 4.12

Tabela 4.12 - Fatores de recarga segundo o teste da carga flutuante

	A	B	C	D
F_{72H}	1,07	1,06	1,02	1,06
F_{168H}	1,10	1,06	1,01	1,06

Analisando primeiramente o fator de recarga das 72 horas foi a versão C que apresentou um menor fator (1,02). A versão D e B apresentaram exatamente o mesmo valor(1,06),valor esse que é ligeiramente inferior ao da versão controlo(1,07).O fator de recarga após as 168 horas aumentou para a versão controlo (1,10), manteve-se constante para as versões B e D (1,06) e diminui para o caso da versão C(1,01).

No global foi a versão C que apresentou um melhor comportamento de recarga uma vez que para atingir os amperes-horas descarregados necessitou de menos carga traduzindo-se esse efeito na obtenção de menores fatores de recarga. A versão controlo foi a que apresentou um pior resultado não havendo distinção entre as versões B e D tanto na primeira como na segunda fase de recarga. O decréscimo da aceitação de carga com o passar do tempo foi mais visível para a versão controlo.

Recorrendo aos dados (tabela 4.13) obtidos segundo o outro método utilizado para o estudo do comportamento de recarga já é possível observar a distinção entre as versões B e D. De referir que inicialmente a versão que apresentou uma maior capacidade foi a C (161 Ah) seguida da versão D (160 Ah) entrando em concordância com o comportamento verificado no teste de capacidades. Neste caso, a interpretação dos fatores obtidos é diferente dos obtidos anteriormente na medida em que um melhor comportamento de recarga é traduzido por um maior fator pois considera-se as capacidades de descarga das baterias em períodos diferentes e a capacidade inicial para o mesmo regime.

Tabela 4.13 – Parâmetros e fatores de recarga segundo o teste da capacidade inicial

	A	B	C	D
C_i (Ah)	158,55	158,25	161,10	160,95
C_{24H} (Ah)	162,45	162,60	166,35	166,05
C_{168H} (Ah)	161,55	161,55	164,70	164,55
C_{r24H} (%)	102,46	102,75	103,26	103,17
C_{r168H} (%)	101,89	102,09	102,23	102,24

Constata-se que a versão C foi a versão que apresentou um melhor comportamento de recarga no período das 24 horas ($C_{r24H} = 103,26\%$) tendo sido ultrapassada ligeiramente pela versão D no período das 168h ($C_{r168H} = 102,24$). A versão B traduziu sempre fatores ($C_{r24H} = 102,75$ e $C_{r168H} = 102,09$) abaixo das versões C e D e a versão controlo foi sempre a que exibiu um pior comportamento nas duas fases do teste. O comportamento de recarga de todas as versões diminui com o passar do tempo.

Ambos os testes realizados demonstraram que o comportamento de recarga foi sempre ligeiramente melhor para as versões com os aditivos de maior área superficial (B, C e D) entrando em concordância com os efeitos observados na literatura.

Ciclos de descarga diários

Ao longo de 44 dias de ciclos diários a tensão final de descarga foi semelhante para todas as versões e nenhuma bateria falhou. Os valores respetivos para as versões A,B,C e D foram de 12,03V, 11,99V, 12,05V e 12,01V. Tal como no comportamento de auto descarga futuramente para que se possa tirar ilações o período deverá ser prolongado até que as versões falhem e deixem de exhibir ciclos.

De acordo com a literatura prevê-se um maior número de ciclos alcançados para a versão D uma vez que a área superficial é bastante distinta em comparação com as restantes versões

Dada a aplicação da bateria em estudo e com o intuito de avaliar melhor o impacto nos ciclos das baterias, acoplada a esta análise deverão ser realizados outros tipos de testes de ciclagem. Um exemplo dos mesmos poderá ser feito através de ciclos a temperaturas diferentes para que seja possível relacionar as perdas de água das baterias ao longo do seu tempo de vida útil. Outro tipo de ciclagem poderá ser realizada em ciclos de estado parcial de carga de forma a analisar o comportamento dos diferentes carbonos em condições de carga distintas.

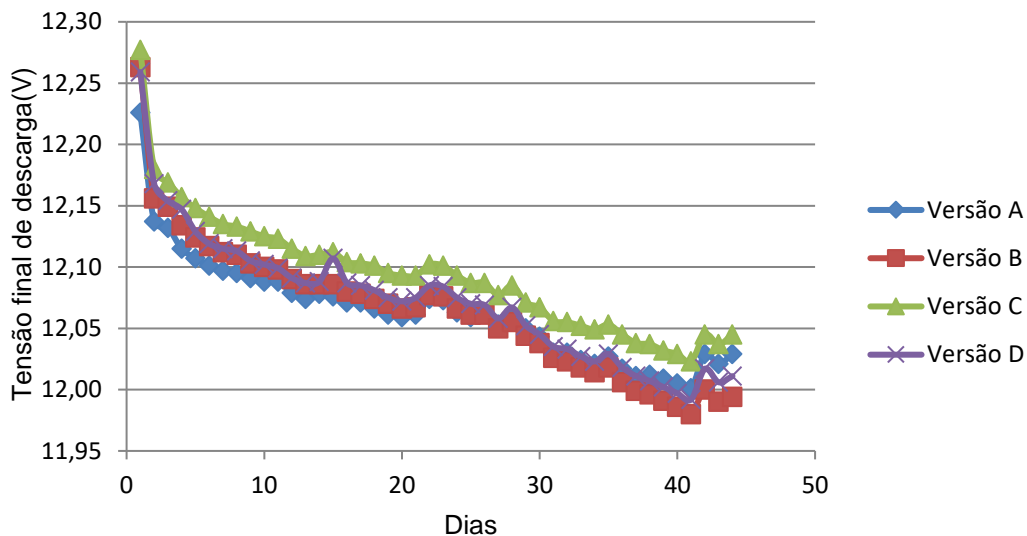


Figura 4.29 - Ciclos de descarga diários

De um modo geral, em todos os testes eletroquímicos realizados o desempenho das baterias foi melhorado com a introdução dos aditivos de maior área superficial (B,C e D). No entanto, uma vez que a área superficial do aditivo da versão D (898,24-900,99 m²/g) é muito superior quando comparada com a do C e a do B(159,78 e 203,89 respetivamente) era espectável uma maior distinção e impacto deste aditivo. Contudo, conferiu-se a influência da área superficial na *performance* uma vez que a versão controlo (A), cujo aditivo apresenta uma área superficial muito menor (25,339 m²/g), foi sempre a que representou um pior desempenho.

Outros fatores poderão estar associados para explicar o facto de que fora quase sempre a versão C a apresentar melhores resultados e para que a distinção entre os novos carbonos utilizados não fosse tão visível. Um desses fatores poderá coincidir com a concentração do aditivo utilizado. Futuramente, para que a comparação entre os aditivos seja mais esclarecedora deverá se produzir a NAM com o mesmo conteúdo de carbono ou ir variando as suas concentrações pois, tal como demonstrou M. Shiomi *et al.* [12] o desempenho das baterias é extremamente influenciado pela quantidade de carbono. Um outro fator poderá residir na interação que os diferentes carbonos têm com o *expander*[45] traduzindo-se posteriormente na uniformização da pasta negativa. Considerando isto, os resultados obtidos eram justificados por uma melhor uniformização da pasta C, uma má distribuição

da pasta B e uma deficiente dispersão do carbono na pasta D. Assim futuramente para além de se analisar o desempenho consoante várias concentrações de carbono propõe-se se estudar também o sistema carbono-expander .

5. Conclusões e trabalhos futuros

O trabalho desenvolvido consistiu no estudo de diferentes aditivos de carbono na pasta negativa no processo e desempenho de baterias AGM á escala industrial. Recorreu-se a 4 tipos de aditivos distintos (A, B,C e D) sendo que um dos carbonos estudados correspondeu á amostra controlo (A) devido ao seu habitual emprego na unidade fabril.

Assim, dividiu-se o estudo essencialmente em 3 partes:

- Caracterização da matéria prima;
- Influência dos aditivos durante a fase de fabrico;
- Validação das baterias e análise do seu desempenho;

Caracterização da matéria prima

Quanto á caracterização da matéria-prima optou-se por analisar a afinidade que os carbonos apresentariam com a água de forma a compreender a facilidade de mistura e integração dos aditivos na pasta durante a sua fase de preparação. Para critério de escolha e distinção dos mesmos averiguou-se ainda a área superficial de cada aditivo dado que este é um dos parâmetros críticos na performance do elétrodo negativo e conseqüentemente da bateria

A afinidade do sistema carbono-água foi traduzida pela determinação do ângulo de contacto através da técnica de gota suspensa. Verificou-se que os aditivos B e D apresentaram um comportamento hidrofílico com um ângulo de contacto de 75,93° e 15,56 ° respectivamente. Os restantes aditivos demonstraram um comportamento hidrofóbico com um ângulo de contacto de 128,74 ° para o aditivo controlo(A) e 111 ° para o C. Futuramente dever-se-á recorrer a outras técnicas de preparação da amostra (utilização de um ligante ou compactação de todos os aditivos) para se confirmar que a determinação do ângulo de contacto depende do tipo de tratamento selecionado. Isto porque o resultado referente ao aditivo D dista muito dos restantes coincidindo com o facto da preparação desta amostra ter sido diferente (por compactação), podendo não representar exatamente o comportamento real do aditivo com a água.

A determinação da área superficial, segundo a estimativa BET num ponto($p/p_0 \approx 0,3$), demonstrou uma grande diferença entre os carbonos. Concluiu-se que o aditivo D foi o que se distinguiu por apresentar uma área superficial (898,24-900,99 m²/g) consideravelmente maior do que os restantes. Contrariamente o aditivo controlo(A) ficou caracterizado por apresentar uma área superficial de 25,339 m²/g, a menor entre todos os aditivos. O aditivo B apresentou uma área superficial de 203,89 m²/g e a C uma área de 159,78 m²/g. Propõe-se para análise futura a aplicação do método múltiplo segundo a teoria BET para que a obtenção da isotérmica de cada aditivo seja possibilitada permitindo uma caracterização mais rigorosa das amostras em causa.

Influência dos aditivos durante a fase de fabrico

Durante o processo de fabrico foram produzidas aproximadamente 25 baterias de cada versão onde o modelo e os componentes da bateria foram exatamente os mesmos, diferenciando-se apenas as versões pelo aditivo utilizado na NAM.

A pasta controlo apresentou uma densidade de 4,46 g/cm³ e uma penetração de 38 mm, a pasta B uma densidade 4,5 g/cm³ e uma penetração de 36 mm, a pasta C uma densidade de 4,51 g/cm³ e uma penetração de 35,5 mm e a pasta D uma densidade de 4,47 g/cm³ com uma penetração de 39 mm. A humidade de cada uma antes de se prosseguir para a etapa de sazonalização foi de 8,28%, 8,30%, 8,70% e 8,33% para as pastas A, B, C e D respetivamente.

Não se constatou qualquer tipo de influência do carbono nas características da NAM antes do sazonalização, no entanto na fase de mistura e preparação da pasta o processo foi facilitado pelo segundo aditivo mais hidrofílico(B) e dificultada pelo segundo aditivo menos hidrofóbico(C), onde se teve de adicionar mais água. Isto entra em concordância com os dados obtidos para o ângulo de contacto apenas com a atenuante de que seria espectável uma maior facilidade de mistura por parte do aditivo D (menos hidrofílico) e mais dificuldade por parte do aditivo A(mais hidrofóbico). Tal não se verificou uma vez que o aditivo D quando adicionado na amassadora não sofreu qualquer tipo de alteração na sua estrutura como aconteceu na determinação do seu ângulo de contacto. O facto de as condições de operação estarem otimizadas para o aditivo A justifica a facilidade de mistura do mesmo.

Após a fase de sazonalização, através da técnica de intrusão de mercúrio, já foi possível verificar a influência do carbono nas características da pasta sazonalizada. A porosidade obtida não foi muito diferente(46% para a versão controlo, 45,92% para a versão B, 47,33% para a versão C e 46,79% para a versão D) no entanto quando se analisou a área total e o tamanho dos poros foram as versões com os carbonos de maior área superficial que se destacaram. As pastas sazonalizadas das versões B, C e D apresentaram um diâmetro médio inferior (0,234 µm, 0,249 µm e 0,239 µm respetivamente) comparativamente ao da versão controlo (0,282 µm). A área total dos poros foi menor na versão controlo(1,472 m²/g) do que nas versões B(1,768m²/g), C(1,770 m²/g) e D(1,791 m²/g) e a distribuição dos poros de menores dimensões nestas três apresentou um pico característico(0,025 µm para o B, 0,018 µm para o C e 0,010 µm para o D) não identificado na versão A).

Constatou-se assim que os carbonos de maior área superficial alteraram a estrutura da pasta uma vez que estas apresentaram tamanhos de poros mais pequenos, mas uma área total maior. Este facto demonstra que a quantidade de poros de menores dimensões é superior, restringido assim o crescimento de sulfatos, melhorando a condutividade e o acesso do eletrólito com a matéria ativa. Em concordância está o mecanismo de restrição do crescimento de sulfatos presente na literatura pelo que futuramente deverá ser feita uma análise ao tamanho dos cristais das pastas sazonalizadas por difração de raio X. Para além disto, era espectável uma maior distinção entre as pastas com os aditivos B, C e D. A uniformização da pasta pode estar no cerne desta não observação pelo que também se deverá

realizar uma análise á distribuição do carbono nas pastas recorrendo por exemplo a técnica de microscopia eletrónica.

Na fase de formação das placas negativas, as versões com os aditivos B, C e D demonstraram uma melhor aceitação de carga do que a versão controlo na medida em que atingiram tensões inferiores para a mesma corrente. O mesmo se verificou durante a fase de recarga tendo se sobressaído a versão D e C. Nesta fase do processo conseguiu-se perceber a influência dos diferentes carbonos não só devido ao impacto que estes tiveram nas placas sazoadas mas também pelo facto dos que apresentam maior área estarem intrinsecamente mais expostos aos eletrões, acabando-se por refletir numa melhor aceitação de carga por parte das baterias. Durante esta fase do processo todas as versões apresentaram uma temperatura média entre os 40°C-41°C e uma média de perda de água a rondar os 15%-16%.

Validação e análise do desempenho das baterias

Antes de se ter procedido aos testes de desempenho fez-se um pré análise a cada versão de forma a confirmar que os componentes que constituíram as baterias eram semelhantes e apresentavam as mesmas características. Analisou-se assim o peso dos jogos, a estratificação, a saturação, a qualidade de formação, a aderência das placas e o conteúdo em sulfatos.

A média dos pesos dos jogos das versões A, B, C e D foi de 8,079 kg, 8,151 kg, 8,055 kg e 8,131 kg respetivamente. Tal como os pesos, a tensão em circuito aberto entre as versões foi semelhante (13 V). A saturação média da versão B foi ligeiramente mais alta (97,05%) que as versões A, C e D (95,6%; 95,63% e 95,83% respetivamente). Relativamente à distribuição do eletrólito no separador foi a versão D que apresentou uma maior percentagem de estratificação (1,27%) seguida da versão controlo com 1,19%. A versão C apresentou uma melhor distribuição com cerca de 0,78% de estratificação enquanto que a versão B registou um valor de 0,98%. Visualmente a qualidade da formação das placas foi boa e homogénea para todas as versões assim como a aderência entre a pasta e a armadura. O conteúdo em sulfatos foi superior para versão C(5,07%) enquanto que o menor correspondeu á versão D(2,65%) A versão controlo e a versão B apresentaram um conteúdo de 3,59% e 3,12% respetivamente

No global todas as versões demonstraram características idênticas pelo que se pode considerar que os efeitos que serão observados nos testes eletroquímicos resultam essencialmente do tipo de aditivo. A pré-análise permitiu assim validar as baterias para a submissão dos testes de desempenho.

Os testes eletroquímicos a que as baterias foram sujeitas coincidiram com a verificação das suas capacidades, do seu comportamento de recarga, do seu comportamento em condições de auto-descarga e o número de ciclos diários observados.

Quanto á capacidade das baterias utilizou-se 5 regimes de descarga diferentes (C1, C3,C5,C8 e C10). As maiores capacidades foram atingidas segundo o regime de descarga C10. O melhor desempenho foi alcançado pela versão C com uma média de 163,64 Ah, seguido da versão D(162,27), B(159,79) Ah) e A(157,55 Ah) respetivamente .As menores capacidades obtiveram-se segundo o regime C1 onde a média foi de 118,8 Ah para a versão B, 118,66 Ah para a versão C, 117,52 Ah para a versão D e 108,05 Ah para a versão controlo. Nos restantes regimes de descarga a versão C atingiu sempre capacidades superiores contrariamente á versão A que esteve sempre abaixo das versões com os aditivos de maior área superficial.

Relativamente à auto descarga, durante 50 dias verificou-se uma queda de tensão de 0,15 V para a versão A, 0,16V para as versões B/C e 0,17V para a versão D. Apesar de se verificar uma maior queda nos aditivos de maior área os dados por si só não são conclusivos. Futuramente para que se possa tirar ilações o período de análise deverá ser estendido.

O comportamento de recarga foi avaliado segundo 2 fatores (F e C_r) cuja interpretação é feita de maneira diferente. Para o F quanto menor for o fator melhor é o comportamento de recarga enquanto que para o C_r o raciocínio é o oposto. Após 24 horas de recarga a versão A apresentou um $C_{r24H} = 102,46\%$, a versão B um $C_{r24H} = 102,75\%$, a versão C um $C_{r24H} = 103,26\%$ e a versão D um $C_{r24H} = 103,17\%$. Após 74 horas as versões A,B,C e D apresentaram um $F_{72H} = 1,07$, $F_{72H} = 1,06$, $F_{72H} = 1,02$ e $F_{72H} = 1,06$ respetivamente. Passado 168 h os F's do B e D mantiveram-se constantes enquanto que o fator C_r foi de $C_{r168H} = 102,09\%$ e $C_{r168H} = 102,24\%$ respetivamente. A versão A apresentou um $F_{168H} = 1,10$ e um $C_{r168H} = 101,89\%$ enquanto que a C um $F_{168H} = 1,01$ com o $C_{r168H} = 102,23\%$. Todos estes dados permitiram concluir que a recarga foi ligeiramente beneficiada por parte das baterias com os aditivos de maior área superficial.

No que diz respeito aos ciclos de descarga diários verificou-se que ao fim de 44 ciclos as tensões das versões A,B,C e D foram de 12,03V, 11,99V, 12,05V e 12,01V respetivamente não tendo nenhuma falhado. Tal como no teste de auto descarga os dados não permitiram tirar conclusões pelo que a duração do teste deverá ser prolongada.

Em suma concluiu-se que a utilização dos aditivos de maior área superficial melhorou o desempenho das baterias e teve influência nas etapas de fabrico.

Constatou-se que uma excessiva área não reproduziu maiores benefícios no desempenho das baterias uma vez que a versão D apresentou resultados próximos aos das versões B e C, tendo sido esta última a que mostrou melhores resultados.

Futuramente será interessante averiguar o impacto da concentração de cada aditivo na NAM a uma escala piloto assim como analisar o sistema carbono-*expander* com o intuito de verificar a homogeneização e distribuição do carbono na pasta negativa.

6.Referências Bibliográficas

- [1] D. G. Enos, *Lead-Acid Batteries and Advanced Lead-Carbon Batteries*, 1ªEd. EUA:N.P.,2014
- [2] D.A.J.Rand,P.T.Moseley,J.Garche e C.DParker, *Valve-regulated Lead-Acid Batteries*,1ªEd.Holanda,Amesterdão:Elsevier B.V, 2004.
- [3] J. Jung, L. Zhang, e J. Zhang, *Lead-Acid Battery Technologies – Fundamental,Materials and applications*.EUA: CRC Press, 2015.
- [4] D. Pavlov, *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*,1ªEd. Holanda,Amesterdão: Elsevier B.V, 2011.
- [5] M. M. Fernandez, F. M. Mulimbayan, e M. G. Mena, “Electrochemical investigation of carbon as additive to the negative electrode of Lead-Acid battery,” *MATEC Web Conf.*, vol. 27, nº02011,pág. 5–8, 2015.
- [6] A. Jaiswal e S. C. Chalasani, “The role of carbon in the negative plate of the lead-acid battery,” *J. Energy Storage*, vol. 1, nº 1, pág. 15–21, 2015.
- [7] J. Lach *et al.*, “Applications of carbon in lead-acid batteries: a review,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 23, nº 3, pág. 693–705, 2019.
- [8] P. T. Moseley, R. F. Nelson e A. F. Hollenkamp, “The role of carbon in valve-regulated lead-acid battery technology,” *J. Power Sources*, vol. 157, nº 1, pág. 3–10, 2006.
- [9] D. G. Enos, S. R. Ferreira, and R. Shane, “Sandia Report:Understanding the Function and Performance of Carbon-enhanced Lead-acid Batteries Milestone Report for the DOE Energy Storage Systems Program ,”SANDIA,EUA, 2011,relatório:8263.
- [10] X. Zou *et al.*, “Effects of carbon additives on the performance of negative electrode of lead-carbon battery,” *Electrochim. Acta*, vol. 151, pág. 89–98, 2015.
- [11] D. Pavlov, P. Nikolov, e T. Rogachev, “Influence of expander components on the processes at the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling. Part II. Effect of carbon additives on the processes of charge and discharge of negative plates,” *J. Power Sources*, vol. 195, nº 14, pág. 4444–4457, 2010.
- [12] M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, e M. Tsubota, “Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/acid batteries,” *J. Power Sources*, vol. 64, nº 1–2, pág. 147–152, 1997.
- [13] P. T. Moseley, D. A. J. Rand e K. Peters, “Enhancing the performance of lead-acid batteries with carbon - In pursuit of an understanding», *J. Power Sources*, vol. 295, pág. 268–274, 2015.
- [14] IARC Monograph Monograph on the evaluation of carcinogenic Risks to Humans, *Volume 93:Carbon black,Titanium Dioxide and Talc*(2020,Agosto). Disponível em : https://ftp.cdc.gov/pub/Documents/OEL/02.%20Kuempel/References/IARC_2010-Vol%2093.pdf
- [15] P. T. Moseley, D. A. J. Rand, A. Davidson, e B. Monahov, “Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead–acid battery: A review of progress,” *J. Energy Storage*, vol. 19, , pág. 272–290, 2018.
- [16] M. Calábek, K. Micka, P. Křivák, e P. Bača, “Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 158, nº 2., pág. 864–867, 2006.
- [17] K. Micka *et al.*, “Studies of doped negative valve-regulated lead-acid battery electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 191, nº 1, pág. 154–158, 2009.

- [18] D. P. Boden, D. V. Loosemore, M. A. Spence, e T. D. Wojcinski, "Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate partial-state-of-charge operation," *J. Power Sources*, vol. 195, nº 14, pág. 4470–4493, 2010.
- [19] P. Bača, K. Micka, P. Křivík, K. Tonar, e P. Tošer, "Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes," *J. Power Sources*, vol. 196, nº 8, pág. 3988–3992, 2011.
- [20] K. S. W. Sing, "Physisorption of gases by carbon blacks," *Carbon N. Y.*, vol. 32, no. 7, pp. 1311–1317, 1994, doi: 10.1016/0008-6223(94)90117-1.
- [21] L. E. Cascarini De Torre *et al*, "Effects of oxygen plasma treatment on the surface of graphitized carbon black," *Carbon N. Y.*, vol. 36, nº3, pág. 277–282, 1998.
- [22] D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov, e G. Petkova, "Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries," *J. Power Sources*, vol. 191, nº 1, pág. 58–75, 2009.
- [23] S. W. Swogger, P. Everill, D. P. Dubey, e N. Sugumaran, "Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance," *J. Power Sources*, vol. 261, pág. 55–63, 2014.
- [24] E. L. Nethaji, K. Srinivas, K. Suryanarayana Murthy e M. Jagadish, "Effect of Properties of Carbon Materials on Performance of VRLA Batteries," *J. Energy Power Eng.*, vol. 9, nº 11, pág. 1029–1035, 2015.
- [25] P. T. Moseley, "Consequences of including carbon in the negative plates of Valve-regulated Lead-Acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation," *J. Power Sources*, vol. 191, nº 1, pág. 134–138, 2009.
- [26] P. E. Pascoe e A. H. Anbuky, "A VRLA battery simulation model," *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, nº 7–8, pág. 1015–1041, 2004.
- [27] J. Xiang, P. Ding, H. Zhang, X. Wu, J. Chen, e Y. Yang, "Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead-acid battery electrode for high-rate partial-state-of-charge operation," *J. Power Sources*, vol. 241, pág. 150–158, 2013.
- [28] Q. Long *et al.*, "Improving the cycle life of lead-acid batteries using three-dimensional reduced graphene oxide under the high-rate partial-state-of-charge condition," *J. Power Sources*, vol. 343, pág. 188–196, 2017.
- [29] M. Fernández, J. Valenciano, F. Trinidad, e N. Muñoz, "The use of activated carbon and graphite for the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications," *J. Power Sources*, vol. 195, nº 14, pág. 4458–4469, 2010.
- [30] D. G. Enos, S. R. Ferreira, H. M. Barkholtz, W. Baca, e S. Fenstermacher, "Understanding Function and Performance of Carbon Additives in Lead-Acid Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, nº 13, pág. 3276–3284, 2017.
- [31] K. R. Bullock, "Carbon reactions and effects on valve-regulated lead-acid (VRLA) battery cycle life in high-rate, partial state-of-charge cycling," *J. Power Sources*, vol. 195, nº 14, pág. 4513–4519, 2010.
- [32] J. Jergl, B. Cole, e S. Purcell, "Real world effects on VRLA batteries in float applications," *International Telecommunication. Energy Conference*, pág. 351–357, 1996.
- [33] J. Settelein *et al.*, "The external surface area of carbon additives as key to enhance the dynamic charge acceptance of lead-carbon electrodes," *J. Energy Storage*, vol. 15, pág. 196–204, 2018.
- [34] D. Feder e W. Jones, "Gas evolution, dry out and lifetime of VRLA cells- na attempt to clarify fifteen years of confusion and misunderstanding," *International Telecommunication Energy Conference*, pág 184–192, 1996.

- [35] M. Blecua, E. Fatas, P. Ocon, J. Valenciano, F. de la Fuente, e F. Trinidad, "Influences of carbon materials and lignosulfonates in the negative active material of lead-acid batteries for microhybrid vehicles," *J. Energy Storage*, vol. 11, pág. 55–63, 2017.
- [36] L. Susana, F. Campaci, e A. C. Santomaso, "Wettability of mineral and metallic powders: Applicability and limitations of sessile drop method and Washburn's technique", *Powder Technol.*, vol. 226, pág. 68–77, 2012.
- [37] C. A. Prestidge e G. Tsatouhas, «Wettability studies of morphine sulfate powders», *Int. J. Pharm.*, vol. 198, n. 2, pp. 201–212, 2000.
- [38] K. Nakai *et al.*, "High resolution N₂ adsorption isotherms by graphitized carbon black and nongraphitized carbon black - α s-Curves, adsorption enthalpies and entropies," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 351, nº 2, pág. 507–514, 2010
- [39] M. Kruk, M. Jaroniec, e Y. BEREZNITSKI, "Adsorption study of porous Structure Development in Carbon Blacks," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 182, pág. 282–288, 1996
- [40] M. Kruk, Z. Li, M. Jaroniec, e W. R. Betz, "Nitrogen Adsorption Study of Surface Properties of Graphitized Carbon Blacks," *Langmuir*, vol. 15, nº. 4, pág. 1435–1441, 1999.
- [41] H. Darmstadt e C. Roy, "Comparative investigation of defects on carbon black surfaces by nitrogen adsorption and SIMS," *Carbon N. Y.*, vol. 39, nº 6, pág. 841–848, 2001.
- [42] C. Andrès, P. Bracconi, e Y. Pourcelot, «On the difficulty of assessing the specific surface area of magnesium stearate», *Int. J. Pharm.*, vol. 218, nº 1–2, pág. 153–163, 2001.
- [43] M. Kruk, M. Jaroniec, e K. P. Gadkaree, "Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 192, nº 1, pág. 250–256, 1997.
- [44] J. H. DE BOER, V. DER PLAS, e G. J. ZONDERVANI, "Studies on Pore Systems in Catalysts"VII. Descripton of the Pore Dimensions of Carbon Blacks by the t-method" vol. 653, pág. 649–653, 1965.
- [45] Apresentação fornecida pela CABOT á Exide. Consultado em: 09/11/2020

Anexos

I Ângulo de contacto

Nas tabelas I.1, I.2, I.3 e I.4 estão dispostos os valores obtidos para as reproduções da amostra A, B, C e D respetivamente. A Vermelho encontra-se assinalados os *outliers* selecionados

Tabela I.1 - Dados relativos de cada reprodução realizada para o aditivo A

Reprodução	Tempo(s)	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global	Reprodução	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global
1	0	117,98	119,86	118,92	0,94	118,95	2					131,50
	1	118,19	120,05	119,12	0,93			133,38	135,31	134,35	0,97	
	2	117,85	119,67	118,76	0,91			134,63	136,31	135,47	0,84	
	3	118,10	120,11	119,10	1,01			133,36	134,82	134,09	0,73	
	4	118,06	119,99	119,03	0,97			133,63	135,12	134,37	0,75	
	5	117,99	119,90	118,95	0,96			129,26	120,92	125,09	4,17	
	6	117,78	119,88	118,83	1,05			134,01	135,68	134,84	0,84	
	7	117,95	119,87	118,91	0,96			133,74	135,30	134,52	0,78	
	8	117,80	119,87	118,83	1,04			128,73	122,83	125,78	2,95	
9	118,11	119,90	119,01	0,90	128,18	121,75	124,97	3,22				
Reprodução	Tempo(s)	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global	Reprodução	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global
3	0	115,95	115,86	115,91	0,05	115,52	4	126,55	124,60	125,57	0,98	125,33
	1	114,21	114,50	114,36	0,15			126,50	124,57	125,54	0,97	
	2	116,12	115,64	115,88	0,24			127,12	125,04	126,08	1,04	
	3	116,10	116,96	116,53	0,43			126,27	124,40	125,33	0,94	
	4	115,66	116,49	116,08	0,42			126,30	124,28	125,29	1,01	
	5	115,53	115,48	115,51	0,03			126,11	124,21	125,16	0,95	
	6	114,91	115,36	115,14	0,23			126,59	124,49	125,54	1,05	
	7	114,67	116,29	115,48	0,81			125,91	123,87	124,89	1,02	
	8	114,02	114,65	114,33	0,32			125,90	123,75	124,83	1,08	
9	115,91	116,03	115,97	0,06	126,23	123,83	125,03	1,20				
Reprodução	Tempo(s)	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global	Reprodução	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global
5	0	141,88	140,20	141,04	0,84	149,15	6	141,66	142,86	142,26	0,60	114,31
	1	160,59	175,65	168,12	7,53			142,73	138,69	140,71	2,02	
	2	134,96	138,23	136,60	1,64			134,63	123,50	129,07	5,57	
	3	151,04	153,56	152,30	1,26			130,37	118,39	124,38	5,99	
	4	150,13	153,16	151,65	1,52			119,80	104,59	112,20	7,61	
	5	149,72	152,63	151,18	1,46			111,72	108,11	109,92	1,81	
	6	147,67	150,34	149,00	1,34			108,77	106,31	107,54	1,23	
	7	146,50	147,73	147,12	0,62							
	8	147,13	149,74	148,44	1,31			101,36	101,28	101,32	0,04	
9	144,80	147,22	146,01	1,21	88,60	34,18	61,39	27,21				

Tabela I.2 - Dados relativos de de cada reprodução realizada para o aditivo B

Reprodução	Tempo(s)	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global	Reprodução	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global
1	0	65,49	85,93	75,71	10,22	75,83	2	65,06	11,07	38,06	27,00	67,88
	1	65,31	86,09	75,70	10,39			79,79	60,07	69,93	9,86	
	2	66,37	85,41	75,89	9,52			---	---	---	---	
	3	66,41	85,89	76,15	9,74			---	---	---	---	
	4	66,12	86,28	76,20	10,08			75,82	50,35	63,09	12,74	
	5	67,31	86,00	76,66	9,35			72,68	33,25	52,97	19,72	
	6	66,57	85,38	75,97	9,41			115,37	115,37	115,37	0,00	
	7	64,69	85,38	75,04	10,35			---	---	---	---	
	8	64,08	86,63	75,36	11,28			---	---	---	---	
9	64,46	86,75	75,61	11,15	---	---	---	---				
Reprodução	Tempo(s)	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global	Reprodução	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global
3	0	92,77	90,78	91,78	1,00	91,68	4	65,49	85,93	75,71	10,22	75,83
	1	92,75	90,29	91,52	1,23			65,31	86,09	75,70	10,39	
	2	---	---	---	---			66,37	85,41	75,89	9,52	
	3	---	---	---	---			66,41	85,89	76,15	9,74	
	4	---	---	---	---			66,12	86,28	76,20	10,08	
	5	---	---	---	---			67,31	86,00	76,66	9,35	
	6	---	---	---	---			66,57	85,38	75,97	9,41	
	7	93,11	90,99	92,05	1,06			64,69	85,38	75,04	10,35	
	8	92,69	90,28	91,49	1,21			64,08	86,63	75,36	11,28	
9	92,93	90,20	91,57	1,37	64,46	86,75	75,61	11,15				
Reprodução	Tempo(s)	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global	Reprodução	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global
5	0	127,07	139,59	133,33	6,26	88,66	6	67,75	76,80	72,27	4,53	63,93
	1	83,53	83,85	83,69	0,16			---	---	---	---	
	2	83,74	83,59	83,66	0,08			---	---	---	---	
	3	85,45	83,76	84,61	0,85			67,28	76,63	71,96	4,68	
	4	84,73	83,68	84,20	0,53			64,38	62,28	63,33	1,05	
	5	83,08	83,46	83,27	0,19			60,68	70,91	65,80	5,12	
	6	83,63	83,28	83,45	0,18			63,85	63,10	63,48	0,38	
	7	83,19	83,25	83,22	0,03			38,02	58,35	48,18	10,17	
	8	85,52	83,48	84,50	1,02			---	---	---	---	
9	82,23	83,01	82,62	0,39	63,42	61,61	62,51	0,91				

Tabela I.3 - Dados relativos de cada reprodução realizada para o aditivo C

Reprodução	Tempo(s)	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global	Reprodução	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global	
1	0	131,54	135,11	133,33	1,79	95,79	2	85,10	83,66	84,38	0,72	91,98	
	1	128,24	132,63	130,43	2,20			106,12	100,23	103,17	2,95		
	2	128,08	132,41	130,24	2,17			23,85	49,89	36,87	13,02		
	3	121,31	122,54	121,93	0,62			48,32	61,35	54,84	6,52		
	4	110,44	117,03	113,74	3,30			111,36	111,91	111,63	0,28		
	5	60,62	84,74	72,68	12,06			104,82	104,90	104,86	0,04		
	6	55,87	75,47	65,67	9,80			104,31	104,19	104,25	0,06		
	7	54,73	75,35	65,04	10,31			103,68	109,97	106,83	3,15		
	8	51,71	73,57	62,64	10,93			111,48	111,93	111,70	0,23		
9	50,13	74,29	62,21	12,08	96,73	105,90	101,31	4,59					
Reprodução	Tempo(s)	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global	Reprodução	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global	
3	0	121,82	120,64	121,23	0,59	120,88	4	123,16	120,64	121,90	1,26	96,05	
	1	120,85	120,47	120,66	0,19			91,94	96,74	94,34	2,40		
	2	122,03	121,77	121,90	0,13			113,23	103,34	108,29	4,95		
	3	122,71	122,20	122,45	0,26			100,79	88,36	94,58	6,22		
	4	120,71	120,52	120,62	0,10			101,11	89,08	95,10	6,02		
	5	121,56	120,46	121,01	0,55			90,80	91,21	91,01	0,21		
	6	117,40	118,84	118,12	0,72			115,38	104,07	109,72	5,66		
	7	120,54	119,30	119,92	0,62			76,03	72,60	74,32	1,72		
	8	120,73	120,35	120,54	0,19			75,54	71,82	73,68	1,86		
9	122,47	122,22	122,35	0,13	105,62	89,54	97,58	8,04					
Reprodução	Tempo(s)	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global	5	0	103,72	102,58	103,15	0,57	103,14
1	103,68	101,14	102,41	1,27	---	---		---	---				
2	104,43	102,77	103,60	0,83	---	---		---	---				
3	105,73	104,34	105,03	0,70	---	---		---	---				
4	103,37	101,85	102,61	0,76	---	---		---	---				
5	103,77	101,35	102,56	1,21	---	---		---	---				
6	104,42	103,03	103,73	0,70	---	---		---	---				
7	103,77	101,71	102,74	1,03	---	---		---	---				
8	104,26	102,36	103,31	0,95	---	---		---	---				
9	103,36	101,12	102,24	1,12	---	---	---	---					

Tabela I.4 - Dados relativos de cada reprodução realizada para o aditivo D

Reprodução	Tempo(s)	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global	Reprodução	Tempo(s)	Esquerda	Direita	Média	Desvio	Média Global
1	0,00	16,58	19,80	18,19	1,61	14,95	2	0	174,92	20,09	97,50	77,42	24,31
	0,18	12,61	20,97	16,79	4,18			0,16	14,06	19,75	16,90	2,85	
	0,28	11,65	20,28	15,97	4,32			0,24	13,15	20,28	16,71	3,57	
	0,39	12,06	20,11	16,08	4,03			0,35	13,00	19,93	16,46	3,47	
	0,50	11,13	19,55	15,34	4,21			0,48	13,26	19,62	16,44	3,18	
	0,61	10,30	18,65	14,47	4,18			0,58	13,03	19,34	16,19	3,16	
	0,72	10,18	18,26	14,22	4,04			0,69	13,35	19,46	16,40	3,06	
	0,82	9,32	17,51	13,41	4,10			0,8	12,36	18,80	15,58	3,22	
	0,93	8,28	16,88	12,58	4,30			0,9	12,59	19,07	15,83	3,24	
	1,40	8,27	16,57	12,42	4,15			1,1	11,87	18,25	15,06	3,19	

II Porosidade por intrusão de mercúrio

Na figura II.1 estão representada graficamente as curvas de intrusão incrementadas em função do diâmetro dos poros de cada versão

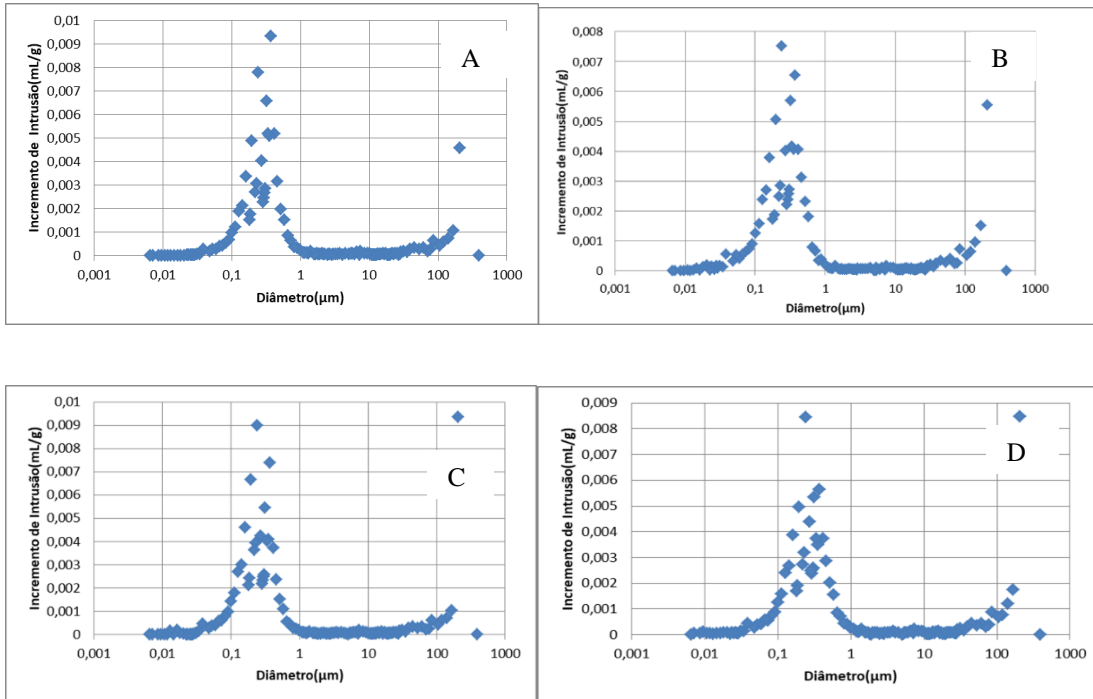


Figura II.1 - Curvas de intrusão incrementada

Na figura II.2 pode ser visualizado as curvas diferenciais logarítmicas de intrusão das amostras para verificação dos poros de maior dimensão

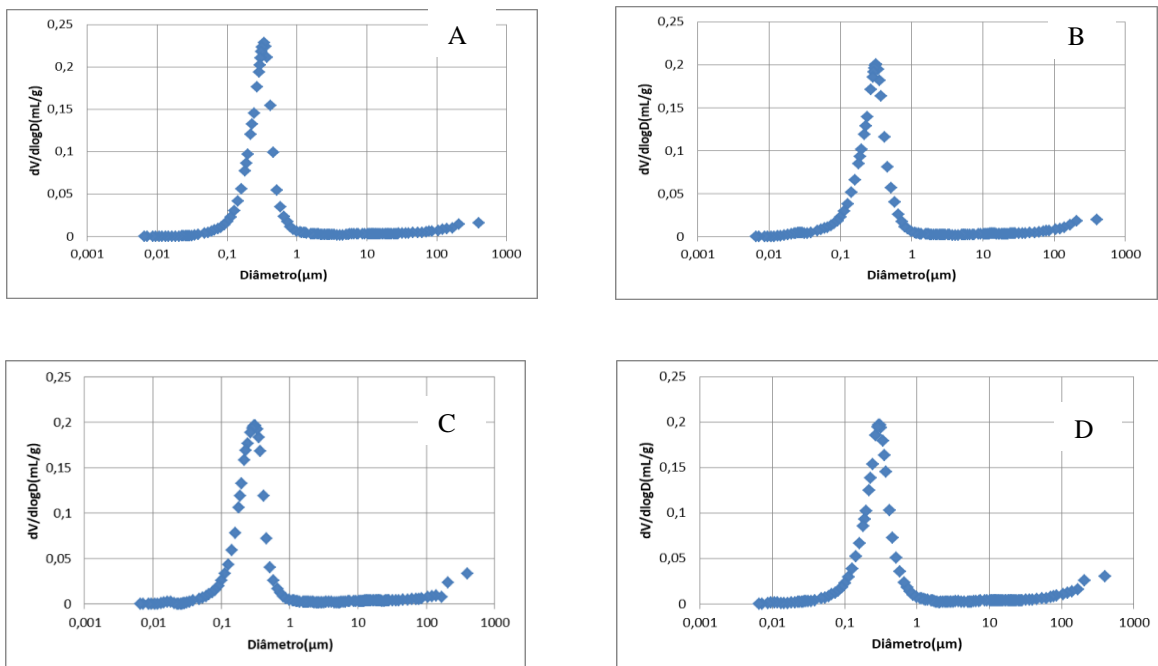


Figura II.2 - Curvas diferenciais logarítmicas de intrusão

Na figura II.3 está representada graficamente as áreas cumulativas em função do diâmetro dos poros de cada versão. Esta figura permitiu a obtenção da área total dos poros

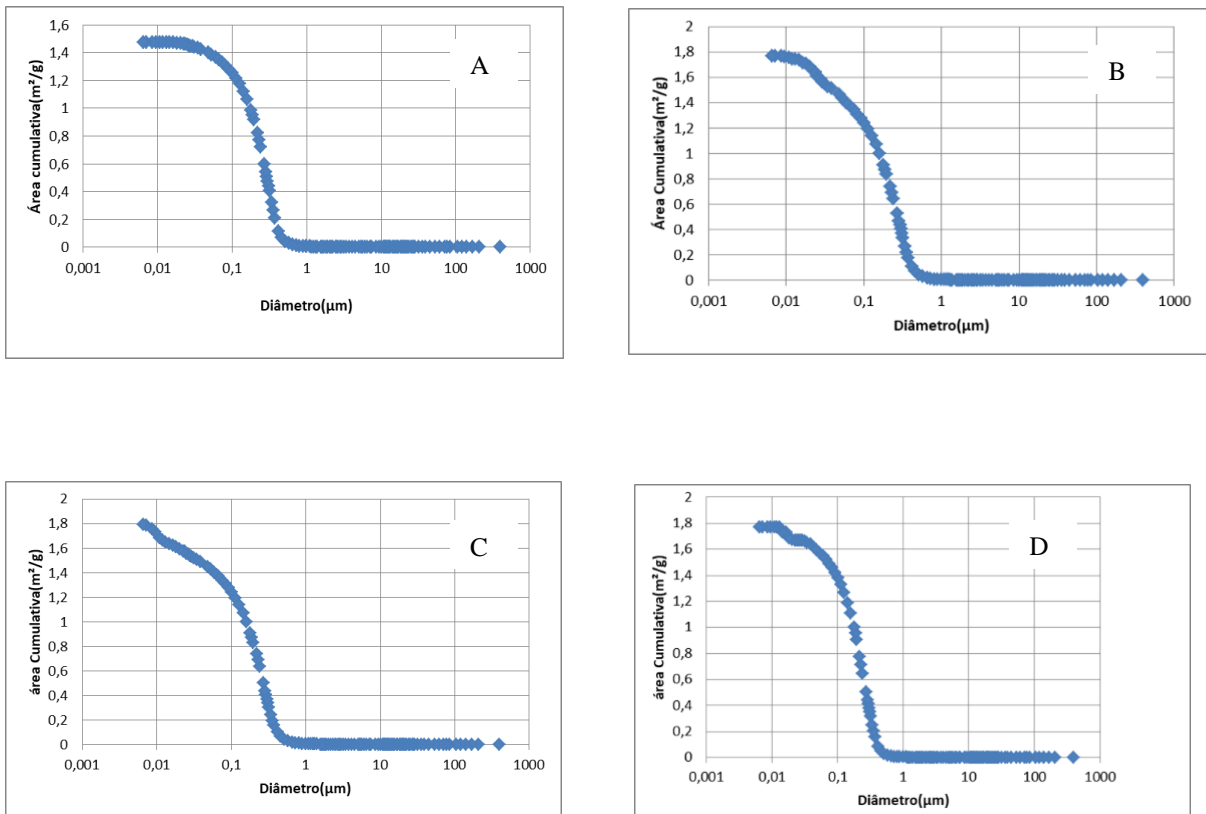


Figura II.3 - Área cumulativa em função do diâmetro dos poros

III Etapa de formação e carga

Na figura III.1 está disposto o perfil de temperatura das baterias de cada versão ao longo da etapa de formação e carga

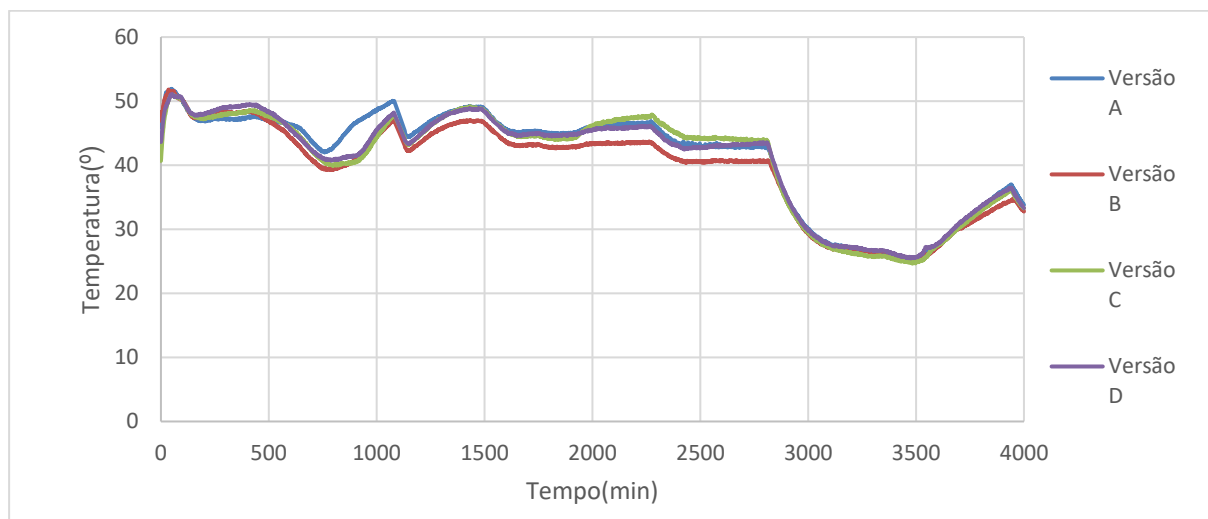


Figura III.1 – Perfis de temperatura na etapa de formação e carga

Nas tabelas III.1, III.2, III.3 e III.4 é possível observar os pesos antes do enchimento das baterias e depois da fase de carg para as versões A,B,C e D respetivamente. A quantidade de água Perdida também se encontra exposta nas tabelas mencionadas.

Tabela III.1 - Pesos das baterias da versão A

A				
M_v (kg)	M_e (kg)	M_c (kg)	$Q_{H_2SO_4}$ (kg)	Q_{H_2O} (kg)
43,480	54,786	52,304	11,306	2,482
43,488	54,788	53,044	11,3	1,744
43,722	55	53,192	11,278	1,808
43,570	54,868	53,068	11,298	1,8
42,994	54,282	52,422	11,288	1,86
43,516	54,814	53,034	11,298	1,78
43,228	54,512	52,67	11,284	1,842
43,132	54,422	52,59	11,29	1,832
43,118	54,412	52,578	11,294	1,834
43,068	54,356	52,56	11,288	1,796
42,586	53,87	52,088	11,284	1,782
43,126	54,408	52,57	11,282	1,838
43,328	54,61	52,83	11,282	1,78
42,798	54,09	52,276	11,292	1,814
42,826	54,076	52,224	11,25	1,852
42,682	53,98	52,166	11,298	1,814
43,106	54,408	52,59	11,302	1,818
43,614	54,878	53,098	11,264	1,78
43,728	55,004	53,216	11,276	1,788
43,684	54,956	53,166	11,272	1,79
42,854	54,15	52,559	11,296	1,591
43,180	54,422	52,65	11,242	1,772
43,404	54,692	53,112	11,288	1,58
43,742	55,01	53,254	11,268	1,756
43,356	54,638	52,93	11,282	1,708
43,834	55,106	53,538	11,272	1,568

Tabela III.2 - Pesos das baterias da versão B

B				
M_v (kg)	M_e (kg)	M_c (kg)	$Q_{H_2SO_4}$ (kg)	Q_{H_2O} (kg)
44,254	55,524	53,788	11,27	1,736
44,086	55,344	53,708	11,258	1,636
43,952	55,262	53,678	11,31	1,584
44,208	55,492	53,82	11,284	1,672
44,142	55,442	53,704	11,3	1,738
44,136	55,424	53,644	11,288	1,78
43,548	54,842	53,006	11,294	1,836
43,94	55,228	53,428	11,288	1,8
43,728	55,008	53,196	11,28	1,812
43,276	54,576	52,732	11,3	1,844
43,658	54,948	53,142	11,29	1,806
43,382	54,666	52,828	11,284	1,838
43,814	55,112	53,316	11,298	1,796
43,598	54,902	53,084	11,304	1,818
43,768	55,066	53,298	11,298	1,768
43,648	54,934	53,142	11,286	1,792
43,672	54,946	53,188	11,274	1,758
43,702	54,994	53,216	11,292	1,778
43,742	55,032	53,236	11,29	1,796
44,034	55,314	53,514	11,28	1,8
44,178	55,468	53,634	11,29	1,834
44,362	55,652	53,822	11,29	1,83
44,362	55,648	53,848	11,286	1,8

Tabela III.3 - Pesos das baterias da versão C

C				
M_p (kg)	M_e (kg)	M_c (kg)	$Q_{H_2SO_4}$ (kg)	Q_{H_2O} (kg)
44,484	55,762	54,155	11,278	1,607
44,516	55,806	54,166	11,29	1,64
44,25	55,546	53,85	11,296	1,696
44,344	55,614	53,932	11,27	1,682
44,292	55,588	53,832	11,296	1,756
44,248	55,556	53,79	11,308	1,766
44,388	55,694	53,926	11,306	1,768
44,492	55,794	54,148	11,302	1,646
44,388	55,682	53,928	11,294	1,754
44,576	55,89	54,122	11,314	1,768
44,624	55,936	54,188	11,312	1,748
44,35	55,646	52,618	11,296	3,028
44,594	55,898	54,138	11,304	1,76
44,438	55,73	53,946	11,292	1,784
44,358	55,646	53,834	11,288	1,812
44,356	55,64	53,778	11,284	1,862
44,098	55,4	53,674	11,302	1,726
44,108	55,398	53,58	11,29	1,818
43,966	55,264	53,466	11,298	1,798
43,6	54,896	53,138	11,296	1,758
43,894	55,194	53,354	11,3	1,84
44,234	55,518	53,668	11,284	1,85
44,192	55,494	53,71	11,302	1,784
44,116	55,412	53,648	11,296	1,764
44,38	55,688	53,93	11,308	1,758
44,188	55,484	53,656	11,296	1,828
44,432	55,72	53,91	11,288	1,81
44,012	55,32	53,512	11,308	1,808
43,952	55,26	53,402	11,308	1,858
43,978	55,27	53,378	11,292	1,892
43,73	55,022	53,218	11,292	1,804
44,006	55,298	53,484	11,292	1,814

Tabela III.4 - Pesos das baterias da versão D

D				
M_v (kg)	M_e (kg)	M_c (kg)	$Q_{H_2SO_4}$ (kg)	Q_{H_2O} (kg)
43,962	55,236	53,436	11,274	1,8
44,152	55,44	53,598	11,288	1,842
43,918	55,226	53,454	11,308	1,772
44,292	55,582	53,788	11,29	1,794
44,306	55,624	53,722	11,318	1,902
44,238	55,524	53,698	11,286	1,826
44,188	55,474	53,704	11,286	1,77
44,132	55,408	53,614	11,276	1,794
44,26	55,546	53,772	11,286	1,774
44,274	55,57	53,862	11,296	1,708
44,25	55,534	53,804	11,284	1,73
44,112	55,412	53,724	11,3	1,688
44,126	55,422	53,736	11,296	1,686
44,104	55,388	53,65	11,284	1,738
44,094	55,372	53,664	11,278	1,708
44,15	55,438	53,63	11,288	1,808
44,358	55,648	53,926	11,29	1,722
44,188	55,468	53,69	11,28	1,778
44,186	55,472	53,728	11,286	1,744
43,946	55,254	53,534	11,308	1,72
44	55,288	53,522	11,288	1,766
44,322	55,594	53,818	11,272	1,776
44,116	55,382	53,626	11,266	1,756
44,276	55,574	54,106	11,298	1,468
44,33	55,626	54,136	11,296	1,49
43,982	55,25	53,677	11,268	1,573
44,158	55,448	53,927	11,29	1,521

IV. Estratificação

Na tabela IV.1 encontram-se representadas as conversões das densidades utilizadas para a análise de estratificação

Tabela IV.1 – Conversões das densidades do eletrólito

Versão	Cimo		Meio		Baixo	
	ρ_m (g/cm ³)	ρ_r (g/cm ³)	ρ_m (g/cm ³)	ρ_r (g/cm ³)	ρ_m (g/cm ³)	ρ_r (g/cm ³)
A	1,321 a 25,2°C	1,325	1,326 a 25,1°C	1,330	1,331 a 24,6°C	1,334
	1,299 a 25,5°C	1,303	1,3 a 25,5°C	1,304	1,316 a 25°C	1,320
	1,312 a 25,1°C	1,316	1,321 a 25,6°C	1,325	1,333 a 25,5°C	1,337
B	1,296 a 24,1°C	1,299	1,314 a 23,7°C	1,317	1,320 a 24°C	1,323
	1,307 a 24,7°C	1,311	1,296 a 25°C	1,300	1,319 a 24,7°C	1,323
	1,316 a 25,4°C	1,325	1,318 a 24,7°C	1,322	1,324 a 24,5°C	1,327
C	1,316 a 25°C	1,320	1,330 a 25°C	1,334	1,330 a 25°C	1,334
	1,326 a 25,4°C	1,330	1,332 a 24,8°C	1,336	1,333 a 25°C	1,337
D	1,310 a 24°C	1,313	1,325 a 24°C	1,328	1,327 a 24°C	1,330
	1,305 a 25,5°C	1,309	1,323 a 24,3°C	1,326	1,326 a 24,5°C	1,332
	1,319 a 25,6°C	1,323	1,329 a 25°C	1,333	1,330 a 24,8°C	1,334