



MARIA MADALENA DA SILVA SOARES

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA INTRODUÇÃO
DE RED LEAD NOS PROCESSOS DE FABRICO
DE PASTAS, SAZONAMENTO, TEMPO DE
SOAKING E CARGA DE BATERIAS
CHUMBO-ÁCIDO AGM**

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa

Novembro, 2023



AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA INTRODUÇÃO DE RED LEAD NOS PROCESSOS DE FABRICO DE PASTAS, SAZONAMENTO, TEMPO DE SOAKING E CARGA DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO AGM

MARIA MADALENA DA SILVA SOARES

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheiro Filipe Miguel Marques Mateus
Manager New Process Development IE & R&D Product, Exide Technologies

Coorientador: Professor Mário Eusébio
Professor Auxiliar, FCT NOVA

Júri

Presidente: Professora Doutora Ana Rita Cruz Duarte
Professora Associada com Agregação, NOVA-SST

Vogais: Doutora Cristina Maria Grade Couto da Silva Cordas
Investigadora, NOVA-SST

Engenheiro Filipe Miguel Marques Mateus
Manager New Process Development IE & R&D Product, Exide Technologies

Avaliação do impacto da introdução de Red Lead nos processos de fabrico de pastas, sazonalidade, tempo de soaking e carga de baterias chumbo-ácido AGM

Copyright © Maria Madalena da Silva Soares, Faculdade de Ciências 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

Ao Professor Mário Eusébio e ao Engenheiro Filipe Mateus pela oportunidade da realização deste estágio, pela orientação e apoio constante.

Ao Engenheiro José Barreiros por toda a disponibilidade e apoio.

À PENOX por toda a disponibilidade e colaboração durante a realização dos ensaios. Em especial ao Dr. Rainer Bussar e à Eng. Delphine Baumann pela visita à fábrica da Castanheira durante os ensaios industriais.

Ao Engenheiro Miguel Mendes e a todo o laboratório elétrico por toda a ajuda durante os ensaios elétricos e construção de protótipos.

A todos os funcionários do laboratório químico pela disponibilidade e ajuda na realização de todas as análises químicas.

Um especial agradecimento a toda a equipa de Desenvolvimento pelo acolhimento, conhecimentos transmitidos, pela incansável ajuda e especialmente por todo o carinho e animação constante.

À minha família por todo o apoio e compreensão.

Aos meus amigos, em especial ao Joca e à Karina, por toda ajuda, motivação e companheirismo.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar o impacto dos aditivos Red Lead (RL) e Read Lead plus (RL+) na redução de tempo e energia necessários na etapa de formação das baterias. Ademais, pretende-se avaliar o benefício do aditivo RL+ no aumento de ciclos.

Estes aditivos foram fornecidos pela PENOX que, em colaboração com a EXIDE, realizaram ensaios laboratoriais com 0, 10 e 15% de RL+ na pasta positiva tendo-se obtido os seguintes resultados: uma conversão de sulfatos em cristais 4BS de 92.70% para as placas com 10% e de 93,40% nas com 15% de RL+; uma redução no tamanho dos cristais assim como uma estrutura cristalina mais homogénea com o aumento de RL+ na pasta; um aumento da porosidade da pasta sazoadada de 47% (0%RL+) para 52% (10 e 15% RL+); uma redução do fator de formação de 4.0 (0%RL+) para 3.1 (10%RL+) e para 2.8 (15%RL+).

Realizou-se um ensaio industrial onde foram produzidas duas versões com 10 e 20% de RL+. Reduziu-se o tempo de sazoadamento de 49 para 29 horas. A versão com 10% atingiu uma conversão de 56.8% em 4BS, a versão com 20% apresentou resultados melhores com uma conversão de 74.4%. Reduziu-se o fator de formação atual de 6.8 para 5.2 (10%RL+) e para 3.9 (20%RL+) que se traduz numa redução do tempo de formação em 18% e 28%, respetivamente. As placas positivas formadas obtiveram 92.7% de PbO_2 e 3.0% de $PbSO_4$ para a versão com 10% e, de 90.8% de PbO_2 e 5.5% de $PbSO_4$ para a versão com 20% RL+. Nos ensaios elétricos, C5, as baterias com 10% RL+ obtiveram uma média de 98.7% e, as com 20%RL+, 95.4%. Através destes resultados e dos perfis de formação verifica-se que ambas as versões necessitam de mais carga do que a aplicada durante a formação.

Com os dados teóricos da redução do tempo de formação estimou-se que a adição de 10% e 20% de RL/RL+ permite aumentar a capacidade anual em 244 e 522 mil baterias, respetivamente. Realizou-se um estudo da viabilidade económica da implementação do RL/RL+ tendo-se estudado dois cenários: com e sem aumento da capacidade fabril. Perante todos os cenários e variações estudadas, conclui-se que a adição de 20% RL é a versão que apresenta mais vantagens a nível financeiro. A implementação de RL permite ainda reduzir as emissões de dióxido de carbono entre 258 e 1 238 mil toneladas.

Palavras-chave: Red Lead, Aditivos, AGM, Baterias Chumbo-Ácido

ABSTRACT

The purpose of the work presented regards an analysis based on the impact of additive Red Lead (RL) and Red Lead plus (RL+) in the reduction of the necessary time and energy in the formation of batteries. Furthermore, it is intended to study the benefits of RL+ towards the increase of the cycle life of batteries.

The previously mentioned additives were supplied by PENOX which, in collaboration with Exide, executed laboratory tests with 0, 10 e 15% of RL+ in the positive paste, obtaining the following results: a conversion of sulfates into 4BS crystals of 92.70% for plates with 10% and 93.40% in the 15% of RL+; a reduction in the size of the crystals as well as a more homogenous crystalline structure with increasing RL+ in the paste; an increase in the porosity of the curing paste from 47% (0% RL+) to 52% (10 and 15% RL+); a reduction in the formation factor from 4.0 (0%RL+) to 3.1 (10% RL+) and to 2.8 (15% RL+).

Through industrial trials, versions with 10 and 20% were produced. The curing time was reduced from 49 to 29 hours. The version with 10% achieved an average conversion of 56.8% in 4BS and the version with 20% obtained a conversion of 74.4%. The formation factor was reduced from 6.8 to 5.2 (10% RL+) and to 3.9 (20% RL+) which allowed a reduction of the formation time by 18% and 28%, respectively. The positive plates formed obtained 92.7% of PbO₂ and 3.0% of PbSO₄ for the 10% version and 90.8% and 5.5% for the 20% version. In the electrical trials, C5, the 10% batteries reached an average of 98.7% and the 20% version, 95.4%. Analyzing the results and formation profiles it is concluded that both versions require more energy than the one supplied during formation.

Based on the theoretical data, it was estimated that an addition of 10% and 20% of RL/RL+ allows an increase of the annual capacity by 244 and 522 thousand batteries, respectively. A study of the economic viability of the project was conducted according to two scenarios: with and without an increase in manufacturing capacity. Taking into consideration the given scenarios and variations studied, it was verified that the addition of 20% RL is the version presenting more financial advantages. Moreover, the RL implementation allows a reduction of CO₂ emissions from 258 to 1 238 thousand tons.

Keywords: Red Lead, Aditives, AGM, Lead-Acid Batteries

ÍNDICE

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 1 |
| 1.1 | Enquadramento e Motivação | 1 |
| 1.2 | Objetivos | 2 |
| 1.3 | A empresa - <i>Exide Technologies, L.da</i> | 2 |
| 1.4 | Baterias Chumbo-Ácido | 3 |
| 1.4.1 | Princípios de funcionamento | 4 |
| 1.4.2 | Aplicações | 6 |
| 1.4.3 | Tecnologia | 7 |
| 1.4.4 | Processo de Produção de uma bateria AGM | 10 |
| 2 | Estado da Arte | 15 |
| 2.1 | Matéria-prima - Óxido de Chumbo | 15 |
| 2.2 | Red Lead | 16 |
| 2.2.1 | Caracterização do Red Lead e Red Lead + | 16 |
| 2.2.2 | Impacto no processo - Sazonamento | 17 |
| 2.2.3 | Impacto no processo - Soaking e Formação | 19 |
| 2.2.4 | Desempenho das Baterias | 21 |
| 3 | Materiais e Métodos | 23 |
| 3.1 | Caracterização da Matéria-prima | 23 |
| 3.2 | Ensaio Laboratorial | 25 |
| 3.2.1 | Produção de protótipos | 27 |
| 3.3 | Estudo da influência do RL+ nas reações de soaking | 29 |
| 3.4 | Ensaio Industrial | 30 |
| 3.5 | Avaliação da Viabilidade Económica | 35 |
| 3.6 | Estudo das emissões de Dióxido de Carbono | 37 |
| 4 | Apresentação de Resultados | 39 |
| 4.1 | Matéria-prima | 39 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.2 | Ensaio Laboratorial | 41 |
| 4.2.1 | Produção de protótipos | 51 |
| 4.3 | Estudo da influência do RL+ nas reações de soaking | 53 |
| 4.4 | Ensaio Industrial | 56 |
| 4.4.1 | Produção de Pasta | 56 |
| 4.4.2 | Empastamento | 57 |
| 4.4.3 | Sazonamento | 57 |
| 4.4.4 | Enchimento e Soaking | 62 |
| 4.4.5 | Formação | 63 |
| 4.5 | Avaliação da Viabilidade Económica | 67 |
| 4.6 | Estudo das emissões de Dióxido de Carbono | 75 |
| 5 | Conclusões e Trabalhos Futuros | 77 |
| | Referências Bibliográficas | 79 |
| | Apêndices | |
| A | Caracterização da Matéria-prima | 87 |
| B | Ensaio Industrial | 90 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Comparação de tecnologias de baterias secundárias | 3 |
| 1.2 | Comparação de tecnologias de baterias secundárias | 6 |
| 1.3 | Processo de Produção de uma bateria AGM | 10 |
| 2.1 | Quantidade de $PbSO_4$ vs tempo de soaking para pasta 3BS | 20 |
| 3.1 | Representação do funcionamento da adsorção gasosa | 24 |
| 3.2 | Recolha de amostra - Porosimetria | 27 |
| 3.3 | Protótipo: (a) Material; (b) Conectores; (c) Separador. | 28 |
| 3.4 | Lavagem de placas | 29 |
| 3.5 | Produção de pasta: (a) Amassadora Eirich; (b) Pasta no interior. | 31 |
| 3.6 | Disposição das grades na câmara de sazonalimento | 32 |
| 3.7 | Exemplo do acompanhamento da evolução da temperatura. (a) Vista de Cima; (b) Vista de Frente; (c) Vista de Lado. | 35 |
| 4.1 | Distribuição do tamanho das partículas: (a) Em % de volume; (b) Em volume acumulado (%). | 40 |
| 4.2 | Imagens obtidas da análise SEM, ampliação de 50 000x | 41 |
| 4.3 | Amostras B1 a B10 | 42 |
| 4.4 | Resultados da espectroscopia FT-IR - Versão B | 43 |
| 4.5 | Imagem SEM da placa B16 pós-sazonamento | 43 |
| 4.6 | Resultados da espectroscopia FT-IR - Versão C | 44 |
| 4.7 | Imagem SEM da placa C16 pós-sazonamento | 45 |
| 4.8 | Resultados da espectroscopia FT-IR - Versão D | 45 |
| 4.9 | Imagem SEM da placa D16 pós-sazonamento | 46 |
| 4.10 | Porosimetria por intrusão de mercúrio | 46 |
| 4.11 | Porosimetria por intrusão de mercúrio | 47 |
| 4.12 | Placas com 15% RL+ formadas: (a) Fator de formação = 2,5; (b) Fator de formação = 2,8. | 51 |
| 4.13 | Perfil de formação - Corrente constante | 52 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.14 | Single Plate test | 53 |
| 4.15 | Evolução da cor - T=25°C | 53 |
| 4.16 | ΔE - T=25°C: (a) 1,15; (b) 1,25. | 54 |
| 4.17 | Evolução da cor T=40°C | 54 |
| 4.18 | ΔE - T=40°C: (a) 1,15; (b) 1,25. | 55 |
| 4.19 | Perfil de adição de ácido à pasta | 56 |
| 4.20 | Condições de Temperatura e Humidade na Câmara de Sazonamento | 58 |
| 4.21 | Registo de Temperatura Versão 10%RL+ - Ensaio Industrial | 58 |
| 4.22 | Composição das placas ao longo do sazónamento - Versão 10% RL+ | 59 |
| 4.23 | Registo de Temperatura Versão 20%RL+ - Ensaio Industrial | 60 |
| 4.24 | Composição das placas ao longo do sazónamento - Versão 20% RL+ | 61 |
| 4.25 | Evolução da Temperatura durante o soaking | 62 |
| 4.26 | Perfil de Formação - Produção Normal (0% RL) | 63 |
| 4.27 | Perfil de Formação - 10% RL+ | 64 |
| 4.28 | Placas Formadas - 10% RL+ - Elemento 6 | 65 |
| 4.29 | Perfil de Formação - 20% RL+ | 66 |
| 4.30 | Placas Formadas - 20% RL+ - Elemento 5 | 67 |
| 4.31 | Capacidade de produção da CH - FY2024 | 69 |
| 4.32 | Fluxo Acumulado - Cenário 1 | 71 |
| 4.33 | Fluxo Acumulado - Cenário 2 | 72 |
| 4.34 | Rota entre a Exide e a PENOX | 72 |
| 4.35 | Fluxo Acumulado - Cenário 1 | 74 |
| 4.36 | Fluxo Acumulado - Cenário 2 | 74 |
| A.1 | Análise do tamanho da partícula - CAM 1 | 87 |
| A.2 | Análise do tamanho da partícula - CAM 2 | 88 |
| A.3 | Análise do tamanho da partícula - Harding 1 | 88 |
| A.4 | Análise do tamanho da partícula - Harding 3 | 88 |
| A.5 | Imagens obtidas da análise SEM, ampliação de 20 000x | 89 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Características de óxido de chumbo proveniente de <i>Ball Mill</i> | 16 |
| 2.2 | Caracterização do RL/RL+ | 17 |
| 2.3 | Comparação entre cristais 3BS e 4BS | 17 |
| 2.4 | Influência do RL+ na Porosidade (%) | 18 |
| 2.5 | Energia necessária para a conversão em PbO_2 | 21 |
| 2.6 | Energia necessária durante a formação | 21 |
| 3.1 | Pastas produzidas - Ensaio Laboratorial | 25 |
| 3.2 | Formulações das pastas produzidas (g) - PENOX | 25 |
| 3.3 | Sazonamento versão A | 26 |
| 3.4 | Sazonamento versão B, C e D | 26 |
| 3.5 | Formulação das pastas - Ensaio industrial (kg) | 31 |
| 3.6 | Programa de Sazonamento - Ensaio Industrial | 32 |
| 3.7 | Programas de formação das várias versões | 34 |
| 4.1 | Resultados da análise XRD e BET | 39 |
| 4.2 | Resultados da distribuição do tamanho das partículas | 40 |
| 4.3 | Características das pastas produzidas | 42 |
| 4.4 | Resumo dos resultados obtidos na porosimetria por intrusão de mercúrio | 47 |
| 4.5 | Características das placas - Versão A e B | 48 |
| 4.6 | Características das placas - Versão C | 49 |
| 4.7 | Características das placas - Versão D | 50 |
| 4.8 | Resultados da formação - PENOX | 51 |
| 4.9 | Formulação das pastas (kg) | 56 |
| 4.10 | Parâmetros de controlo da pasta | 57 |
| 4.11 | Parâmetros das tiradas após forno | 57 |
| 4.12 | Conversão em 4BS (%) - Versão 10% RL+ | 60 |
| 4.13 | Conversão em 4BS (%) - Versão 20% RL+ | 61 |
| 4.14 | Porosidade - Ensaio Industrial | 62 |
| 4.15 | Enchimento - Ensaio Industrial | 62 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.16 | Resultados elétricos - 10% RL+ | 64 |
| 4.17 | Tensão por elemento - 10% RL+ | 64 |
| 4.18 | Composição das placas formadas - 10% RL+ | 65 |
| 4.19 | Resultados elétricos - 20% RL+ | 66 |
| 4.20 | Tensão por elemento - 20% RL+ | 66 |
| 4.21 | Resultado 20% - Ensaio Industrial | 67 |
| 4.22 | Capital Fixo para os diferentes cenários | 68 |
| 4.23 | Custo de produção de pasta (€/ton) | 68 |
| 4.24 | Custo da eletricidade por bateria (€/bateria) | 69 |
| 4.25 | Impacto da adição de RL/RL+ no processo de formação | 69 |
| 4.26 | Receitas anuais (em milhares de €) | 70 |
| 4.27 | Fluxo Financeiro - Cenário 1 | 71 |
| 4.28 | Fluxo Financeiro - Cenário 2 | 71 |
| 4.29 | Custo de produção de pasta com acordo (€/ton) | 73 |
| 4.30 | Fluxo Financeiro - Cenário 1 com acordo | 73 |
| 4.31 | Fluxo Financeiro - Cenário 2 | 74 |
| 4.32 | Estudo das emissões de CO ₂ | 75 |
| B.1 | Dados da composição das placas ao longo do sazonalimento - 10%RL+ | 90 |
| B.2 | Dados da composição das placas ao longo do sazonalimento - 20%RL+ | 91 |
| B.3 | Porosidade por grade - Ensaio Industrial | 91 |

LISTA DE ACRÓNIMOS

| | |
|--------------|-------------------------------|
| 1BS | Sulfato de chumbo monobásico |
| 3BS | Sulfato de chumbo tribásico |
| 4BS | Sulfato de chumbo tetrabásico |
| | |
| AGM | Absorbent Glass Mat |
| | |
| CAPEX | Despesa de Capital |
| CH | Castanheira do Ribatejo |
| | |
| FY | Ano Fiscal |
| | |
| LAB | Baterias Chumbo-Ácido |
| LME | Bolsa de Metais de Londres |
| | |
| OCV | Tensão em Circuito Aberto |
| OPEX | Despesas Operacionais |
| | |
| PAM | Massa ativa positiva |
| | |
| RL | Red Lead |
| RL+ | Red Lead plus |
| | |
| SLI | Starting Light Ignition |
| | |
| TDA | Teardown analysis |
| TPPL | Thin Plate Pure Lead |
| | |
| VRLA | Valve Regulated Lead Acid |

INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e Motivação

Este trabalho resulta da colaboração da FCT NOVA com o departamento de Desenvolvimento de Produto e Processo da *Exide Technologies*, na fábrica localizada na [Castanheira do Ribatejo \(CH\)](#).

A fábrica da Castanheira produz cerca de 1 200 000 baterias Chumbo-Ácido por ano de tecnologia [Valve Regulated Lead Acid \(VRLA\)](#). Atualmente, a sua capacidade fabril encontra-se limitada pela etapa de formação e carga das baterias pelo que, o presente trabalho consiste no estudo da redução do tempo necessário de formação através da implementação dos aditivos [Red Lead \(RL\)](#) e [Red Lead plus \(RL+\)](#), fornecidos pela PENOX GmbH. Ademais, pretende-se avaliar o impacto da implementação de RL+ no aumento do número de ciclos das baterias.

O Red Lead era utilizado pelos primeiros fabricantes de baterias de chumbo-ácido nas placas tubulares positivas de modo a melhorar os tempos de formação assim como o desempenho em *deep-cycle*. Porém, por ser um produto caro, este foi substituído por óxido de chumbo com o objetivo de reduzir o custo de produção das baterias. Nos últimos anos, o interesse por este aditivo voltou a aumentar devido aos seus alegados benefícios no desempenho das baterias VRLA. Adicionalmente, com o aumento do custo energético, a relação custo/benefício do produto tem vindo a alterar podendo tornar viável a sua implementação nos processos de fabrico atuais pelo que, o estudo incide ainda na análise da viabilidade económica da sua implementação [2, 3].

Este estudo encontra-se dividido em duas fases: uma fase inicial com ensaios laboratoriais e, posteriormente, uma fase de ensaios a escala industrial. É ainda de referir que nos ensaios a realizar apenas se irá testar o aditivo RL+ contudo, os resultados a obter traduzem igualmente o impacto do RL, excluindo o impacto nos ciclos das baterias.

1.2 Objetivos

O presente estudo tem como principais **objetivos**:

- Estudar a possível redução de tempo e energia da formação das placas positivas perante a adição de RL/RL+ em todas as baterias produzidas na Castanheira;
- Estudar o possível aumento do número de ciclos nas baterias da gama *Marathon PowerCycle* perante a adição de RL+;
- Avaliar a viabilidade económica do estudo.

1.3 A empresa - *Exide Technologies, L.da*

Com mais de 130 anos de produção e inovação de baterias chumbo-ácido, a *Exide Technologies* fornece baterias de diferentes tecnologias para as mais diversas aplicações.

A empresa americana foi fundada em 1888, por William Warren Gibbs, após a aquisição de patentes que permitiam a comercialização de baterias. Inicialmente, com o nome *Electric Storage Battery Company*, teve como objetivo aproveitar o grande potencial da eletricidade para a iluminação face ao uso de gás [4].

Desde os primeiros anos da empresa que se verificou um grande crescimento da mesma, tendo sido acentuado com a aquisição de diversas empresas do sector nomeadamente, com a aquisição da *GNB Technologies* no ano de 2000 [4].

Portugal

Em 1920, a *Sociedade Portuguesa do Acumulador Tudor, L.^{da}* inaugurou a sua primeira fábrica em Portugal no Dafundo, concelho de Oeiras, iniciando assim a comercialização de baterias em Portugal.

Com a necessidade de expansão, em 1950, foi construída a atual unidade de produção, localizada na Castanheira do Ribatejo, com o intuito de produzir baterias de automóvel, de tração e para submarinos [5].

Em 1998, acontece a globalização, o Grupo *Exide* adquire a *Tudor* tendo posteriormente, em 2006, adotado o nome *Exide Technologies, L.^{da}* em toda a Europa. Com esta alteração a fábrica da Castanheira deixou de produzir baterias de arranque passando a produzir baterias industriais [5]. Atualmente, a fábrica produz baterias de diferentes tecnologias para várias marcas do Grupo (ex.: *Sprinter, Marathon, . . .*).

Em Portugal, para além do centro de distribuição e unidade fabril na Castanheira do Ribatejo, existe ainda uma fábrica de reciclagem de baterias na Azambuja [5].

1.4 Baterias Chumbo-Ácido

Em 1859, o cientista francês Gaston Planté iniciou um estudo que resultou na criação das **Baterias Chumbo-Ácido (LAB)**, as primeiras baterias recarregáveis (secundárias) [6].

Disponível em grandes quantidades e, em diversos tamanhos e *designs*, as baterias de chumbo-ácido continuam a ser competitivas no mercado atual representando, em 2021, 38% das receitas do mercado global de baterias [7, 8].

Para além destas, as baterias secundárias mais populares no mercado são as baterias de íon lítio (Li-ion), de níquel-hidreto metálico (NiMH) e de níquel cádmio (NiCad). Na Figura 1.1 encontra-se uma comparação entre as principais características de cada tecnologia [9].

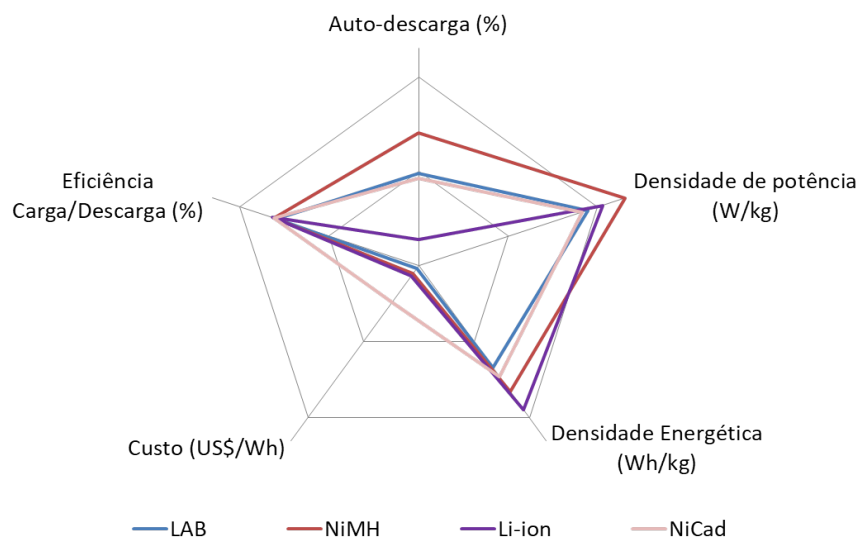


Figura 1.1: Comparação de tecnologias de baterias secundárias

As baterias de íon-lítio são as mais populares do mercado tendo representado, em 2021, 49% das receitas do mesmo [8]. Com base na Figura 1.1 observa-se que estas baterias, comparando com as de chumbo-ácido, apresentam uma maior densidade de potência e de energia. Esta característica permite que, para o mesmo valor de massa, estas baterias possuam uma maior capacidade de armazenar energia assim como de a fornecer mais rapidamente. Ademais, as baterias de lítio possuem uma menor percentagem de auto-descarga. À semelhança das baterias de lítio, as baterias de níquel-hidreto metálico possuem uma maior densidade de potência em comparação com as baterias de chumbo-ácido contudo, têm uma menor densidade de energia e uma maior auto-descarga.

As baterias de níquel cádmio possuem características semelhantes às baterias de chumbo-ácido, tendo como principal diferença o custo. O reduzido custo das baterias chumbo-ácido e a capacidade de reciclar perto de 100% dos materiais utilizados na sua produção são das suas grandes vantagens em comparação com as restantes tecnologias [9, 10].

1.4.1 Princípios de funcionamento

Cada bateria possui um determinado número de conjuntos de células sendo que cada um destes conjuntos é composto pelos seguintes elementos: [6]

- Eléctrodo negativo - chumbo (Pb);
- Eléctrodo positivo - dióxido de chumbo (PbO_2);
- Eletrólito - solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Os dois eléctrodos encontram-se submersos no eletrólito sendo a transferência iónica assegurada por este. É importante referir que o eletrólito, para além de possibilitar o transporte de electrões entre os dois eléctrodos, participa também nas reacções eletroquímicas através de troca iónica.

Sendo que ambos os eléctrodos são constituídos por chumbo, a força eletromotriz é dada pela diferença de potencial provocada pelos diferentes estados de oxidação: Pb^{2+} e Pb^{4+} [11].

Reacções de Carga/Descarga

Quando a bateria se encontra a fornecer energia, ou seja, durante a sua descarga, dá-se a oxidação do eléctrodo negativo, equação 1.1. Acontece a transferência de electrões do eléctrodo negativo para o positivo que, por sua vez, se reduz, equação 1.2 [11].

- Oxidação eléctrodo negativo:



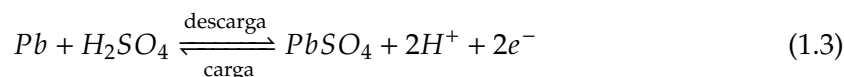
- Redução eléctrodo positivo:



Após descarga total, ao contrário das baterias primárias, é possível inverter o sentido de deslocação dos electrões através do fornecimento de energia à bateria. Neste processo de carga, é o eléctrodo positivo que se oxida e o negativo que se reduz deste modo, os eléctrodos retomam a sua constituição inicial. Após a carga, a bateria pode ser novamente utilizada sendo que, este ciclo pode ser repetido até ao fim da vida útil da bateria.

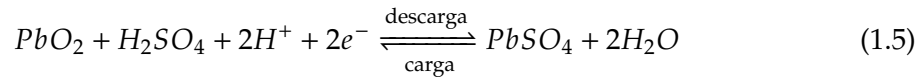
Durante a descarga, ambas as matérias ativas são transformadas em sulfato de chumbo, $PbSO_4$. As equações seguintes representam as reacções completas em cada eléctrodo [11].

Eléctrodo negativo:



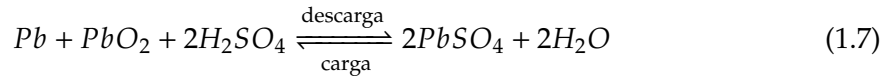
$$E_{0(Pb/PbSO_4)} = -0,356V \quad (1.4)$$

Eléctrodo positivo:



$$E_{0(PbO_2/PbSO_4)} = 1,692V \quad (1.6)$$

Resultando na seguinte **reação global**: [12]



$$\Delta E_0^0 = E_{PbO_2/PbSO_4} - E_{Pb/PbSO_4} = 2,048V \quad (1.8)$$

Os potenciais eléctricos apresentados foram retirados da literatura para uma concentração de ácido sulfúrico de 4,4M a uma temperatura de 31,8°C [13].

A tensão produzida pela célula depende da concentração de ácido sulfúrico utilizada e, conseqüentemente, da densidade da solução. Apesar de ser essencial a presença de chumbo, dióxido de chumbo e sulfato de chumbo a quantidade de cada um destes compostos não tem influência neste parâmetro [11].

Segundo a literatura, para concentrações de ácido sulfúrico entre 1 – 1.40g/cm³, a tensão de uma célula chumbo-ácido aumenta quase linearmente com o aumento da concentração de ácido sulfúrico. Posto isto, a relação entre ambos pode ser dada pela seguinte equação, [11]:

$$\text{Tensão da célula} = \text{Massa Volúmica } H_2SO_4 \text{ (g/cm}^3\text{)} + 0,84 \quad (1.9)$$

Como previamente mencionado, o ácido sulfúrico participa nas reações dos eléctrodos pelo que, o ácido torna-se mais diluído durante a descarga da bateria, regressando à sua concentração inicial durante a carga [12]. Este comportamento leva ao aumento do pH e, conseqüentemente faz com que a voltagem de descarga, assim como a condutividade do ácido, variem consoante o estado de carga.

O estado de descarga é mais estável pelo que em equilíbrio as reações que acontecem nos eléctrodos dão-se no sentido direto (descarga). Posto isto, ao ligar a bateria a um aparelho de corrente contínua, a reação de descarga é espontânea pelo que a bateria irá ceder energia [13].

Por outro lado, todas as baterias sofrem auto-descarga, isto é, perdem energia para além da descarga para um circuito externo. A auto-descarga reduz a capacidade da bateria e encontra-se dependente da temperatura, quanto maior for a temperatura de armazenamento maior será percentagem de perda de capacidade por período de tempo. De modo, a reduzir esta percentagem é essencial que, para além do controlo da temperatura, recarregar-se regularmente as baterias [12]. A presença de impurezas como Amónia, Antimónio, Arsénio, Cobre, Ferro, Platina e Zinco aumentam a auto-descarga das baterias. Ademais, estas impurezas tendem em reduzir o número de ciclos e a tensão das baterias [14].

A temperatura influencia ainda o ciclo de vida das baterias. A vida de uma bateria diminui substancialmente com o aumento da temperatura a que esta é exposta. Contudo, o aumento da temperatura leva a um aumento da capacidade das baterias devido à redução da resistência interna [12].

1.4.2 Aplicações

A Figura 1.2 traduz a percentagem do rendimento total correspondente a cada uma das suas principais aplicações das baterias de chumbo-ácido no ano de 2019 [15].

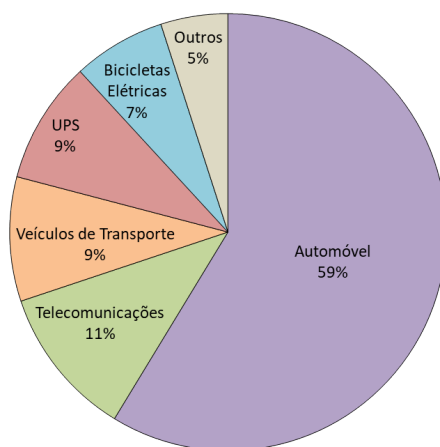


Figura 1.2: Comparação de tecnologias de baterias secundárias

Automóvel

Como consta na Figura 1.2, o setor automóvel é a principal aplicação das baterias de chumbo-ácido. Esta consiste em baterias de arranque mais conhecidas por **Starting Light Ignition (SLI)** que, por serem capazes de fornecer uma grande quantidade de energia num curto período, são utilizadas para o arranque dos motores. Além disso, a bateria fornece também energia para o restante circuito elétrico do veículo (luzes, rádio, ar condicionado, etc.) [16].

Telecomunicações

As telecomunicações são essenciais e, mesmo quando existem quebras de energia, é crucial que as chamadas de emergência continuem a ser possíveis de realizar. Para tal, é instalado um sistema de energia *backup*, que consiste em baterias estacionárias, nas torres de comunicações de modo a que estas se mantenham operacionais [16].

A tecnologia mais utilizada nesta aplicação é a **VRLA**, mais especificamente baterias com separadores **Absorbent Glass Mat (AGM)** [12]. O grupo *Exide* com a gama *Marathon* fornece baterias para esta aplicação a clientes como a *Ziggo*, Países Baixos, a *Orange*, França e *TCL Corporation*, China, entre outros.

Veículos de Transportes

Em veículos, para além das já mencionadas baterias de arranque, podem ser utilizadas baterias de tração em veículos elétricos como empilhadores, carros de golfe, etc. Estas possuem tempos de vida mais longos do que as baterias SLI e conseguem funcionar em regimes de descarga profunda.

UPS - *Uninterruptable Power Systems*

Para esta aplicação são utilizadas baterias estacionárias como reserva de fornecimento de energia perante uma quebra da alimentação principal. É bastante utilizado para manter centrais de dados em funcionamento nos espaços de tempo entre a falha da alimentação principal e o início do funcionamento dos geradores. A *Exide* fornece esta solução a empresas como a *Global Switch*, *Vertiv*, *Microsoft*, *Google*, *Altice*, entre outros.

Este sistema também é utilizado em hospitais onde, para além da perda de dados dos pacientes, a falha de energia pode afectar equipamentos de suporte de vida.

1.4.3 Tecnologia

As baterias podem ser também classificadas consoante a sua tecnologia:

- Baterias de ácido livre;
- Baterias VRLA que, por sua vez, poderão ser AGM ou Gel.

1.4.3.1 Baterias de ácido livre (*flooded*)

A principal característica das baterias de ácido livre, como o nome indica, é o facto do eletrólito se encontrar livre no interior da bateria.

Este tipo de bateria tem como principal desvantagem a necessidade de manutenção para reposição de água perdida durante o processo de carga. Quando o sulfato de chumbo, que se encontra nos eléctrodos, deixa de suportar a corrente aplicada durante a carga, ocorre a formação de gases nomeadamente a formação dos iões de O_2 e H^+ por eletrólise da água.

A baixa solubilidade do oxigénio torna a sua circulação entre os eléctrodos positivos e negativos praticamente impossível pelo que este, em conjunto com o hidrogénio, evapora e escapa pelas válvulas da bateria para a atmosfera impossibilitando assim a recombinação da água. De modo a evitar o aumento da densidade do ácido, é necessária a reposição da água [12].

Contudo, atualmente já existe uma solução para este inconveniente que consiste num tampão de recombinação adicionado externamente à bateria. O tampão possui, no seu interior, um catalisador que acelera a reação que recombina o gás em vapor de água. Por sua vez, o vapor de água condensa nas laterais do tampão e escorre pelas mesmas até reentrar na bateria. Este sistema reduz significativamente a perda de água das baterias

eliminando a necessidade de manutenção e reduzindo assim os custos associados à mesma [13]. É de referir que, por ser um sistema externo, o calor gerado na recombinação não afeta os processos internos da bateria pelo que apenas protege a desempenho e vida da mesma [17].

1.4.3.2 Baterias VRLA

As baterias **VRLA** possuem uma quantidade limitada de eletrólito que se encontra absorvido num separador ou imobilizado num gel. Esta tecnologia, através do processo *Closed Oxygen Cycle* (COC), reduz substancialmente a perda de água pelo que deixa de ser necessária a reposição da mesma e, conseqüentemente, não é exigida manutenção [6].

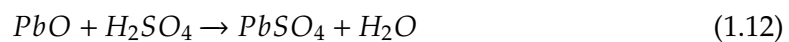
Durante o período final de carga, quando a tensão da célula é superior ao valor de tensão de decomposição da água, esta é decomposta nas placas positivas,[12]:



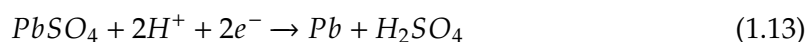
Os iões de hidrogénio permanecem dissolvidos no eletrólito enquanto o oxigénio é difundido para as placas negativas permitindo a conversão de chumbo em óxido de chumbo, [12]:



O óxido de chumbo não é estável em ácido sulfúrico pelo que é convertido em sulfato de chumbo e água, recuperando a água inicialmente perdida, [12]:



De seguida, o sulfato de chumbo é reconvertido em chumbo, [12]:



Este processo só é possível pela existência de uma válvula reguladora de pressão que impede a libertação de oxigénio para o exterior da bateria. Como o processo de recombinação não é totalmente eficiente, existe acumulação de gases que, conseqüentemente, resulta num aumento de pressão no interior da bateria. A partir de uma determinada pressão a válvula é aberta por um curto espaço de tempo libertando os gases em excesso [12].

Como já mencionado, existem duas tecnologias para as baterias VRLA: AGM e Gel, sendo que a eficiência de recombinação para cada é de 99% e 98%, respetivamente [12].

Gel

Nesta tecnologia o eletrólito encontra-se imobilizado sob a forma de gel tixotrópico de sílica e óxido de alumínio [6]. A adição de sílica em contacto com o ácido sulfúrico diluído reage e forma pontes de hidrogénio. Estas pontes formam uma estrutura tridimensional que permite a gelificação do eletrólito. [18]. Estas baterias contêm ainda separadores para evitar a ocorrência de curto-circuitos.

Inicialmente, estas baterias têm um comportamento semelhante às baterias de ácido livre, pelo que existe perda de água que resulta na contração do gel previamente formado produzindo fendas no mesmo. Através destas fendas é possível realizar-se o processo de recombinação pelo que, a perda de água é substancialmente reduzida [6].

As baterias Gel têm com vantagem a sua possível utilização em diferentes orientações sem existir o perigo de fuga, exceto com as válvulas voltadas para o solo [13]. Ademais, estas baterias apresentam baixos valores de auto-descarga e, por serem capazes de dissipar calor do interior da bateria para o exterior, são capazes de suportar muitos ciclos ao longo da sua vida útil [19].

AGM

Nesta tecnologia é adicionado à bateria um separador poroso e absorvente que imobiliza o eletrólito. O separador é composto por microfibras de vidro (85-100%) que absorvem o eletrólito e por fibras de polímeros que fornecem força mecânica e que facilitam a formação de canais gasosos. O separador tem ainda como função separar mecanicamente as placas para evitar a ocorrência de curto-circuitos [6].

Inicialmente, 95% dos poros do separador encontram-se preenchidos com eletrólito e os restantes 5% são canais gasosos que permitem a circulação do oxigénio. Apesar de o oxigénio também ser transportado dissolvido no eletrólito, este flui maioritariamente pelos canais gasosos permitindo assim as reações de recombinação [6].

Contudo, ao longo da vida da bateria, esta perde água reduzindo a saturação dos poros que, por sua vez, aumenta a eficiência da recombinação. Este acontecimento pode dar origem a problemas térmicos como o *Thermal Runaway* e, eventualmente, resulta na perda de capacidade da bateria [6].

Em comparação com as baterias Gel, as baterias AGM possuem uma menor resistência interna que permite uma carga mais rápida assim como um melhor desempenho em condições de carga elétrica elevada. Ademais, estas baterias apresentam um menor custo para o consumidor [20].

1.4.4 Processo de Produção de uma bateria AGM

O processo de fabrico de uma bateria **AGM** é bastante complexo e tem uma duração de cerca de 3 semanas. Na Figura 1.3 encontra-se um diagrama de blocos que representa este processo na fábrica da Castanheira.

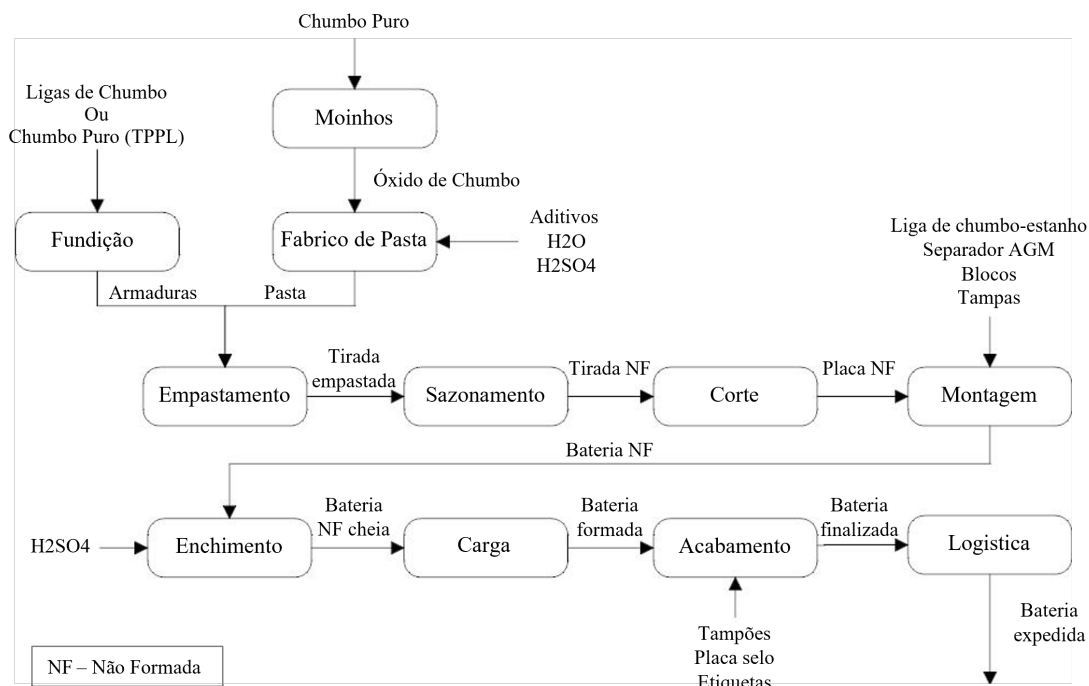


Figura 1.3: Processo de Produção de uma bateria AGM

Fundição

A fundição é a primeira etapa do processo de fabrico de uma bateria **AGM** e tem como objetivo a produção de armaduras através da fundição de ligas de chumbo. As armaduras são o ‘esqueleto’ que suporta mecanicamente o material ativo dos elétrodos e, simultaneamente permite a condução de corrente por toda a placa [6].

O processo inicia-se pela fundição dos lingotes em cadinhos para alimentação das máquinas de fundição sendo que, seguidamente, o processo difere consoante a tecnologia utilizada: por gravidade ou *continuous concast*. A fundição por gravidade consiste num processo descontínuo onde, através de um molde, é produzida uma armadura de cada vez. Estas armaduras, consoante serem individuais ou de multipainel, podem necessitar de ultrapassar uma etapa de corte antes de prosseguirem para a montagem.

Já a tecnologia *concast* permite um processo contínuo através de um molde de tambor rotativo que dá origem a uma “fita” de armaduras. Estas são armazenadas em bobines para posteriormente serem cortadas. A Exide possui ainda uma linha de produção **Thin Plate Pure Lead (TPPL)** que recorre à tecnologia *concast* e tem como matéria-prima chumbo puro.

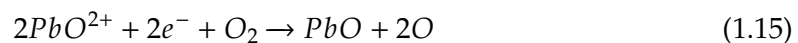
As armaduras, após um período de endurecimento, seguem para o empastamento.

Produção de Óxido de Chumbo

A produção do óxido de chumbo inicia-se com a transformação de lingotes de chumbo puro em partículas suficientemente pequenas para serem oxidadas. A fábrica da Castanheira utiliza a tecnologia *Ball Mill* e possui dois tipos de moinhos: *Harding* e CAM.

O início da produção de óxido de chumbo difere consoante o tipo de moinho. Enquanto os moinhos *Harding* moem diretamente os lingotes, os moinhos CAM precisam de um passo adicional onde os lingotes são fundidos em pequenos cilindros de chumbo antes da moagem.

Já na moagem, em ambas as tecnologias, a rotação do moinho faz com que os lingotes choquem entre si levando a um desgaste contínuo até estes se transformarem em pó. O calor, resultante da fricção, e a corrente de ar alimentada permitem que a oxidação deste composto aconteça:



Independentemente do tipo de moinho, o controlo efetivo da percentagem do teor de chumbo livre durante o processo de produção, manuseamento e armazenamento do pó de chumbo é crucial.

Produção de pasta

As pastas, positivas e negativas, são compostas por óxido de chumbo, água desionizada, ácido sulfúrico e aditivos. Os aditivos são cruciais para fornecer propriedades e/ou melhorias à pasta. Tanto a positiva como a negativa possuem como aditivo fibra de poliéster de forma a melhorar a consistência (coesão) e fixação da pasta nas armaduras, evitando assim o desperdício de pasta na etapa de empastamento. Atualmente, à pasta negativa são adicionados mais 3 aditivos: Sulfato de bário, Negro de fumo ou Carbono, Vanisperse A.

O processo de produção de pasta apesar de semelhante, varia consoante o tipo de pasta a ser produzida (positiva ou negativa) e da amassadora utilizada para a obtenção da mesma.

Nesta etapa o controlo da densidade e da penetração “Humboldt” é crucial. A densidade influencia o tempo de vida sendo que quanto maior a densidade maior será o tempo de vida. Enquanto a penetração é responsável pela porosidade da matéria activa, esta assegura uma área superficial maior melhorando assim a capacidade da bateria. [6] Caso estas duas características cumpram todos requisitos exigidos, a pasta segue para o empastamento das armaduras.

Empastamento

A fábrica da Castanheira possui 2 tecnologias de empastamento: *continuous pasting* e *cotton belt* consoante a origem das armaduras fabricadas seja *continuous concast* ou por gravidade. Esta etapa tem como objetivo transferir a pasta, previamente produzida, para a armadura preenchendo os espaços vazios da mesma. De seguida, as tiradas empastadas dão entrada num forno de secagem no qual é removida a humidade superficial de modo a que possam ser armazenadas antes de prosseguirem para a próxima etapa.

Sazonamento

Durante este processo devem ser fornecidas à pasta boas propriedades de coesão, adesão e porosidade através da utilização de câmaras de sazónamento. A fábrica da Castanheira possui dois tipos de câmaras, *Catelli* e *Tudor*, ambas com controlo contínuo de temperatura e humidade do ar.

Apesar de os programas de sazónamento diferirem consoante o tipo de placa pode-se dividir o processo em três etapas: enchimento, sazónamento e secagem.

Na etapa de sazónamento é formada uma forte e ininterrupta massa porosa por um processo de recristalização onde pequenos cristais são dissolvidos enquanto cristais maiores crescem. Durante o sazónamento são formados sulfatos básicos de chumbo que, consoante a temperatura à qual a pasta é preparada e à qual o sazónamento é realizado, poderão ser formados [Sulfato de chumbo monobásico \(1BS\)](#), [Sulfato de chumbo tribásico \(3BS\)](#) ou [Sulfato de chumbo tetrabásico \(4BS\)](#). Atualmente, na fábrica da Castanheira é preferencial a formação dos 3BS.

Corte

Nesta etapa com auxílio de uma máquina de corte as tiradas são separadas, as patilhas são aparadas e, posteriormente limpas. A partir desta etapa, as tiradas passam a nomear-se de placas. Contudo, nem todas as tiradas da fábrica passam por esta etapa, as tiradas *Compast* são cortadas diretamente na Linha de empastamento.

Montagem

Nesta etapa todos os principais constituintes da bateria são acoplados. Este processo é automatizado e as linhas de montagem encontram-se divididas por secções independentes permitindo uma otimização dos tempos de paragem e, adicionalmente, em caso de avaria permite que nem toda a produção seja comprometida. As secções existentes nas linhas de montagem são:

1. Armar Jogos – preparação dos jogos. Cada jogo é composto por n placas positivas, n separadores [AGM](#) e $n+1$ placas negativas. Sendo que, cada placa positiva encontra-se englobada por um separador e, nas extremidades, encontram-se as placas negativas.

2. Soldadura COS (*Cast On Strap*) – soldadura de jogos e inserção dos mesmos no bloco;
3. Soldadura elétrica, TTP (*Through The Partition*) – ligação elétrica entre os elementos;
4. Termo-soldadura – entre a tampa da bateria e o bloco;
5. Soldadura por indução – entre os coletores do primeiro e último elemento aos casquilhos da tampa.

Enchimento e Soaking

Na linha de enchimento os vasos carregados com o eletrólito encaixam nos orifícios do bloco da bateria permitindo a entrada do mesmo. De seguida, é realizado um ciclo de vácuo e enchimento de modo a forçar a impregnação do eletrólito no separador AGM.

O tempo entre o fim do enchimento e o início da etapa seguinte nomeia-se de *soaking* que consiste no tempo necessário para que o eletrólito seja absorvido pela matéria ativa de modo a que o eletrólito reaja com o monóxido de chumbo dando origem a sulfatos de chumbo, $PbSO_4$, e água.

Durante o soaking que, na fábrica da Castanheira, dura entre 30 minutos e 4 horas, as baterias são transportadas para as mesas de carga.

Carga e Formação

As baterias são colocadas em mesas de carga a distâncias iguais entre si e ligadas em série. De modo a controlar o aumento de temperatura das baterias derivado da carga, as mesas após estarem completas, são cheias com água até a um nível predefinido. Este processo é controlado pelo nível de água na mesa e pela temperatura das baterias.

Durante a carga as baterias são formadas pela conversão dos sulfatos, previamente produzidos, em matéria ativa: PbO_2 para as placas positivas e Pb para as placas negativas. No caso das baterias AGM a formação é direta pelo que o processo de formação ocorre dentro da própria bateria sendo por isso, mais suscetível ao aumento da temperatura.

Acabamento

Esta fase do processo inicia-se com a colocação de válvulas nas baterias e, de seguida, as baterias são devidamente identificadas e permanecem em quarentena durante, pelo menos, 5 dias num espaço coberto em ambiente fresco.

Após este período, são realizados testes na Linha e em Laboratório. Na Linha é realizado um teste de rigidez dielétrica, **HVT**, de modo a verificar a existência de fugas entre o bloco e a tampa. É também medida **Tensão em Circuito Aberto (OCV)** e, a bateria é submetida a um teste de descarga de corrente elevada, **HRDV**, de modo a verificar possíveis curtos-circuitos, danos mecânicos e problemas de capacidade da bateria.

Em Laboratório é realizada uma descarga completa, de um certo número de baterias de um lote, de modo a analisar a capacidade das mesmas. Caso se verifique a aprovação da amostragem, todas as baterias são identificadas, etiquetadas, são-lhes colocadas proteções contra a corrosão e por fim são embaladas.

ESTADO DA ARTE

O capítulo iniciar-se-á com exploração das propriedades da principal matéria-prima das baterias de chumbo-ácido, o óxido de chumbo. De seguida, irá caracterizar-se o aditivo em estudo seguindo-se um estudo bibliográfico dos possíveis impactos do mesmo no processo de produção e na performance das baterias.

2.1 Matéria-prima - Óxido de Chumbo

O óxido de chumbo é a principal matéria-prima das baterias de chumbo-ácido, pelo que o controlo das suas características físicas e químicas é essencial de modo a garantir um bom desempenho das baterias produzidas.

Industrialmente são utilizadas duas tecnologias para a sua produção, *Barton Pot* e *Ball Mill*, que possuem influência sob as características finais do óxido [13]. E, como previamente mencionado na Secção 1.4.4, na fábrica da Castanheira é utilizada apenas a tecnologia de *Ball Mill*. Esta tecnologia permite obter uma maior capacidade de produção e, permite atingir um óxido de chumbo com menos flutuações [21].

A utilização de um pó de chumbo com partículas de semelhantes características facilita as restantes etapas do processo permitindo produzir placas de maior conformidade, com menos rejeições e de maior qualidade [22].

Chumbo residual, Pb: O óxido de chumbo é composto por monóxido de chumbo, PbO, e por chumbo livre, Pb. É aconselhado que a quantidade de chumbo livre presente permaneça inferior a 30%. Para percentagens superiores a este valor, o óxido de chumbo torna-se bastante reativo pelo que a sua oxidação dá-se rapidamente. O calor proveniente da reação pode originar uma combustão e danificar os equipamentos de produção [6, 23].

Além do referido, são preferíveis baixos valores de chumbo residual de modo a facilitar os restantes processos e minimizar o risco de este prevalecer nas placas no final do fabrico [22, 24].

Área superficial específica: Este parâmetro fornece informação sobre a reatividade do óxido de chumbo, pelo que auxilia na correta determinação da formulação da pasta. A área superficial BET encontra-se diretamente relacionada com a capacidade de absorção do ácido, quanto maior for esta área maior será a capacidade de absorção [6, 23, 24]. A quantidade de β -PbO presente no óxido tem também influência na área superficial sendo que, segundo Pavlov (2011), é obtida uma área específica máxima e, conseqüentemente, uma reatividade máxima, para 15% de β -PbO no óxido de chumbo [6]. Os valores obtidos da capacidade de absorção de ácido indicam ainda o tamanho das partículas do mesmo, por exemplo, um óxido de chumbo com uma elevada capacidade de absorção sugere partículas de tamanho mais reduzido [25].

Distribuição de tamanho: A distribuição de tamanho de partículas é das propriedades físicas mais importantes do óxido de chumbo devido à sua forte influência no desempenho e vida útil das baterias [22]. As partículas de óxido de chumbo costumam apresentar uma distribuição bimodal à esquerda e, quanto menor for o tamanho das partículas maior será a capacidade de absorção de ácido e maior será a densidade aparente [22, 24, 26].

Na Tabela 2.1 encontram-se resumidos os valores de referência para as principais propriedades do óxido de chumbo [21].

Tabela 2.1: Características de óxido de chumbo proveniente de *Ball Mill*

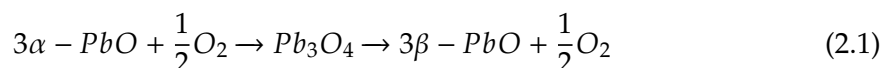
| Propriedade | Valores da literatura |
|-----------------------------|------------------------------------|
| Chumbo residual, Pb | 20-30 % |
| Tamanho das partículas | 2 - 10 μm |
| Área superficial específica | 1 - 2.8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
| Densidade aparente | 1.2 - 1.8 |

2.2 Red Lead

2.2.1 Caracterização do Red Lead e Red Lead +

Nesta secção vai-se proceder à caracterização do aditivo **RL+** fornecido pela PENOX. O **RL+** consiste num pó fino, seco e de cor vermelha com pequenas partículas 4BS homogeneamente distribuídas na sua superfície [27]. A concentração destas partículas no produto varia entre 0.4 e 2% contudo, também pode ser fornecido como concentrado até 12% de 4BS [28]. A presença de partículas 4BS é a principal diferença entre o RL comum e o **RL+**.

O Red Lead é obtido através de um processo de oxidação no qual α -PbO é aquecido a temperaturas entre os 450-500°C, sendo decomposto em β -PbO quando exposto a temperaturas superiores a 500°C [2].



Este processo de oxidação pode ser interrompido a qualquer instância consoante a aplicação desejada. Contudo, estudos apontam que a utilização de RL/RL+ com níveis de oxidação superiores a 95% causa a deterioração das baterias ao longo dos seus ciclos [29].

Tabela 2.2: Caracterização do RL/RL+

| | | Red Lead (88-99,6%) | | Sulfatos de chumbo |
|-----------------------|-------------|---------------------|------------------------|-------------------------|
| | | Red Lead (<83%) | Óxido de Chumbo (<17%) | tetrabásicos (0,04-12%) |
| Fórmula Química [30] | - | Pb_3O_4 | PbO | $4PbO.PbSO_4$ |
| Peso Molecular[31] | g/mol | 685,57 | 223,20 | 1196,06 |
| Massa específica [32] | g/cm^3 | 9,1 | 9,35 | 8,1 |
| Ponto de fusão [33] | $^{\circ}C$ | 500 | 886 | - |
| D50 [30] | μm | | $3,6 \pm 0,7$ | $0,6 \pm 0,1$ |

2.2.2 Impacto no processo - Sazonamento

No processo de sazonalamento, consoante as condições de operação do mesmo, podem ser formados cristais 3BS ou 4BS. Um dos grandes impactos do RL+ é a formação de cristais 4BS pelo que se irá explorar a diferença entre o processo de produção de ambos os cristais assim como, os seus impactos na performance das baterias. Toda esta informação pode ser consultada de forma resumida na Tabela 2.3 contudo é importante referir que esta informação não está a contabilizar a adição de RL/RL+ [6, 34, 35].

Tabela 2.3: Comparação entre cristais 3BS e 4BS

| | 3BS | 4BS |
|-------------------------|---|--|
| Temperatura | 30-60 $^{\circ}C$ | 70 $^{\circ}C$ |
| Humidade | Reduzida | Elevada |
| Tempo de sazonalamento | 48h | 28h |
| Cor da placa sazonalada | Cor pêssego claro | Cor de laranja escuro |
| Tamanho dos cristais | 3x1x1 μm | 300x60x50 μm |
| Capacidade inicial | Superior | Inferior |
| Capacidade nominal | Atingida nos primeiros ciclos | Necessita de vários ciclos (5-10) |
| Formação | Mais rápida Menos energia | 30-50% Mais longa 30-50% Mais energia |
| Ciclos | Deterioração mais rápida, Menos ciclos | Aumento do número de ciclos |
| Aplicação | SLI | Tração, estacionária |

Relativamente às condições de operação, a temperatura é o fator com maior impacto no sazonalamento. Quando as placas são sujeitas a um programa de sazonalamento com temperaturas inferiores a 60 $^{\circ}C$ é expectável a formação de cristais 3BS. Por outro lado, caso se tenha como objetivo formar cristais 4BS, é necessário garantir uma temperatura de pelo menos 65 $^{\circ}C$ sendo mais aconselhado temperaturas superiores a 70 $^{\circ}C$. Ademais, na produção de 4BS é necessário garantir uma elevada humidade (perto dos 100%) na

câmara pois, uma secagem prematura ou um arrefecimento das placas é suficiente para inibir a formação dos mesmos. A adição de RL+ é vantajosa neste processo pois permite a formação de cristais 4BS num maior intervalo de temperatura e humidade [34].

Depois de formados, uma das grandes diferenças entre ambos os cristais é as dimensões dos mesmos. Por deter uma maior taxa de crescimento, os cristais 4BS atingem tamanhos superiores o que se torna a principal desvantagem dos mesmos [36]. Os grandes tamanhos complicam e prolongam a etapa seguinte do processo, a formação, prejudicando a capacidade inicial das baterias [37]. Mais uma vez, a adição de RL/RL+ é vantajosa nesta etapa pois permite um controlo sob o tamanho dos cristais e, permite ainda, a redução do tempo de formação.

Por outro lado, enquanto os cristais 3BS dão origem a uma estrutura de matéria ativa com agregados muito finos, os cristais 4BS oferecem uma estrutura cristalina mais robusta pelo que o risco de *shedding* é reduzido [35, 37]. O *shedding* resulta da conversão de PbO_2 em $PbSO_4$, e vice-versa, resultante dos processos de carga e descarga. Como estes dois compostos possuem uma grande diferença de volume esta reação resulta na constante expansão e contração do eletrodo positivo. Este é um dos problemas mais comuns das baterias de chumbo-ácido e prejudica substancialmente o desempenho das baterias ao longo dos ciclos [38].

A adição de aditivos, como o Red Lead, pode eliminar as desvantagens associadas a este processo de cristalização de 4BS [39]. A adição de RL em conjunto com a adição de 4BS de tamanhos reduzidos e em pequenas quantidades, oferece vantagens como:

- Maior controlo sob o tamanho dos cristais limitando o crescimento dos mesmo . A PENOX alega que, com a adição de RL+, os cristais 4BS formados deverão possuir tamanhos inferiores a $10 \mu m$ [28, 39];
- Prevenção da perda precoce de capacidade - aumento da vida útil [39].

Ademais, este aditivo reduz o conteúdo de chumbo residual pelo que, o mesmo aparece em quantidades inferiores a 2% nas placas antes do sazonalamento. Isto permite que o calor, associado às reações de oxidação do chumbo, já não tenha um impacto significativo durante o processo de sazonalamento. O controlo de energia térmica é então facilitado que, por sua vez, facilita também o controlo do tamanho e da forma dos cristais [2]. A implementação deste aditivo permite ainda atingir uma pasta com maior porosidade que fortalece a adesão entre a pasta e as armaduras. Na Tabela 2.4 encontra-se apresentado um resumo do estudo realizado pela PENOX [40].

Tabela 2.4: Influência do RL+ na Porosidade (%)

| | | % RL na PAM* | | | |
|------------------|-----|--------------|-----|-----|-----|
| | | 0% | 10% | 20% | 30% |
| Grau de Oxidação | 77% | 43% | 46% | 47% | 48% |
| | 98% | 43% | 41% | 39% | 42% |

* Massa ativa positiva (PAM)

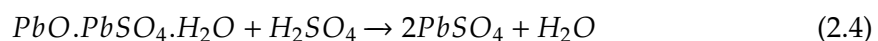
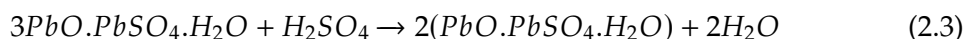
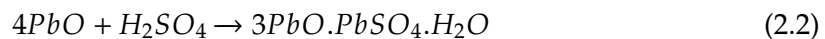
Com base na literatura, conclui-se que a adição de Red Lead com um nível de oxidação elevado (>95%) tem efeitos prejudiciais na porosidade da pasta. O contrário é observado perante a adição de RL de nível de oxidação médio (77%), onde é notório o aumento da porosidade das placas mesmo para baixas concentrações de RL (10%), algo importante a considerar de um ponto de vista financeiro.

O tamanho dos poros é igualmente crucial pois a adição de RL+ deverá resultar numa pasta com poros inferiores a $10\mu\text{m}$ sendo que, a maioria destes deverá ter dimensões entre 1 e $2\mu\text{m}$ de modo a otimizar a interação eletrodo/eletrolito [41].

Por outro lado, com o reduzido conteúdo de chumbo residual na pasta, a reprodutibilidade nas etapas de produção da pasta e sazonalidade é melhorada. Posto isto, a qualidade do produto aumenta pela elevada conformidade entre placas assim como as reduzidas rejeições [2, 22]. Pastas com diferentes características afetam sobretudo as baterias VRLA, nas quais a reprodutibilidade da tensão das células é bastante importante para que a recombinação da água aconteça [22].

2.2.3 Impacto no processo - Soaking e Formação

O processo de soaking tem início após o enchimento das baterias com eletrólito sendo que, este consiste numa solução aquosa de ácido sulfúrico. À medida que o eletrólito penetra e preenche os poros da matéria ativa inicia-se a formação de sulfatos de chumbo e água. Estes sulfatos vão, por sua vez, reagir com monóxido de chumbo para formar sulfatos básicos [42].



As reações acima apresentadas acontecem perante pastas constituídas por 3BS. Estas reações de sulfatação são exotérmicas pelo que a temperatura no interior das baterias aumenta rapidamente durante o soaking [6, 43]. O aumento excessivo de temperatura pode ser prejudicial para a performance das baterias pois, para temperaturas superiores a 65°C , os aditivos da pasta negativa começam a degradar-se.

No gráfico apresentado na Figura 2.1, construído com dados recolhidos da bibliografia, encontra-se apresentado a evolução da quantidade de PbSO_4 produzido ao longo do tempo de soaking para diferentes densidades relativas de eletrólito [43, 44].

É possível observar-se que o aumento da densidade relativa resulta numa reação mais eficiente e, por consequência, origina uma maior produção de PbSO_4 . É também notório que as reações ocorrem em maior intensidade durante a primeira hora de soaking independentemente da densidade relativa do eletrólito. Após este período, a velocidade de sulfatação é reduzida pois os sulfatos de chumbo formados criam uma camada envolta dos cristais 3BS que impede a continuação da reação [43, 45].

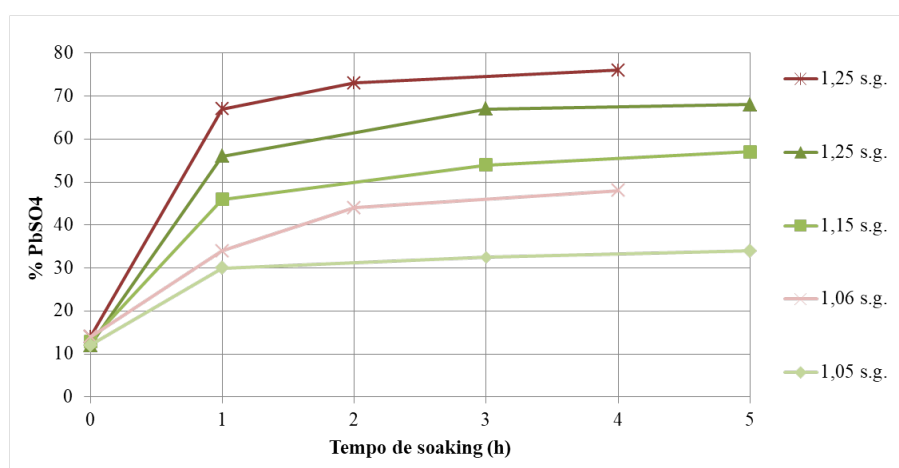


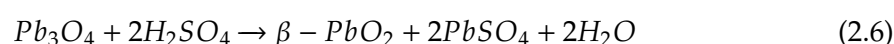
Figura 2.1: Quantidade de $PbSO_4$ vs tempo de soaking para pasta 3BS

Com base na bibliografia, conclui-se que, a densidade relativa possui mais influência na quantidade de $PbSO_4$ produzida do que o tempo de soaking desde que, este seja superior a uma hora.

Para pastas 4BS, apesar de diferentes reações, as mesmas tendências são observadas [46].



Apesar de não ter sido possível recolher dados bibliográficos sobre o impacto direto do RL/RL+ na produção de $PbSO_4$, diversos artigos afirmam que o RL/RL+ tem como vantagem a capacidade de formar a matéria ativa desejada ainda durante o soaking [47].



Esta reação promove uma transformação mais eficiente da matéria ativa reduzindo o fator de formação das mesmas. Este fator representa a energia extra necessária a fornecer para formar uma bateria. Por exemplo, caso uma bateria com uma capacidade nominal de 100 Ah precise que lhe seja fornecida 200Ah durante a formação, esta possui um fator de formação igual a 2.

Posto isto a redução do fator de formação resulta numa redução do tempo e energia no processo de formação. Estudos apontam para a possibilidade de redução do tempo de formação para metade sem que seja prejudicada o desempenho das baterias [2, 48].

Para além do já mencionado, ao comparar-se com o processo tradicional, no qual a matéria ativa é convertida maioritariamente a partir de sulfatos de chumbo, o Red Lead requer cerca de menos 13% de energia para esta conversão. Na Tabela 2.5 encontra-se apresentada a quantidade de energia necessária a fornecer a diferentes composto de modo a formar PbO_2 [49].

Tabela 2.5: Energia necessária para a conversão em PbO_2

| | $Ahkg^{-1}$ |
|-----------------------------|-------------|
| Chumbo, Pb | 514 |
| Óxido de Chumbo, PbO | 240 |
| Sulfato de Chumbo, $PbSO_4$ | 176 |
| Red Lead, Pb_3O_4 | 156 |

O mesmo foi comprovado por um estudo realizado pela Exide Technologies (2018), Tabela 2.6 onde é possível observar-se que quanto maior é a concentração de Red Lead na pasta, menos energia é necessária de fornecer para proceder com a formação [50].

Tabela 2.6: Energia necessária durante a formação

| | % de RL na PAM | | | |
|-----------------------|----------------|-----|-----|-----|
| | 0% | 10% | 20% | 30% |
| Carga ($Ahkg^{-1}$) | 527 | 448 | 359 | 307 |

2.2.4 Desempenho das Baterias

Sendo que a adição de RL/RL+ aumenta a formação de $\beta - PbO_2$ durante a carga, o aditivo pode fornecer à bateria, especialmente às baterias estacionárias e industriais, uma capacidade inicial com maior eficácia. Consequentemente, é expectável que provoque uma melhoria na capacidade de reserva, assim como, no desempenho ao longo dos ciclos [2].

O impacto do aditivo na capacidade das baterias foi estudado por Ferg, Loyson e Poorun (2006). O estudo demonstra a evolução da capacidade de baterias ao longo de 11 ciclos tendo como variável a quantidade de Red Lead presente na pasta positiva (0, 25, 50, 75 e 100%) assim como o programa de formação. É ainda comparado o impacto de RL em baterias de placas tubulares e em baterias de placas planas, tendo ambas sido desenhadas para atingirem a mesma capacidade (4V e 16Ah) [48].

O estudo demonstra que, ao contrário do que se verifica nas baterias tubulares, a adição de RL em pequenas quantidades é benéfica para a performance das bateria de placas planas devido à produção de PbO_2 no soaking. Verifica-se que todas as baterias com Red Lead obtiveram capacidades iniciais superiores à capacidade das baterias de controlo independentemente do programa de formação a que foram sujeitas.

Comparando os dados das baterias resultantes de dois processos de formação diferentes, as células atingiram melhores resultados de capacidade aquando um processo de formação lento. Com base no estudo, a percentagem ideal de RL na PAM é de 25%.

Um estudo realizado por Soon-Wook Jeong e Bon-Keun Kudemonstra (2010) relaciona a relação entre a adição de RL com o aumento da vida útil das baterias. Neste estudo para além de variar a quantidade de RL na PAM foi também estudada a influência do grau de oxidação do RL [29].

Pode-se constatar que, para baixas concentrações de RL, observa-se um aumento do número de ciclos com exceção das células nas quais foi adicionado RL com um grau de oxidação de 98%. Contudo, a partir dos 40% de concentração de Red Lead na pasta observa-se uma deterioração da vida da bateria independentemente do nível de oxidação do mesmo.

Conclui-se novamente que, para baterias de placas planas, existe um maior benefício na adição de Red Lead em menor quantidade (10-40%).

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordadas todas as metodologias que foram utilizadas durante a realização da dissertação.

3.1 Caracterização da Matéria-prima

Foram analisadas, pelo *Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón* (INMA), amostras de óxido de chumbo provenientes dos 4 moinhos que se encontram operacionais na fábrica da Castanheira (CAM 1, CAM 2, *Harding 1* e *Harding 3*).

Difração de raios-X

A difração de raios-X (XRD) permite a determinação da estrutura atômica e molecular da amostra a ser analisada [51]. A amostra foi irradiada com raios-X e, de seguida, foram analisados os ângulos e as intensidades dos raios dispersos pela amostra permitindo uma rápida identificação da estrutura cristalina da mesma [52].

A análise quantitativa foi realizada com auxílio do método WPPF (*Whole Powder Pattern Fitting*) que utiliza uma gama angular mais ampla com base na estrutura e rede cristalina. Este método, em comparação com o tradicional, tem em consideração um maior número de picos pelo que reduz a incerteza dos resultados principalmente quando existe sobreposição dos mesmos [53].

Área superficial B.E.T.

A teoria BET permite calcular a área superficial específica de materiais sólidos por adsorção gasosa [54]. Antes de se dar início à análise, a amostra sofre um processo de degaseificação de modo a que seja possível eliminar a humidade e outros gases absorvidos na mesma. Neste caso, recorreu-se a uma secagem a vácuo realizada a uma temperatura de 120°C.

De seguida, foi determinada a quantidade de gás adsorvida pelo sólido através do fornecimento de gás à amostra, foi utilizado azoto. As moléculas do gás vão adsorvendo

na superfície até ser criada uma monocamada que cobre a superfície da amostra e por sua vez, é determinada a sua área superficial, Figura 3.1 [55].

Análise foi realizada no equipamento ASAP 2020 da Micromeritics no *Instituto de Carboquímica* a uma temperatura de 77K (-196,15°C) e com pressões relativas entre os 0.02 e 0.33.



Figura 3.1: Representação do funcionamento da adsorção gasosa

Difração laser

A análise por difração laser é um método indireto que permite determinar, através da variação angular e da intensidade da luz difratada, a distribuição de tamanho das partículas da amostra a ser analisada. Este ensaio parte do princípio que partículas de maior tamanho difratam em pequenos ângulos, relativos ao raio de incidência, enquanto partículas mais pequenas difratam em ângulos maiores, tornando possível determinar o tamanho das partículas [56, 57].

Este método é caracterizado pela rapidez das medições, facilidade de operação e reprodutibilidade de resultados no entanto, possui algumas limitações como ser ineficaz em meios opacos. Além disso, é importante evitar aglomerações de partículas de modo a que não sejam obtidos resultados superiores aos reais [58]. Ademais, o formato das partículas não é tido em consideração pelo que, caso estas possuam formas irregulares, poder-se-á obter distribuições de tamanhos superiores aos reais pois tanto a largura como o comprimento destas são considerados. O tamanho das partículas é portanto reportado como o diâmetro de uma esfera ideal de volume equivalente pelo que não é possível recolher, através desta análise, informações sobre o formato das mesmas [56, 57, 59].

Para esta análise foi utilizado um difractómetro laser Malvern Mastersizer S por via húmida com um índice de refração de 2.5935 tendo-se realizado uma pré-dispersão com ultra-sons.

SEM

O método de análise SEM é crucial na caracterização de materiais sólidos. Este permite obter imagens de alta resolução e ampliação de amostras permitindo assim recolher informação sobre a morfologia externa, composição química, estrutura cristalina e orientação do material [60, 61].

A análise inicia-se numa câmara de vácuo com a incidência de electrões com elevados níveis de energia na superfície do sólido que, por sua vez, produz vários sinais que ao serem detetados pelo equipamento, são convertidos em sinais luminosos permitindo a criação da imagem [60, 62].

A análise SEM às amostras de óxido de chumbo realizou-se num microscópio eletrónico de varrimento FEG INSPECT-F50 no *Laboratorio de Microscopias Avanzadas* (LMA) com uma ampliação de 20 000x e 50 000x.

3.2 Ensaio Laboratorial

Realizou-se um ensaio laboratorial onde foram produzidas 4 pastas com diferentes quantidades de RL+. Na Tabela 3.1 encontram-se apresentadas as percentagens de RL+ utilizadas para cada pasta assim como a quantidade total de pasta produzida.

Tabela 3.1: Pastas produzidas - Ensaio Laboratorial

| Versão | %RL+ na pasta | Quantidade total de pasta (kg) |
|--------|---------------|--------------------------------|
| A | 0 | 2,42 |
| B | 10 | 4,23 |
| C | 10 | 2,42 |
| D | 15 | 2,42 |

É de referir que este ensaio foi realizado pela PENOX com óxido de chumbo proveniente do moinho CAM 2 da fábrica da CH. Este ensaio visa recriar uma produção normal pelo que se recorreu às formulações de pasta e programas de sazonalidade utilizados na CH. Contudo, o empastamento das placas deferiu pois estas foram empastadas manualmente. Foram empastadas armaduras FC+ provenientes da CH e, armaduras do Tipo A e do Tipo B provenientes da concorrência.

Visto que foram produzidas pastas de diferentes pesos totais, a formulação da pasta apresentada na Tabela 3.2 é relativa a 1 kg de chumbo na pasta.

Tabela 3.2: Formulações das pastas produzidas (g) - PENOX

| Composto | A | B | C | D | Referência |
|-----------------|-------|-----|-----|-----|------------|
| Óxido de Chumbo | 1 000 | 900 | 900 | 850 | 1 000 |
| Red Lead+ | 0 | 100 | 100 | 150 | 0 |
| Fibras | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Água | 123 | 123 | 124 | 125 | 123 |
| Ácido Sulfúrico | 86 | 86 | 84 | 83 | 86 |

A única diferença entre as versões B e C é a formulação da pasta onde, a pasta C, possui mais 1 g de água e menos 2g de ácido de sulfúrico.

Na Tabelas 3.3 e 3.4 encontram-se apresentados os programas de sazonalidade realizados.

Tabela 3.3: Sazonamento versão A

| | Temperatura (°C) | Humidade Relativa (%) | Tempo (h) |
|-------------|------------------|-----------------------|-----------|
| Sazonamento | 55-60 | 100 | 1,5 |
| | | 75 | 3,5 |
| | | 60 | 5 |
| Secagem | 72-75 | 0 | 10 |

Tabela 3.4: Sazonamento versão B, C e D

| | Temperatura (°C) | Humidade Relativa (%) | Tempo (h) |
|-------------|------------------|-----------------------|-----------|
| Sazonamento | 60 | 90 | 4,5 |
| | | 85 | 5 |
| | | 70 | 5,5 |
| Secagem | 70 | 0 | 10,5 |

Selecionou-se uma placa das versões B, C e D e realizaram-se as seguintes análises:

- SEM - num microscópio JSM-6490LV Jeol no laboratório *ChemiLytics*.
- FT-IR
- Porosimetria por intrusão de mercúrio e/ou Porosimetria por imersão em água.

Não se obteve informação sobre o procedimento realizado pela PENOX na análise de porosimetria por imersão em água.

FT-IR

A análise por espectroscopia FT-IR permite a identificação, caracterização e quantificação de diversos compostos [63].

A amostra, quando exposta a radiação infravermelha, absorve uma parte da radiação enquanto a restante atravessa a amostra. A radiação absorvida é convertida pela amostra em energia que, por sua vez, é captada por um detetor de sinal. Estes sinais são específicos para cada ligação atómica e grupos funcionais de cada molécula pelo que é possível identificar os componentes presentes na amostra [64].

Realizou-se a análise no equipamento Spectrum Two FTIR Spectrometers da marca PerkinElmer.

Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma técnica utilizada para estudar a porosidade de um material. A amostra é submersa em mercúrio e, por sua vez, é-lhe submetida a pressão externa de modo a que o mercúrio penetre os poros da amostra. Quanto menor forem os poros, maior será a pressão necessária. Antes de se dar início à análise é necessário que a amostra esteja em vácuo para remover a humidade dos poros.

Durante este estudo realizou-se esta análise em dois laboratórios distintos. A primeira análise realizada foi a cargo da PENOX pelo que não se tem informação pelo procedimento utilizado, contudo, sabe-se que a pressão aplicada variou entre os 0.10 e os 31 000 psia.

A segunda análise realizou-se no centro de investigação LAQV/requimte na Nova School of Science and Technology | FCT Nova. Para esta análise começou-se por retirar filetes inteiros do centro da placa sazoadada com o objetivo de estudar os poros da matéria ativa. Foi possível recolher cerca de 1g de amostra.

O mercúrio apresentou os seguintes parâmetros:

- Ângulo de contacto de avanço: 140°
- Ângulo de contacto de recuo: 125°
- Tensão superficial: 485 dynes/cm
- Densidade: 13.53 g/ml

Nesta análise a pressão aplicada variou entre 0.50 to 33 000 psia.

Na Figura 3.2 é possível observar-se os filetes recolhidos.

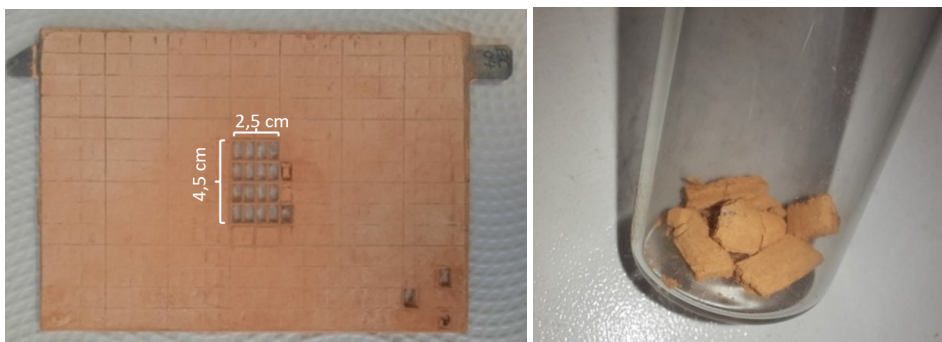


Figura 3.2: Recolha de amostra - Porosimetria

3.2.1 Produção de protótipos

Recorreu-se às placas produzidas com 10% de RL+ (Versão B) para a produção dos dois primeiros protótipos, tendo um sido produzido na Castanheira e outro na PENOX mas com metodologias semelhantes. Posteriormente, a PENOX produziu dois protótipos com placas da versão C.

Material (Ensaio na CH):

- Bloco e tampa;
- 12 placas negativas e 6 placas positivas;
- Fio de chumbo de 20cm de comprimento e 8mm de diâmetro;
- Elásticos.

Foram criadas células com uma placa positiva envolta num separador e em 2 placas negativas. Começou-se por soldar os fios/conectores de chumbo às placas de modo a que quando as placas são colocadas no interior dos blocos estes conectores permitam

a condução de corrente do exterior para as placas, Figura 3.3b. Após a montagem das células, fixaram-se as mesmas prendendo dois elásticos a cada uma para assegurar que o separador se mantém imóvel e evitar assim a ocorrência de curto-circuitos.

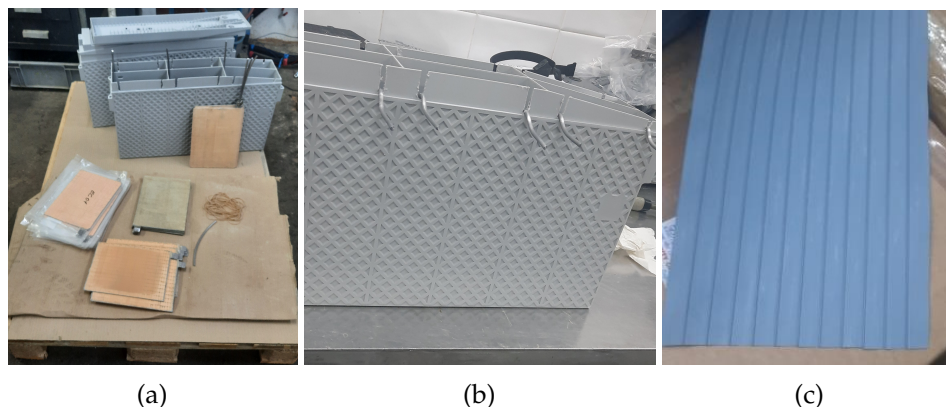


Figura 3.3: Protótipo: (a) Material; (b) Conectores; (c) Separador.

Para estes protótipos realizou-se uma formação em tanque de modo a evitar erros resultantes da falta de eletrólito ou de compressão. Posto isto, recorreu-se a separadores característicos desta tecnologia, Figura 3.3c.

Apesar de até este ponto o procedimento na CH e na PENOX ter sido o mesmo, o programa de formação diferiu.

Na PENOX este processo decorreu a uma temperatura constante de 35°C. Para o enchimento recorreu-se a ácido sulfúrico com uma densidade de 1.15 g/cm³ e aguardou-se meia hora antes de dar início ao programa de formação. O programa de formação realizado foi composto por passos de carga e de pausa e adaptado ao fator de formação teórico de cada placa.

Já na CH encheu-se cada elemento com eletrólito com uma densidade de 1.10 ± 0.01 g/cm³ até 10 a 20 mm acima das células tendo-se realizado um tempo de soaking de 1 hora. A corrente fornecida para a formação foi constante e calculada pela seguinte fórmula:

$$I(A) = \frac{\text{Peso da pasta (kg)} = \text{Capacidade mássica específica (Ah/kg)}}{\text{Tempo de formação (h)}} \quad (3.1)$$

Sendo que, neste caso, o tempo de formação foi de 21 horas.

Após a formação lavou-se as placas durante 2 horas de modo a remover todo o ácido impregnado nas mesmas, Figura 3.4. As placas permaneceram num recipiente com água corrente tendo entre elas um separador que permite a circulação de água. A lavagem das placas decorre até que o pH da água fique neutro.



Figura 3.4: Lavagem de placas

De seguida, secaram-se as placas positivas durante 16 horas a 80°C e, as placas negativas durante 24 horas em uma estufa de vácuo a 60°C.

Single Plate test

Realizou-se este teste com o objetivo de determinar a capacidade mássica específica de placas formadas. Posto isto, voltou-se a montar as células e encheu-se novamente os elementos seguindo o mesmo procedimento mas com um eletrólito de densidade $1,28 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$. As células passaram por três ciclos de descarga-carga, a corrente constante, sendo que a descarga é realizada em duas etapas:

- Descarga 1 com $I = 50 \text{ mA / g}$ de massa ativa até 1.65 V de tensão de fim de carga;
- Descarga 2 com $I = 5 \text{ mA / g}$ de massa ativa até 1.75 V de tensão de fim de carga;
- Carga com $I = 13 \text{ mA/g}$ de massa ativa.

Registou-se a capacidade de descarga após cada descarga.

Após o ensaio, as placas foram lavadas e secas com o procedimento descrito anteriormente. Por fim, de modo a obter o peso da massa ativa (PAM) pesou-se cada placa, retirou-se a pasta das mesmas e voltou-se a pesar:

$$\text{Peso da PAM (g)} = \text{Peso da placa(g)} - \text{Peso da armadura (g)} \quad (3.2)$$

3.3 Estudo da influência do RL+ nas reações de soaking

Este ensaio pretendeu simular a reação que acontece no soaking quando existe RL+ presente na pasta. Estudou-se a velocidade da reação de RL+ com ácido sulfúrico através da variação de cor da solução e, variou-se ainda a densidade do eletrólito assim como a temperatura à qual a reação decorre para estudar o impacto destes parâmetros.

Materiais:

- Copos de 400ml;
- Termómetro;
- Balança analítica;
- Agitador magnético, MultiMix Heat MMH3E.

Relativamente a reagentes utilizou-se ácido sulfúrico e Red Lead +.

Começou-se por pesar 11.5g de RL+ para 4 copos de 400ml. De seguida, colocou-se dois dos copos no agitador magnético, com aquecimento desligado, e num copo adicionou-se ácido sulfúrico com uma densidade de 1.25 g/cm^3 e, no outro ácido sulfúrico com uma densidade de 1.15 g/cm^3 . Manteve-se uma agitação constante de 650rpm durante 35 minutos. Foram registados fotos e vídeos durante toda a experiência.

Posteriormente, repetiu-se o mesmo procedimento mas com o aquecimento do equipamento ligado com o *setpoint* de 50°C. Aqueceu-se previamente as soluções de ácido sulfúrico antes da adição de RL+. Durante o ensaio as soluções apresentaram uma variação de temperatura entre os 40-50°C.

Das imagens e vídeos capturados durante os ensaios identificou-se as cores das soluções de modo a estudar a sua evolução. É de referir que existem algumas limitações neste estudo:

- Não foi possível a calibração dos brancos pelo que se assumiu:
 - Iluminação Padrão: D50
 - Observador padrão suplementar: 2º
- ISO não é fixo
- Não foi possível fixar a câmara utilizada resultando numa possível variação na posição da mesma que pode ter influência na cor.

Inicialmente, identificou-se as cores em RGB através do Microsoft Office e de seguida converteu-se para CIELAB por permitir a definição de cores independentemente de como estas foram criadas ou de como estão apresentadas [65, 66].

Dos resultados obtidos aplicou-se a seguinte equação para calcular a distância entre as cores, [67]:

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (3.3)$$

3.4 Ensaio Industrial

No ensaio industrial produziram-se duas pastas com diferentes quantidade de Red Lead +, 10% e 20%. Começou-se por produzir a pasta com 20% de RL+ de modo a reduzir o risco de contaminação das produções posteriores ao ensaio.

As formulações das pastas foram baseadas numa produção normal contudo, adaptou-se o teor de água de acordo com o histórico das últimas pastas produzidas. As formulações utilizadas podem ser consultada na Tabela 3.5.

Produziram-se as pastas numa amassadora *Eirich* com um sistema de arrefecimento a vácuo, Figura 3.5a. Começou-se por adicionar os compostos sólidos (óxido de chumbo, RL+ e fibras) e prosseguiu-se com uma mistura seca. Aumentou-se o tempo desta mistura para 4 minutos de modo a garantir uma boa homogeneidade do RL+ no óxido de chumbo.

Tabela 3.5: Formulação das pastas - Ensaio industrial (kg)

| Composto | 10%RL+ | 20%RL+ |
|-----------------|--------|--------|
| Óxido de Chumbo | 675 | 600 |
| Red Lead+ | 75 | 150 |
| Ácido Sulfúrico | 65 | 65 |
| Água | 95 | 95 |
| Fibras | 0.75 | 0.75 |
| Total | 910.75 | 910.75 |

Procedeu-se com a adição de água e, após misturar novamente, adicionou-se o ácido sulfúrico com um caudal de 7.2 kg/min de modo a garantir que não existe um aumento excessivo da temperatura na pasta.

No final de produção de cada pasta, e antes de se prosseguir para o empastamento, retirou-se uma amostra de pasta de 3 pontos distintos da amassadora e caracterizou-se as suas principais propriedades (densidade, penetração, temperatura e humidade). De seguida, congelou-se estas amostras, a -40°C , de modo evitar a ocorrência de reações. Posteriormente, realizou-se análises à composição das pastas.



Figura 3.5: Produção de pasta: (a) Amassadora Eirich; (b) Pasta no interior.

Após se garantir que as amostras retiradas se encontram dentro de especificação, avançou-se com a produção e empastaram-se as armaduras tendo sido utilizadas armaduras de produção normal FC+. O forno após empastamento permaneceu a 216°C e, com uma velocidade de 39.0Hz. Durante o empastamento realizaram-se os controlos usuais de espessura e humidade.

Colocou-se as placas produzidas em 3 grades que foram dispostas de forma simétrica com a circulação de ar na câmara de sazonalização, Figura 3.6. Realizou-se o sazonalização de ambas as versões em simultâneo e na mesma câmara.

Na Figura 3.6 cada bloco representa uma grade. Os blocos a laranja pertencem à versão com 20% de RL+ e estão numerados de 1 a 3 sendo que, a grade 2 não é visível desta perspetiva. Os blocos a amarelo enumerados de 4 a 6 representam as grades pertencentes à versão com 10%.

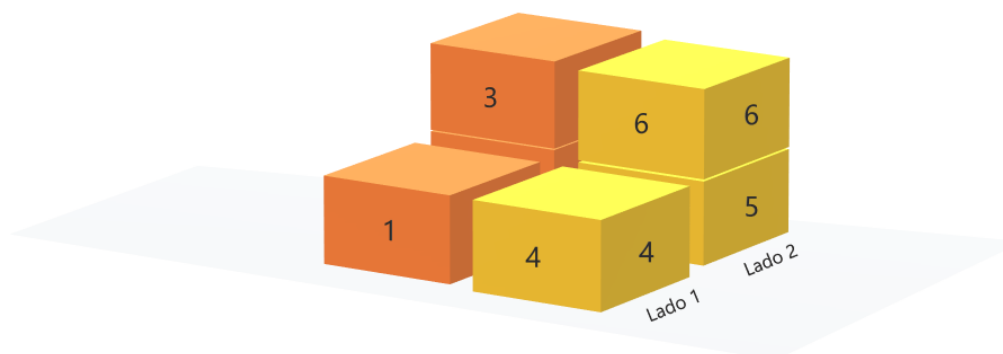


Figura 3.6: Disposição das grades na câmara de sazonalização

Imediatamente antes de se dar início ao sazonalização, retirou-se uma amostra de cada versão e analisou-se a humidade e o chumbo residual de cada uma.

O programa de sazonalização utilizado encontra-se na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Programa de Sazonalização - Ensaio Industrial

| Passo | Tempo (h) | Temperatura (°C) | Humidade (%) |
|-------|-----------|------------------|--------------|
| 1 | 6.3 | 35 | 98 |
| 2 | 1 | 55 | 95 |
| 3 | 2.4 | 65 | 90 |
| 4 | 2.5 | 65 | 87 |
| 5 | 3 | 75 | 83 |
| 6 | 4 | 55 | 70 |
| 7 | 4 | 65 | 50 |
| 8 | 0.5 | 65 | 20 |
| 9 | 1 | 65 | 15 |
| 10 | 4 | 75 | 0 |

Durante as primeiras 8 horas de sazonalização retirou-se, por versão, 2 amostras de cada lado da câmara. Uma destas amostras seguia para análise enquanto a outra era congelada para posterior analisar a sua composição.

Entre as 19 horas de sazonalização e até ao fim do mesmo recolheram-se, por versão, mais 3 amostras até ser verificado que os valores de chumbo residual e de humidade se encontravam abaixo de 1%.

No final do sazonalização retirou-se 1 amostra por grade para a realização de análise raio-x e de porosidade.

Determinação do Chumbo Residual, Pb

Materiais

- Copos de 400ml;
- Papel de filtro;
- Balança.

Reagentes

- Água Desionizada;
- Solução de Acetato de Amónio.

Começou-se por pesar 10g de cada amostra de pasta para um copo de 400 mL. A cada copo adicionou-se 100mL da solução de Acetato de Amónio e 100mL de Água Destilada. Ferveu-se durante 2 minutos, deixou-se repousar e, de seguida, decantou-se. Repetiu-se mais duas vezes este tratamento reduzindo a quantidade das soluções para 50mL.

Lavou-se o chumbo residual resultante com água e álcool etílico tendo-se de seguida filtrado o mesmo num papel de filtro previamente pesado (P_1).

Secou-se o papel e o chumbo residual durante 30 minutos a uma temperatura de 100°C e pesou-se (P_2).

$$Pb_{\text{residual}}(\%) = (P_2 - P_1) \times 10 \quad (3.4)$$

Difração de raios-X

As análises de raios-X das amostras deste ensaio foram realizadas num difractor de Raios-X Rigaku MINIFLEX como um varrimento entre $2\theta=28.0^\circ$ e $2\theta=29.0^\circ$.

Determinação da Porosidade

Materiais

- Gancho;
- Recipiente;
- Estufa;
- Balança.

Reagentes

- Água Destilada;
- Acetato de Amónio.

Começou-se por remover uma filete da parte inferior da placa de forma a criar um orifício. De seguida, colocou-se a placa numa estufa a 110°C durante 1 hora e, posteriormente, pesou-se a mesma (P_1).

No orifício inseriu-se um gancho e fez-se suspender a placa num recipiente com água, garantindo que a mesma permanece completamente imersa durante 24 horas. Pesou-se o recipiente com a placa (P_2) e, ao fim das 24 horas, retirou-se a placa do recipiente e pesou-se novamente a placa (P_3).

$$\text{Volume da Placa} = P_3 - P_2 \quad (3.5)$$

Retirou-se a pasta da placa, restando apenas a armadura e pesou-se a mesma (P_4). Por fim, suspendeu-se a armadura no recipiente com água e registou-se esse peso (P_5).

$$\text{Volume da Armadura} = P_4 - P_5 \quad (3.6)$$

O cálculo da porosidade consiste na diferença de peso entre a placa húmida e a placa seca a dividir pelo volume de pasta da placa.

$$\% \text{Porosidade} = \frac{P_3 - P_1}{(P_3 - P_2) - (P_4 - P_5)} \cdot 100 \quad (3.7)$$

Após a conclusão do processo de sazonalização, seguiu-se a montagem das baterias que se realizou sem qualquer modificação da produção normal.

Sucedeu-se o enchimento e a formação das baterias. Através de um estudo realizado pela PENOX estimou-se a possível redução de energia a fornecer às baterias durante a formação. Com este valor, adaptou-se o programa de formação através da redução de tempo de certos passos do mesmo. Os primeiros passos mantiveram-se inalterados pois a sua alteração poderia resultar numa má formação das placas negativas. Ademais, também não se alterou os passos de descarga.

Tabela 3.7: Programas de formação das várias versões

| Corrente A | Produção normal | | 10% RL/RL+ | | 20% RL/RL+ | |
|---------------|-----------------|------|------------|------|------------|------|
| | Tempo (h) | Ah | Tempo (h) | Ah | Tempo (h) | Ah |
| 15.1 | 0.25 | 4 | 0.25 | 4 | 0.25 | 4 |
| 0 | 0.25 | 0 | 0.25 | 0 | 0.25 | 0 |
| 23 | 0.25 | 6 | 0.25 | 6 | 0.25 | 6 |
| 0 | 0.25 | 0 | 0.25 | 0 | 0.25 | 0 |
| 23 | 0.5 | 12 | 0.5 | 12 | 0.5 | 12 |
| 0 | 0.5 | 0 | 0.5 | 0 | 0.5 | 0 |
| 25 | 8 | 200 | 8 | 200 | 8 | 200 |
| 28 | 8 | 224 | 6 | 168 | 4 | 112 |
| 0 | 0.75 | 0 | 0.75 | 0 | 0.75 | 0 |
| 25 | 6 | 150 | 4.50 | 113 | 3.45 | 86 |
| 20 | 13 | 260 | 7 | 140 | 5 | 100 |
| 15 | 9 | 135 | 6.50 | 98 | 5 | 75 |
| 0 | 0.5 | 0 | 0.5 | 0 | 0.5 | 0 |
| -28 | 4.30 | -120 | 4.30 | -120 | 4.30 | -120 |
| 0 | 0.10 | 0 | 0.10 | 0 | 0.10 | 0 |
| 21 | 4 | 84 | 4 | 84 | 4 | 84 |
| 10.2 | 10 | 102 | 10 | 102 | 10 | 102 |
| Total | 65.65 | 1056 | 53.65 | 805 | 47.10 | 660 |

Na Tabela 3.7 encontram-se apresentados os programas utilizados para cada versão sendo que os passos alterados encontram-se a amarelo. Acompanhou-se o perfil de formação das baterias com auxílio do Fluke.

Com o ajuste do programa de carga, teve-se de alterar a quantidade de eletrólito no enchimento das baterias visto que, com uma menor quantidade de carga, menos água é decomposta. Estima-se que, por cada Ah reduzido, seja colocado menos 0.33g de eletrólito por elemento da bateria. É de referir que esta relação é baseada na tecnologia de baterias de ácido livre. Posto isto, adicionou-se menos 500g à versão com 10%RL+ e menos 800g à versão com 20%RL+.

Posto isto, prosseguiu-se com o processo normal de enchimento e retirou-se 1 bateria da linha, por versão, para acompanhar a sua evolução da temperatura durante o período

de soaking. Para tal, recorreu-se à utilização de uma câmara termográfica (Testo 875) e retirou-se a temperatura em 3 pontos da bateria como pode ser verificado na Figura 3.7.

Posteriormente acompanhou-se, com auxílio do Fluke, a temperatura e a tensão de duas baterias, uma de cada versão, durante a formação .

Após a formação selecionaram-se aleatoriamente 3 baterias de cada versão e realizou-se um ensaio de capacidade de 5 horas, C5. Este ensaio define a capacidade de uma bateria AGM a 5 horas. Para tal a bateria é descarregada a uma corrente de 31A até atingir uma tensão por célula de 1.75V. A corrente aplicada é calculada com base na capacidade da bateria, que neste caso é de 155Ah, a qual é dividida pelo número de horas do ensaio (5 horas). A capacidade da bateria resulta da multiplicação da corrente de descarga (A) pelo tempo de descarga (horas). Considera-se que uma bateria passou com sucesso neste ensaio caso a capacidade atingida é maior ou igual a 95% da capacidade nominal.

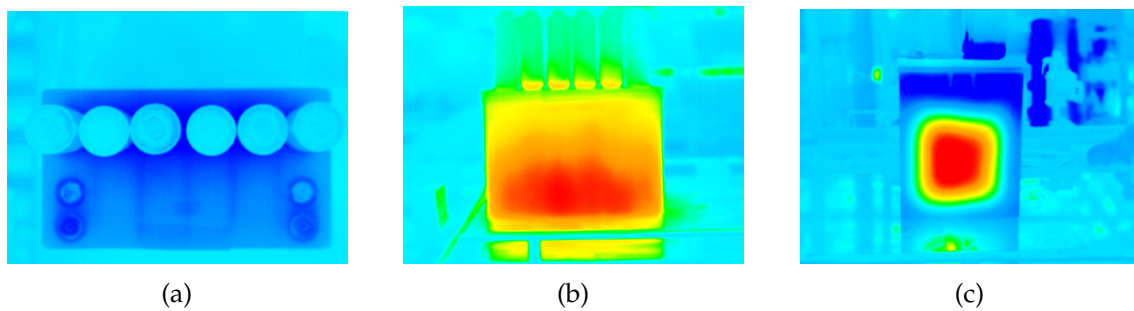


Figura 3.7: Exemplo do acompanhamento da evolução da temperatura. (a) Vista de Cima; (b) Vista de Frente; (c) Vista de Lado.

Por fim, realizou-se uma análise destrutiva a uma bateria de cada versão, [Teardown analysis \(TDA\)](#), numa bateria aleatoriamente escolhida. Nesta análise abriu-se a bateria e analisou-se por elemento, a voltagem, a presença de ácido livre, a densidade do eletrólito impregnado nos separadores e, realizou-se também uma inspeção visual às placas de modo a verificar a existência de sulfatos.

3.5 Avaliação da Viabilidade Económica

Realizou-se a avaliação da viabilidade económica com base na estimativa do investimento fixo, CAPEX, e dos custos operacionais, OPEX, necessários para o projeto.

Avaliou-se os diferentes cenários e estudou-se o impacto económico perante a adição de RL ou RL+. Pode-se dividir os cenários em dois principais:

- Cenário 1 - Permanecer com a capacidade de produção atual;
- Cenário 2 - Aumentar a capacidade de produção.

Estimativa do Capital Fixo

Para a estimativa da **Despesa de Capital (CAPEX)** considerou-se todos os investimentos necessários para aquisição de equipamentos e/ou instalações para os diferentes cenários.

Baseou-se o valor dos equipamentos com base em precedentes investimentos na fábrica da Castanheira.

Estimativa dos Custos de Operação

Para esta estimativa começou-se por retirar do *budget* da EXIDE acordado para o **Ano Fiscal (FY) 2024** os seguintes valores:

- Quantidade de baterias a produzir, Q_{baterias} ;
- Custo médio de produção de uma bateria, $C_{\text{produção}}$;
- Custo de produção de pasta (incluindo e excluindo o valor do óxido de chumbo);
- **Bolsa de Metais de Londres (LME)**;
- Custo da eletricidade;
- Preço médio de venda, V .

Das baterias expectáveis a produzir recolheu-se informação sobre a quantidade de PAM necessária e, como esse valor, estimou-se o custo de produção anual de PAM. De seguida, calculou-se o custo acrescido da adição de RL/RL+ à pasta, C_{RL} , para 10% e 20%. Vale salientar que o preço do RL/RL+ depende do LME que, neste caso, foi considerado o valor de 2 240€/ton.

Visto que a adição de RL/RL+ reduz a energia necessária para a formação das baterias estimou-se esta poupança, P_{energia} . Para este cálculo recorreu-se a informação fornecida pela PENOX sobre a capacidade de redução do fator de formação e, conseqüentemente, da quantidade de energia necessária para formar as baterias. Ademais, esta redução na energia vai ser refletida no processo através da redução do tempo de formação pelo que se calculou o aumento de capacidade possível de obter perante a adição de 10 e 20% de RL/RL+.

Obtendo todos os parâmetros calculou-se as **Despesas Operacionais (OPEX)** anuais com base na seguinte equação:

$$OPEX(\text{€/ano}) = (C_{\text{produção}} + C_{\text{RL}} + P_{\text{eletricidade}}) \times Q_{\text{baterias}} \quad (3.8)$$

Contudo, nesta estimativa de custos de operação não foi possível quantificar o impacto do aditivo na etapa de sazonalidade.

Estimativa das Receitas

Para a estimativa de receitas recorreu-se ao preço médio de venda de uma bateria e multiplicou-se esse valor pela quantidade de baterias estimadas a produzir em cada cenário.

$$\text{Receitas} = V \times Q_{\text{baterias}} \quad (3.9)$$

Fluxo Financeiro

Com o objetivo de estudar as tendências de cada cenário construiu-se os fluxos financeiros com base nos valores de CAPEX, OPEX e receitas.

Para este estudo, considerou-se um período de 10 anos sendo que, no ano 0 teve-se apenas em conta os investimentos fixos, CAPEX. Para os restantes anos contabilizaram-se apenas as despesas operacionais e as receitas.

$$\text{Lucro} = \text{Receita} - \text{OPEX} \quad (3.10)$$

3.6 Estudo das emissões de Dióxido de Carbono

Realizou-se um estudo sobre o impacto da adição de Red Lead nas emissões de CO_2 .

Para esta análise consideram-se apenas as emissões de CO_2 associadas à produção de RL na fábrica da PENOX e, as emissões associadas à formação das baterias com base nos seguintes pressupostos:

- Considerou-se que a produção de 1 grama RL emite 0.05 gramas de CO_2 . Este valor foi fornecido pela PENOX e, representa apenas as emissões resultantes da transformação do óxido de chumbo em RL.
- Que as emissões resultantes da produção de óxido de chumbo na PENOX são semelhantes às da CH;
- Considerou-se, com base na média do ano de 2022, que em Portugal 1 kWh emite 219g de CO_2 [68].

Recorreu-se a dados da Avaliação da Viabilidade Económica para estimar a quantidade de RL necessária anualmente para os diferentes cenários. Com esse valor foi possível estimar-se as emissões adicionais à substituição de óxido de chumbo por RL.

Recorreu-se novamente à Secção 3.5 onde se calculou a eletricidade necessária para formar todas as baterias produzidas num ano, para cada cenário. Seguiu-se a mesma lógica e, somou-se os dois resultados.

APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

4.1 Matéria-prima

Na Tabela 4.1 encontram-se apresentados os resultados da análise de difração raio-X e da análise de determinação da área superficial BET para os quatro moinhos operacionais na fábrica da CH.

Pela análise de difração de raios-X observa-se que as quatro amostras são compostas maioritariamente por óxido de chumbo (II), PbO. No entanto, no CAM2 detetou-se uma pequena fração, não quantificável (< 5%), de plumbonacrite, $Pb_{10}(CO_3)_6O(OH)_6$, que poderá ter derivado de uma hidratação e carbonatação.

Tabela 4.1: Resultados da análise XRD e BET

| Moinho | PbO (%) | Pb (%) | BET (m^2/g) |
|-----------|---------|--------|-----------------|
| CAM 1 | 92 | 8 | 2.084 |
| CAM 2 | 93 | 7 | 2.008 |
| Harding 1 | 88 | 12 | 1.763 |
| Harding 3 | 84 | 16 | 2.138 |

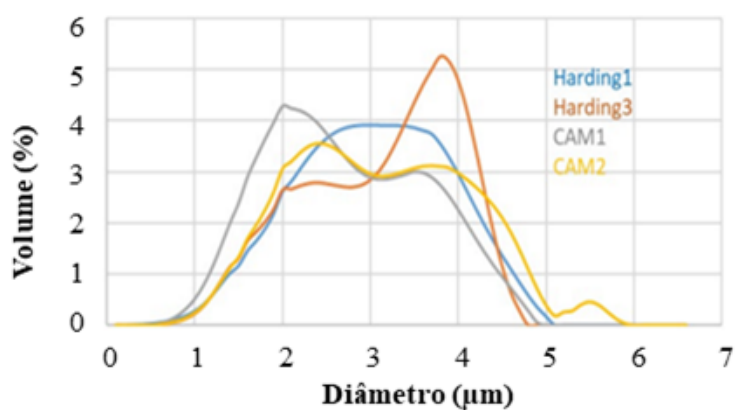
Observa-se que as amostras pertencentes ao mesmo tipo de moinho possuem composições e áreas superficiais similares, sendo mais notória a diferença entre os moinhos Harding o que pode ser derivado dos problemas de manutenção existentes no Harding 3.

Observam-se altos valores de oxidação, principalmente nos moinhos CAM, o que pode indicar que existiu oxidação das amostras durante o transporte entre a fábrica e o laboratório.

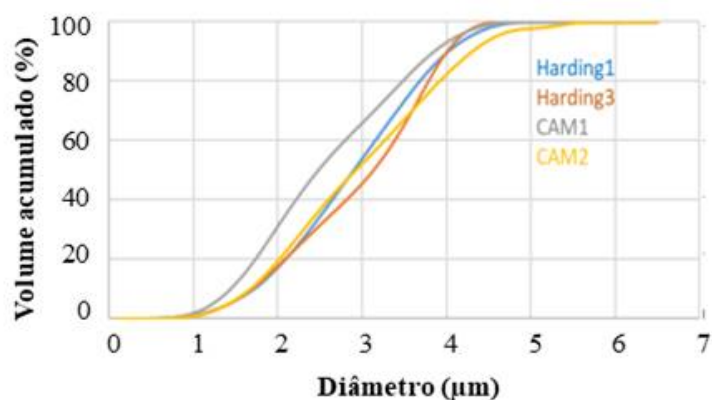
A área superficial BET de todas as amostras encontram-se dentro dos valores de referência da literatura estudada na secção 2.1.

Na Figura 4.1, encontram-se apresentados os resultados da distribuição do tamanho das partículas dos vários moinhos, os gráficos individuais de cada um destes podem ser consultados no Apêndice A.

Com base na Figura 4.1a observa-se que os moinhos CAM 1 e 2 apresentam uma distribuição bimodal à esquerda com um tamanho médio da partícula, D_{50} , de $1.88 \mu m$ e $3.71 \mu m$ respetivamente.



(a)



(b)

Figura 4.1: Distribuição do tamanho das partículas: (a) Em % de volume; (b) Em volume acumulado (%).

Contudo, o mesmo não se verifica para os moinhos Harding. Enquanto o Harding 1 apresenta uma distribuição normal com um tamanho médio da partícula de $3.57 \mu\text{m}$, o moinho Harding 3 apresenta uma distribuição bimodal à esquerda. Esta distribuição deve ser evitada pois indica que o óxido de chumbo possui partículas de tamanhos superiores pelo que, posteriormente em contacto com o eletrólito, só irão conseguir reagir superficialmente [26]. O Harding 3 tem então um tamanho médio da partícula de $5.11 \mu\text{m}$.

Na Tabela 4.2 encontra-se apresentado um resumo dos dados obtidos da análise da distribuição do tamanho das partículas para os 4 moinhos analisados.

Tabela 4.2: Resultados da distribuição do tamanho das partículas

| Parâmetro | CAM 1 | CAM 2 | Harding 1 | Harding 3 |
|-----------|-------|-------|-----------|-----------|
| D_{50} | 1.88 | 3.71 | 3.57 | 5.11 |
| $D[4,3]$ | 5.44 | 12.49 | 7.54 | 7.86 |
| $D[3,2]$ | 0.99 | 1.47 | 1.47 | 1.58 |
| Span | 7.91 | 8.07 | 5.35 | 3.67 |

Realizou-se ainda uma análise SEM com uma ampliação de 25 000x e de 50 000x. As imagens obtidas da ampliação de 50 000x encontram-se apresentadas na Figura 4.2 e as restantes no Apêndice A.

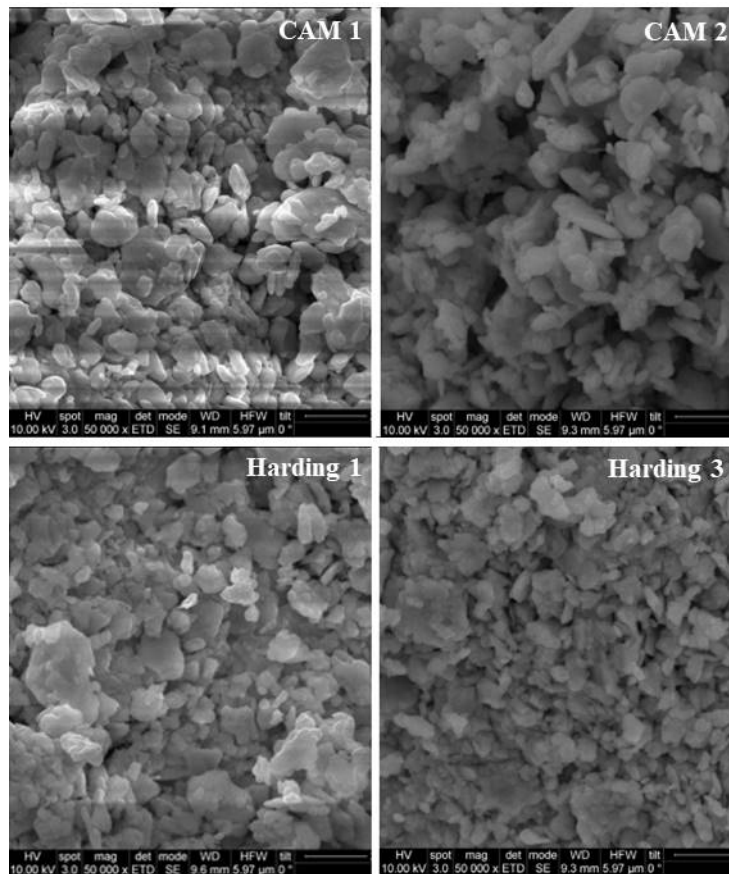


Figura 4.2: Imagens obtidas da análise SEM, ampliação de 50 000x

Nas imagens obtidas observa-se amostras muito homogêneas pelo que não se encontram áreas de diferentes morfologias. Estes resultados apresentam uma discrepância entre os resultados obtidos pela análise de difração laser que pode ser justificada pela amostragem bastante limitada recolhida para a análise. Posto isto, estes resultados podem não ser representativos da restante amostra.

É de referir que, para o restante estudo, recorreu-se ao moinho CAM2 para recolher todo o óxido necessário.

4.2 Ensaio Laboratorial

A PENOX realizou as primeiras produções de pastas a nível laboratorial seguindo as especificações estabelecidas pela Exide. Como referido anteriormente, produziram-se 4 versões com diferentes percentagens de RL+, Tabela 3.1

Durante a produção das pastas, nomeadamente na etapa de adição de ácido, a temperatura máxima atingida, entre todas as versões, foi de 52°C pelo que foi cumprida a

especificação de temperatura máxima admitida na fábrica da Castanheira.

Analisaram-se os parâmetros de densidade e penetração de ambas as pastas:

Tabela 4.3: Características das pastas produzidas

| Parâmetro | Unidades | Versão A | Versão B | Versão C | Versão D | Referência |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| Densidade | g/cm^3 | 4.21 | 4.18 | 4.20 | 4.20 | $4.25 \pm 0,08$ |
| Penetração | 1/100 mm | 378-382 | 403-410 | - * | - * | 330-420 |

* Não se obteve dados sobre a penetração da pasta da versão C e D.

Versão A (0% RL+)

Empastaram-se diferentes tipos de armaduras sendo que, as FC+ foram produzidas na fábrica da Castanheira e, posteriormente, enviadas para a PENOX.

Na Tabela 4.5 encontram-se apresentadas todas as medições realizadas ao longo desta produção. Existem alguns desvios entre os pesos teóricos e os pesos reais provenientes do empastamento manual realizado na produção destas placas.

Versão B (10% RL+)

Para este ensaio, e á semelhança na versão A, foram empastadas diferentes tipos de armaduras. Os dados recolhidos ao longo desta produção encontram-se disponíveis na Tabela 4.5.

É de referir que a placa B16, a única a ser analisada, contem 1.58% de chumbo residual. Esta quantidade é ligeiramente superior à aceite na fábrica da Castanheira (1.5%) contudo, através do prolongamento do programa de sazonalidade é possível diminuir este valor.

Na Figura 4.3 pode-se observar que as placas são visualmente homogêneas pelo que se verifica uma distribuição uniforme do Red Lead e dos cristais 4BS na pasta. Verifica-se também que as placas possuem uma cor mais alaranjada comparativamente às de produção normal, esta diferença é uma consequência direta do Red Lead e algo expectável.

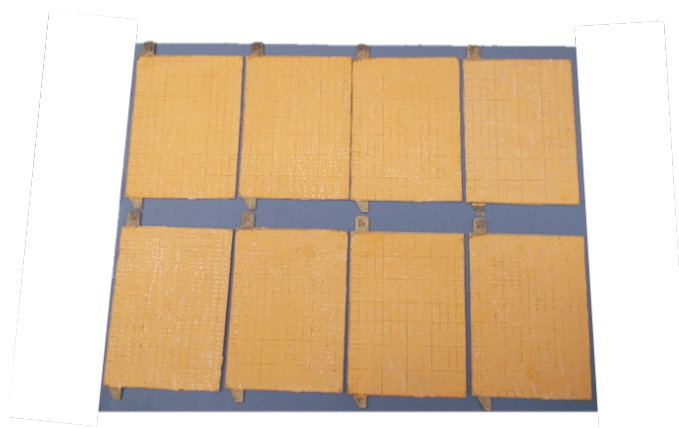


Figura 4.3: Amostras B1 a B10

De modo a avaliar a eficácia da formação de cristais 4BS no processo de sazonalamento realizou-se uma análise por espectroscopia FT-IR, Figurra 4.4.

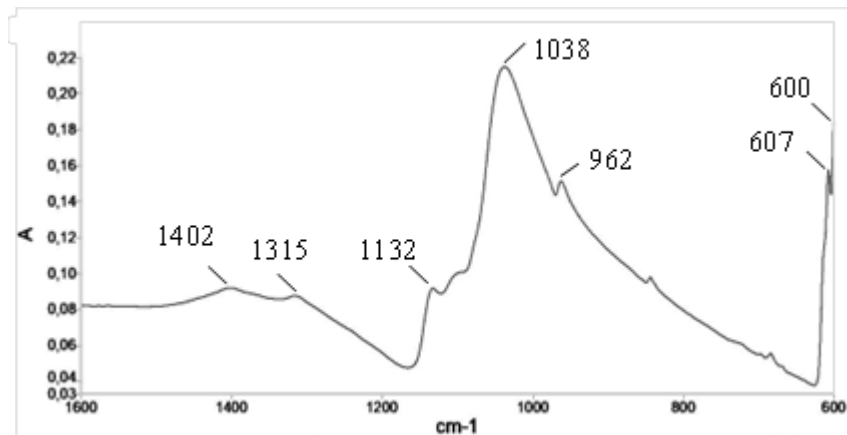


Figura 4.4: Resultados da espectroscopia FT-IR - Versão B

Através da literatura e do gráfico de referência, facultado pela PENOX foi possível retirar conclusões sobre a composição da pasta sazonalada [69]. O gráfico de referência apresenta os dois perfis, 3BS e 4BS, onde se observa que, enquanto os cristais 3BS apresentam 3 bandas de forte intensidade, os cristais 4BS apresentam apenas uma banda de intensidade superior para o comprimento de onda de 1034 cm^{-1} .

Na Figura 4.4 verifica-se a existência de apenas uma banda de forte intensidade nos comprimentos de onda corretos pelo que se pode afirmar que a placa analisada apresenta uma estrutura 4BS. Com base na intensidade é então possível concluir-se que, tal como esperado, os cristais produzidos durante os sazonalamento foram 4BS e compõem 92,70% de todos os sulfatos produzidos.

Realizou-se ainda uma análise SEM para se verificar o tamanho destes cristais. Na Figura 4.5 encontra-se apresentada uma imagem desta análise à placa B16 com algumas medições auxiliares.

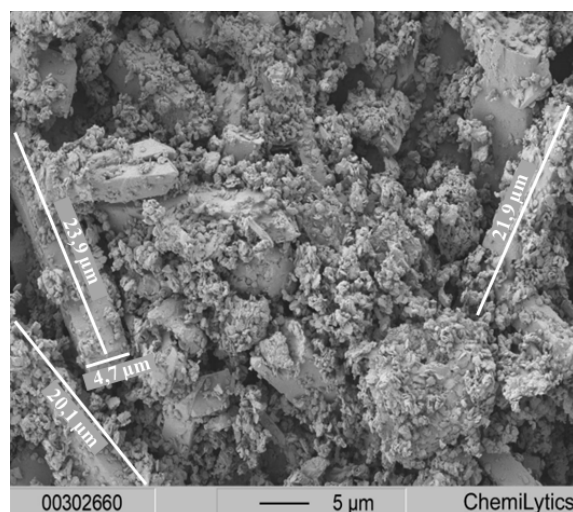


Figura 4.5: Imagem SEM da placa B16 pós-sazonamento

A imagem SEM apresenta uma estrutura com cristais de grande tamanho e pouco homogênea. Observa-se que as partículas possuem tamanhos, aproximadamente, entre os 20 e os 25 μm de comprimento e 5 μm de largura. Verifica-se que os cristais são de maior tamanho do que o esperado pois, segundo o fornecedor, as partículas deveriam apresentar tamanhos inferiores a 10 μm . Estes tamanhos podem indicar que a quantidade de 4BS e, conseqüentemente, de RL+ adicionada não é suficiente. Nesta sequência, as melhorias expectáveis podem não ser atingidas.

Versão C (10% RL+)

Como já referido, a versão C difere da versão B apenas na quantidade de água e de ácido sulfúrico na pasta. Ademais, neste ensaio não foram empastadas armaduras provenientes da Castanheira. Os dados relativos às características das placas durante o processo encontram-se na Tabela 4.6.

Uma das placas produzidas, C16, foi sujeita a uma análise FT-IR, Figura 4.6. Esta placa apresentou uma percentagem de chumbo residual de 1%.

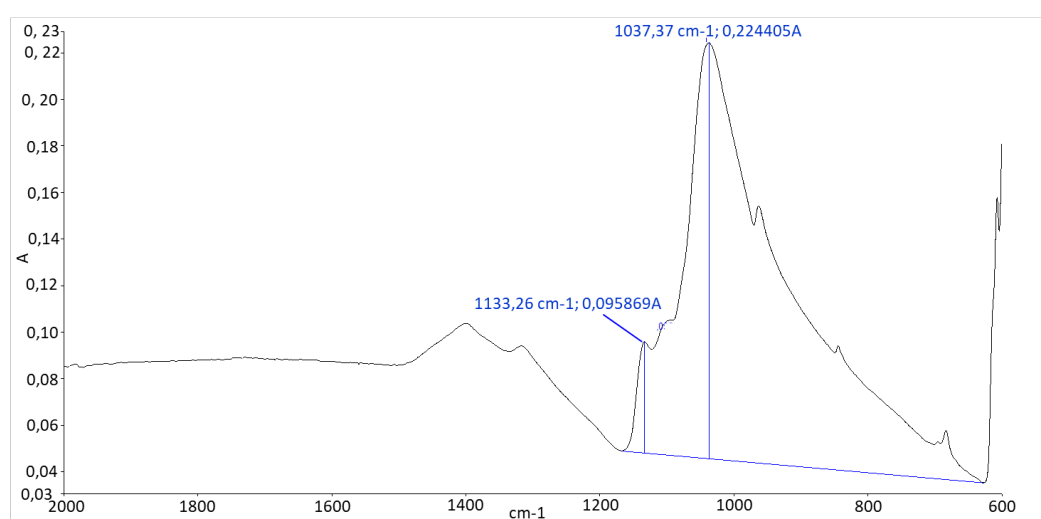


Figura 4.6: Resultados da espectroscopia FT-IR - Versão C

Comparando o gráfico obtido pela análise de espectroscopia na versão B e C, observam-se resultados similares. Continua-se a observar um único pico de maior intensidade que retrata a presença de 4BS na placa. A conversão obtida nesta versão foi apenas 0.20% superior à anterior, atingindo uma conversão total dos sulfatos em 4BS de 92.90%.

Na Figura 4.7 encontra-se a imagem obtida por análise SEM. Observam-se partículas de tamanhos díspares a variarem entre 11 e os 20.5 μm de comprimento e, entre os 3 e os 4.7 μm de largura.

Em comparação com a placas da versão B confere-se uma diminuição do tamanho das partículas. Verifica-se uma aproximação aos valores esperados porém, apresentam uma maior variação de tamanhos entre si.

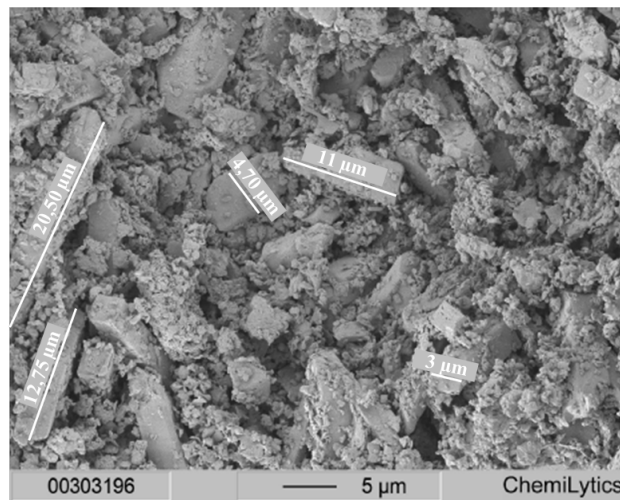


Figura 4.7: Imagem SEM da placa C16 pós-sazonamento

Versão D (15% RL+)

Produziu-se uma nova pasta com mais 5% de RL+ atingido um total de 15%. O resumo das placas produzidas encontra-se na Tabela 4.7

Nesta versão também não foram empastadas placas provenientes da fábrica da Castanheira. O conteúdo final de chumbo residual foi de 1.20%, valor coerente com as restantes versões.

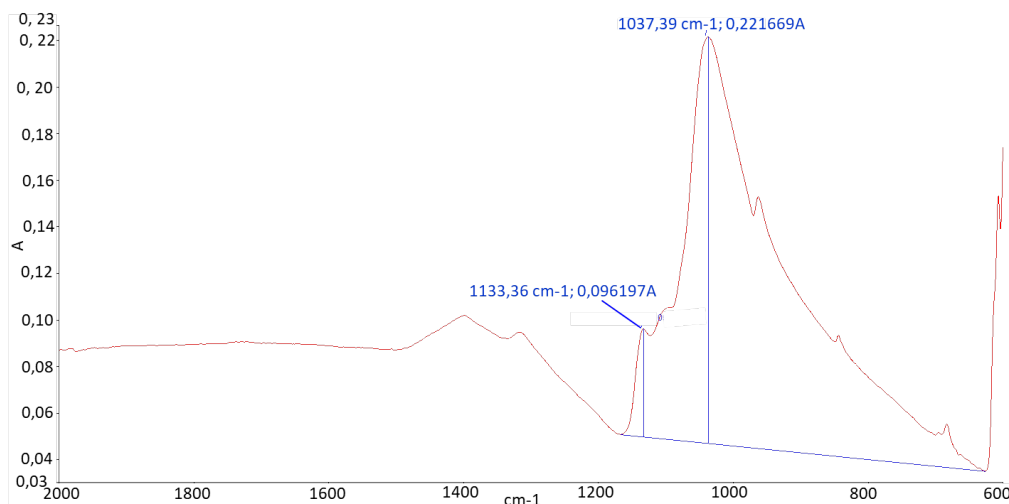


Figura 4.8: Resultados da espectroscopia FT-IR - Versão D

A análise FT-IR, Figura 4.8, apresentou resultados semelhantes às restantes versões porém verifica-se um ligeiro aumento no conversão em 4BS para 93.40%.

Na Figura 4.9 encontra-se apresentada a imagem obtida pela análise SEM.

Apesar de não ter sido verificado um aumento na conversão de sulfatos em 4BS na espectroscopia, as imagens SEM retratam melhorias do acréscimo da quantidade de RL+. É

notória a diminuição do tamanho das partículas para os valores alegados pelo fornecedor ($< 10 \mu\text{m}$). Ademais, observa-se uma distribuição substancialmente mais homogênea.

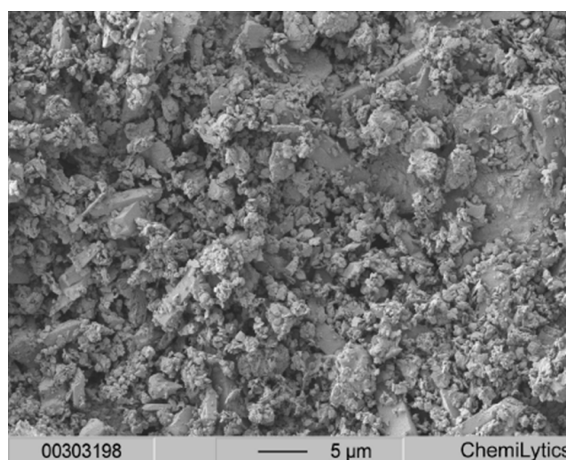
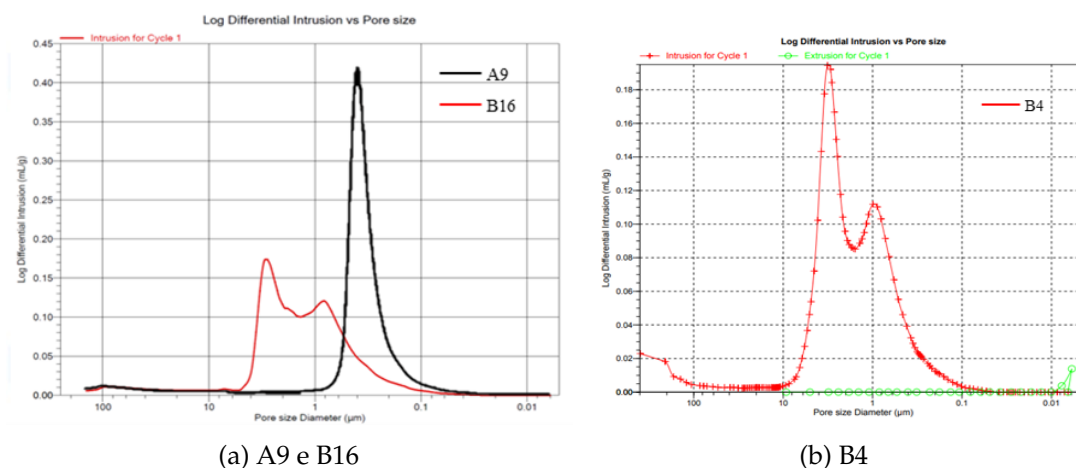


Figura 4.9: Imagem SEM da placa D16 pós-sazonamento

Porosidade

Realizou-se uma porosimetria por intrusão de mercúrio às placas A9 e B16, podendo-se consultar os resultados na Figura 4.10 e na Tabela 4.4.



(a) A9 e B16

(b) B4

Figura 4.10: Porosimetria por intrusão de mercúrio

Enquanto a placa A9 apresenta uma distribuição de tamanho dos poros que vai de acordo com a literatura o mesmo não se verifica com a placa B16. Esta placa não apresenta uma distribuição típica de uma estrutura de cristais 4BS.

Perante a distribuição anormal da placa B16 optou-se por realizar novamente a análise num diferente laboratório, Figura 4.10b, na qual se obteve resultados semelhantes.

De modo a excluir-se a hipótese desta distribuição ser proveniente de um problema de sazonalamento, repetiu-se esta análise para a versão C (2^o ensaio com 10%RL+), Figura 4.11b.

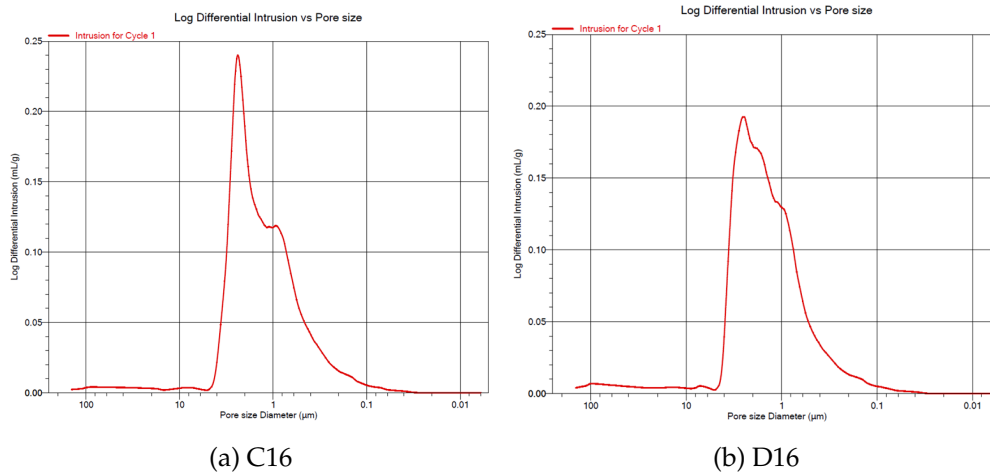


Figura 4.11: Porosimetria por intrusão de mercúrio

A análise à placa C16 apresentou uma distribuição semelhante às placas da versão B. Perante estes resultados excluiu-se a possibilidade de problemas de sazonalidade e, excluiu-se novamente a possibilidade de um erro de análise.

Antes de se retirar conclusões, procedeu-se com a análise de porosimetria para a versão D, Figura 4.11b. Para esta versão observa-se uma diferença significativa na distribuição de tamanho dos poros. Apesar de continuar a ser visível uma distribuição não unimodal, a diferença entre os dois picos é notoriamente reduzida.

Perante os resultados põem-se como hipótese que a distribuição atípica do tamanho dos poros derive da heterogeneidade do tamanho das partículas nas placas sazonalizada que, por sua vez, poderá derivar de um programa de sazonalidade não otimizado.

Tabela 4.4: Resumo dos resultados obtidos na porosimetria por intrusão de mercúrio

| Parâmetros | Unidades | A9 | B16 | B4 | C16 | D16 |
|----------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Volume total de intrusão | ml/g | 0,12 | 0,13 | 0,13 | 0,14 | 0,14 |
| Área total de poros | m ² /g | 1,57 | 0,66 | 0,52 | 0,65 | 0,61 |
| Diâmetro médio (volume) | μm | 0,36 | 1,44 | 2,05 | 1,53 | 1,60 |
| Diâmetro médio (área) | μm | 0,30 | 0,48 | 0,63 | 0,54 | 0,63 |
| Diâmetro médio equivalente | μm | 0,31 | 0,80 | 1,07 | 0,83 | 0,92 |
| Densidade Bulk | g/m | 3,92 | 3,63 | - | 3,87 | 3,70 |
| Densidade aparente | g/ml | 7,43 | 7,03 | - | 8,12 | 7,77 |
| Porosidade | % | 47,2% | 48,4% | 56,6% | 52,3% | 52,3% |

Comparando as diferentes versões produzidas, conclui-se que:

- Em termos de conversão em 4BS, a adição de 10% de RL+ é suficiente para obter uma conversão >92% em 4BS e, o aumento para 15% de RL+ permite uma conversão ligeiramente superior de 93.40%;
- A adição de RL+ permite obter cristais 4BS de tamanho reduzido contudo, só se verifica homogeneidade do tamanho destes a partir de 15% de RL+;
- Verifica-se um aumento da porosidade de 47 para 52% perante a adição de RL+.

Tabela 4.5: Características das placas - Versão A e B

| Amostra | Armadura Tipo | Peso da Pasta (g) | | Peso da Tirada (g) | | Pós sazonalamento | | |
|---------|------------------|-------------------|--------|--------------------|--------|-------------------|--------------|-------------------|
| | | Teórico | Real | Teórico | Real | Peso da Placa (g) | Peso PAM (g) | Perda de água (%) |
| A1 | Tipo A | 100 | 100.03 | 158.14 | 158.17 | 146.76 | 88.62 | 11.41% |
| A2 | Tipo A | 100 | 100.43 | 157.43 | 157.86 | 146.47 | 89.04 | 11.34% |
| A3 | Tipo A | 100 | 100.35 | 158.55 | 158.90 | 147.45 | 88.90 | 11.41% |
| A4 | Tipo A | 100 | 100.05 | 158.44 | 158.49 | 147.05 | 88.61 | 11.43% |
| A5 | Tipo A | 100 | 100.06 | 158.11 | 158.17 | 146.86 | 88.75 | 11.30% |
| A6 | FC+ | 267 | 283.68 | 529.32 | 546.00 | 514.02 | 251.70 | 11.27% |
| A7 | FC+ | 267 | 287.78 | 529.18 | 549.96 | 517.47 | 255.29 | 11.29% |
| A8 | 1/4 Tipo B | 66.75 | 66.95 | 147.78 | 147.98 | 140.50 | 59.47 | 11.17% |
| A9 | 1/2 Tipo A | 50 | 50.18 | 83.34 | 83.52 | 77.99 | 44.65 | 11.02% |
| | | | | | | | Média | 11.29% |
| B1 | FC+ | 267 | 276.00 | 529.52 | 538.52 | 506.15 | 243.63 | 11.73% |
| B2 | FC+ | 267 | 276.93 | 529.98 | 539.91 | 507.17 | 244.19 | 11.82% |
| B3 | FC+ | 267 | 276.42 | 529.88 | 539.3 | 505.96 | 243.08 | 12.06% |
| B4 | FC+ | 267 | 280.89 | 529.86 | 543.75 | 513.09 | 250.23 | 10.92% |
| B5 | FC+ | 267 | 276.04 | 530.25 | 539.29 | 505.62 | 242.37 | 12.20% |
| B6 | FC+ | 267 | 276.77 | 530.06 | 539.83 | 506.27 | 243.21 | 12.13% |
| B7 | FC+ | 267 | 275.98 | 530.28 | 539.26 | 506.60 | 243.32 | 11.83% |
| B8 | FC+ | 267 | 276.91 | 529.95 | 539.86 | 505.96 | 243.01 | 12.24% |
| B9 | FC+ | 267 | 276.92 | 529.90 | 539.82 | 505.92 | 243.02 | 12.24% |
| B10 | FC+ | 267 | 275.83 | 530.10 | 538.93 | 506.97 | 243.87 | 11.59% |
| B11 | Tipo A | 100 | 100.18 | 158.42 | 158.60 | 146.63 | 88.21 | 11.95% |
| B12 | Tipo A | 100 | 99.45 | 158.13 | 157.58 | 145.65 | 87.52 | 12.00% |
| B13 | Tipo A | 100 | 100.02 | 158.56 | 158.58 | 146.44 | 87.88 | 12.14% |
| B14 | Tipo A | 100 | 100.17 | 158.16 | 158.33 | 146.23 | 88.07 | 12.08% |
| B15 | Tipo A | 100 | 100.01 | 158.58 | 158.59 | 146.41 | 87.83 | 12.18% |
| B16 | 1/2 Tipo A | 50 | 49.23 | 81.21 | 80.44 | 74.57 | 43.36 | 11.92% |
| | | | | | | | Média | 11.94% |

Tabela 4.6: Características das placas - Versão C

| Amostra | Armadura | | Pasta | | | Placa | | | Pós sazonalamento | | |
|---------|------------|-------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|-------------------|----------|---------------|
| | Tipo | Peso | Peso Desejado | Peso Real | Peso Desejado | Peso Real | Peso Desejado | Peso Real | Peso placa | Peso PAM | Perda de água |
| C1 | Tipo A | 58.13 | 100 | 100.06 | 158.13 | 158.19 | 158.13 | 158.19 | 146.21 | 88.08 | 11.97% |
| C2 | Tipo A | 58.22 | 100 | 100.38 | 158.22 | 158.60 | 158.22 | 158.60 | 146.64 | 88.42 | 11.91% |
| C3 | Tipo A | 58.51 | 100 | 100.32 | 158.51 | 158.83 | 158.51 | 158.83 | 146.74 | 88.23 | 12.05% |
| C4 | Tipo A | 58.3 | 100 | 100.42 | 158.30 | 158.72 | 158.30 | 158.72 | 146.22 | 87.92 | 12.45% |
| C5 | Tipo A | 58.49 | 100 | 100.07 | 158.49 | 158.56 | 158.49 | 158.56 | 146.38 | 87.89 | 12.17% |
| C6 | Tipo A | 58.25 | 100 | 100.51 | 158.25 | 158.76 | 158.25 | 158.76 | 146.64 | 88.39 | 12.06% |
| C7 | Tipo A | 58.82 | 100 | 100.09 | 158.82 | 158.91 | 158.82 | 158.91 | 146.75 | 87.93 | 12.15% |
| C8 | Tipo A | 58.17 | 100 | 100.39 | 158.17 | 158.56 | 158.17 | 158.56 | 146.59 | 88.42 | 11.92% |
| C9 | Tipo A | 58.67 | 100 | 100.05 | 158.67 | 158.72 | 158.67 | 158.72 | 146.66 | 87.99 | 12.05% |
| C10 | Tipo A | 58.19 | 100 | 100.34 | 158.19 | 158.53 | 158.19 | 158.53 | 146.42 | 88.23 | 12.07% |
| C11 | Tipo A | 58.54 | 100 | 100.07 | 158.54 | 158.61 | 158.54 | 158.61 | 146.60 | 88.06 | 12.00% |
| C12 | Tipo A | 57.99 | 100 | 100.01 | 157.99 | 158.00 | 157.99 | 158.00 | 146.15 | 88.16 | 11.85% |
| C13 | Tipo A | 57.68 | 100 | 100.17 | 157.68 | 157.85 | 157.68 | 157.85 | 145.71 | 88.03 | 12.12% |
| C14 | Tipo A | 57.87 | 100 | 99.77 | 157.87 | 157.64 | 157.87 | 157.64 | 145.77 | 87.90 | 11.90% |
| C15 | Tipo A | 57.65 | 100 | 100.07 | 157.65 | 157.72 | 157.65 | 157.72 | 145.55 | 87.90 | 12.16% |
| C16 | 1/2 Tipo A | 33.23 | 50 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| C17 | 1/4 Tipo B | 86.74 | 66.75 | 78.20 | 153.49 | 164.94 | 153.49 | 164.94 | 155.67 | 68.93 | 11.85% |
| | | | | | | | | | | Média | 12,04% |

Tabela 4.7: Características das placas - Versão D

| Amostra | Armadura | | Pasta | | | Placa | | | Pós sazonalamento | | |
|---------|------------|-------|---------------|-----------|---------------|-----------|------------|----------|-------------------|--|--|
| | Tipo | Peso | Peso Desejado | Peso Real | Peso Desejado | Peso Real | Peso placa | Peso PAM | Perda de água | | |
| D1 | Tipo A | 57.62 | 100 | 100.16 | 157.62 | 157.78 | 145.58 | 87.96 | 12.18% | | |
| D2 | Tipo A | 57.84 | 100 | 100.00 | 157.84 | 157.84 | 145.46 | 87.62 | 12.38% | | |
| D3 | Tipo A | 57.78 | 100 | 100.03 | 157.78 | 157.81 | 145.58 | 87.80 | 12.23% | | |
| D4 | Tipo A | 57.78 | 100 | 100.06 | 157.78 | 157.84 | 146.00 | 88.22 | 11.83% | | |
| D5 | Tipo A | 57.68 | 100 | 100.28 | 157.68 | 157.96 | 145.81 | 88.13 | 12.12% | | |
| D6 | Tipo A | 57.76 | 100 | 100.14 | 157.76 | 157.90 | 145.74 | 87.98 | 12.14% | | |
| D7 | Tipo A | 57.75 | 100 | 100.02 | 157.75 | 157.77 | 145.66 | 87.91 | 12.11% | | |
| D8 | Tipo A | 57.79 | 100 | 100.12 | 157.79 | 157.91 | 145.92 | 88.13 | 11.98% | | |
| D9 | Tipo A | 57.72 | 100 | 100.05 | 157.72 | 157.77 | 145.63 | 87.92 | 12.12% | | |
| D10 | Tipo A | 57.93 | 100 | 99.09 | 157.93 | 157.02 | 145.86 | 87.93 | 11.26% | | |
| D11 | Tipo A | 57.73 | 100 | 100.12 | 157.73 | 157.85 | 145.63 | 87.91 | 12.20% | | |
| D12 | Tipo A | 58.09 | 100 | 100.06 | 158.09 | 158.15 | 145.94 | 87.85 | 12.20% | | |
| D13 | Tipo A | 58.15 | 100 | 100.21 | 158.15 | 158.36 | 146.19 | 88.04 | 12.14% | | |
| D14 | Tipo A | 58.22 | 100 | 100.03 | 158.22 | 158.25 | 146.08 | 87.86 | 12.17% | | |
| D15 | Tipo A | 57.98 | 100 | 100.09 | 157.98 | 158.07 | 146.00 | 88.02 | 12.06% | | |
| D16 | 1/2 Tipo A | 24.58 | 50 | 50.00 | 74.58 | 74.58 | 68.52 | 43.94 | - | | |
| D17 | 1/4 Tipo B | 91.18 | - | 92.56 | - | 183.74 | 172.83 | 81.65 | 11.79% | | |
| | | | | | | | | Média | 12.06% | | |

4.2.1 Produção de protótipos

PENOX

A PENOX construiu protótipos que permitiram a formação das placas das versões B e C. Os resultados podem ser consultados na seguinte tabela:

Tabela 4.8: Resultados da formação - PENOX

| Pasta | Fator de Formação | PbO_2 (Parte superior da placa) | PbO_2 (Parte inferior da placa) |
|---------|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0% RL+ | 4,0* | > 85% | >85 % |
| 10% RL+ | 3,1 | 84,4% | 82,8% |
| 15% RL+ | 2,5 | 78,9% | 78,2% |
| 15% RL+ | 2,8 | 83,4% | 82,7% |

* Como não foram realizados protótipos com placas com 0% de RL+, o valor apresentado para a versão com 0% foi calculado através de extrapolação do gráfico de referência da PENOX.

Com este ensaio avaliou-se a possibilidade de diminuição do fator de formação resultante da adição de RL+ à pasta positiva.

Visto que só se consegue saber os resultados no final da formação, o fator de formação utilizado é calculado teoricamente. Teve-se como objetivo formar as placas de modo a atingir uma percentagem final de PbO_2 de 85%.

Para as placas com 10% de RL+, o fator de formação de 3.1 foi suficiente para atingir os objetivos. Contudo, para as placas com 15% de RL+ recorreu-se inicialmente a um fator de formação de 2.5 que demonstrou não ser suficiente. Os valores atingidos de PbO_2 foram abaixo de 85% e, por consequência, verifica-se uma maior quantidade de sulfatos à superfície, Figura 4.12a.

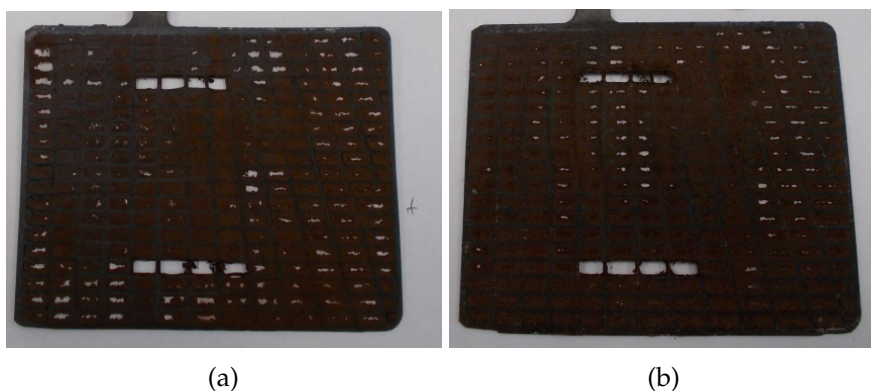


Figura 4.12: Placas com 15% RL+ formadas: (a) Fator de formação = 2,5; (b) Fator de formação = 2,8.

Ao realizar novamente a formação, verificou-se que um aumento do fator de formação para 2.8 é suficiente para atingir os valores desejados de PbO_2 . Ademais, comparando as imagens da Figura 4.12 observa-se uma diminuição significativa de sulfatos à superfície.

Apesar de não se ter utilizado as placas de produção normal (FC+) neste ensaio, a redução do fator de formação observada deverá ser igualmente observada nas placas FC+.

É possível concluir que, o aumento de RL+ na pasta, torna o processo de formação mais eficiente e, por consequência, permite reduzir o fator de formação das baterias.

Exide - CH

Para este ensaio recorreu-se à técnica de formação de corrente constante que, neste caso, foi de 6.15A . Esta não é a prática comum na CH contudo, recorreu-se a esta técnica pelo protótipo recrir uma bateria *flooded*. O perfil obtido, para as 3 placas de produção normal e para as 3 placas com 10%RL+, pode ser observado na Figura 4.13.

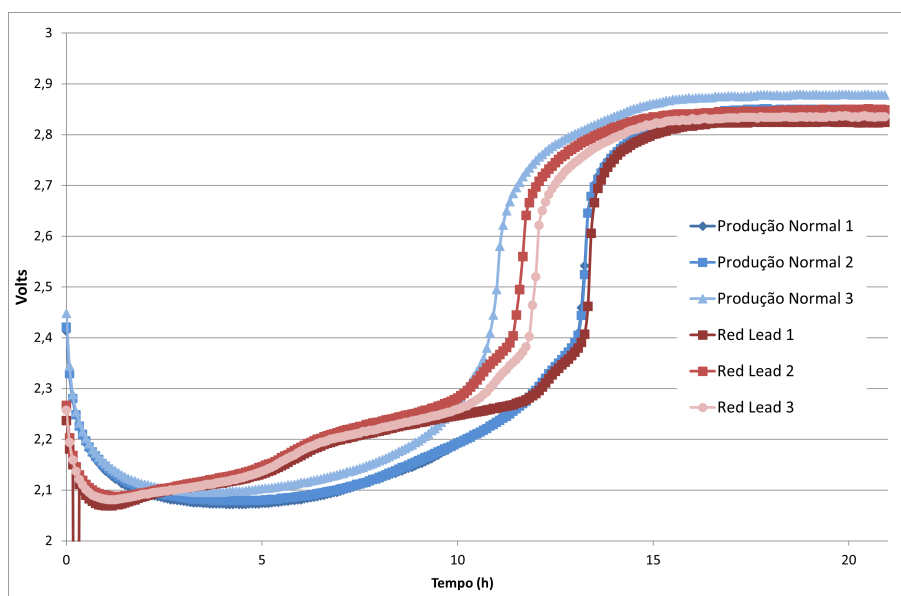


Figura 4.13: Perfil de formação - Corrente constante

Durante as primeiras horas ambas as placas, negativas e positivas, estão a ser formadas [6]. A eficiência de formação é elevada pelo que se observa uma aumento lento da tensão. Entre as 5 e as 10 horas de formação observa-se que as placas com RL+ atingem uma tensão superior indicando uma maior eficiência da reação.

A partir das 10 horas observa-se um elevado e repentino aumento da tensão que resulta na formação de gases (oxigénio nas placas positivas, hidrogénio nas placas negativas). Estes gases retiram o eletrólito dos poros das placas e por consequência, a área de contacto deste com a matéria ativa diminui resultando num aumento da resistência ohmica. A eficiência de formação a este ponto decresce significativamente [6].

Contudo, esta ineficiência na formação é essencial para as baterias AGM. As reações que acontecem neste passo resultam na perda de água, do interior da bateria para o exterior, fazendo aumentar a densidade do eletrólito para os valores ideais.

Após a formação destas placas realizou-se um *Single Plate test*, Figura 4.14, que permite determinar a capacidade mássica das placas positivas.

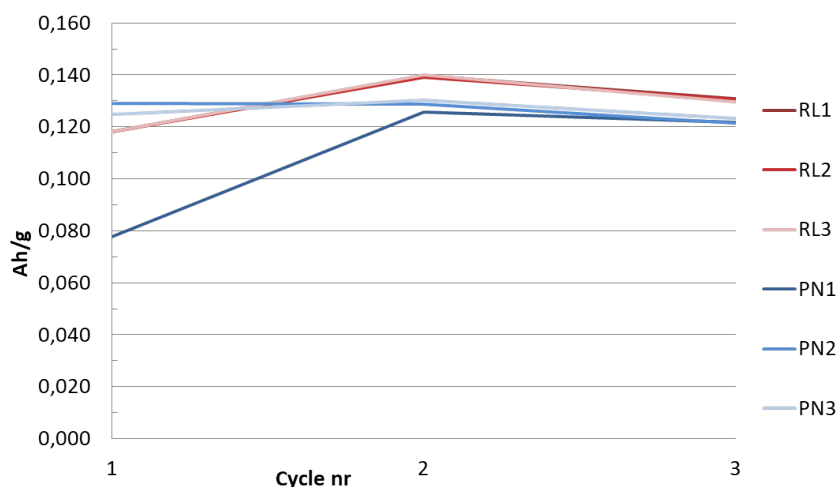


Figura 4.14: Single Plate test

Todas as placas submetidas a este teste apresentaram um perfil típico onde se observa um aumento da capacidade entre o primeiro e o segundo ciclo seguido de uma estabilização, ou um pequeno declínio, deste valor no último ciclo.

Comparando os resultados entre as placas com e sem RL+ é possível concluir-se que a RL+ resulta no aumento da capacidade mássica da matéria ativa. As placas com 10% de RL+ obtiveram, em média, uma capacidade mássica 6.8% superior à das placas sem RL+.

4.3 Estudo da influência do RL+ nas reações de soaking

Como explorado na secção 2.2.3, a adição de RL às baterias causa um impacto durante as reações de soaking. Posto isto, realizou-se um estudo sobre esta reação a diferentes temperatura (25°C e 40°C) e com ácido sulfúrico de diferentes massas específicas (1.15 e 1.25g/cm³).

A reação do RL+ com ácido sulfúrico deverá formar PbO_2 que possui uma cor cinzenta. À medida que o produto é formado a cor da solução vai-se alterando pelo que, o estudo desta reação incidiu na evolução da cor da solução.

Reação a 25°C

Na Figura 4.15 está apresentada a evolução da cor da reação ao longo de 35 minutos que foi o tempo necessária para a cor da mesma estabilizar.



Figura 4.15: Evolução da cor - T=25°C

As cores foram convertidas para o formato CIELAB que permitiu calcular a distância entre cores ao longo do tempo em relação à cor inicial da solução, ΔE . Converteram-se estes dados em dois gráficos, consoante a massa específica de ácido sulfúrico utilizada, que podem ser observados na Figura 4.16.

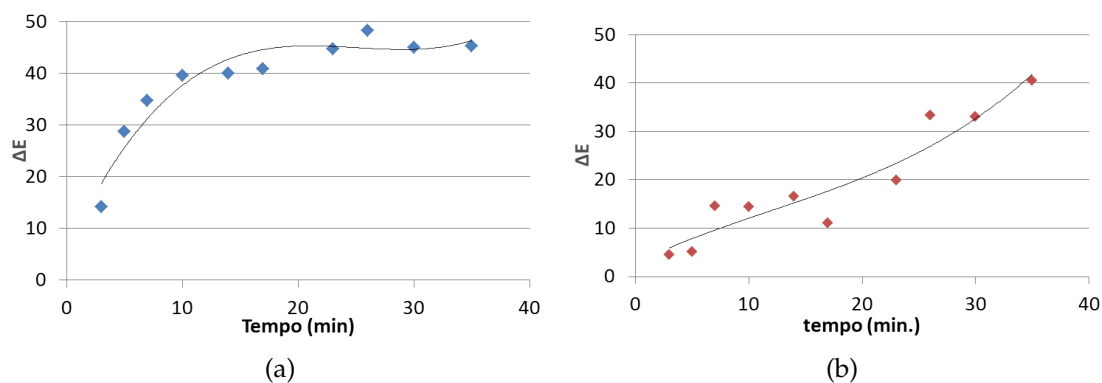


Figura 4.16: ΔE - $T=25^{\circ}\text{C}$: (a) 1,15; (b) 1,25.

Para esta temperatura observa-se uma tendência díspar entre as soluções com ácido sulfúrico de diferentes massas específicas. Imediatamente na primeira medição é notória uma diferença de cor quase 3 vezes superior para a solução com 1.15 g/cm^3 , indicando um início de reação muito mais rápido.

Ao longo do resto da reação a evolução continua a diferir bastante entre as duas. Enquanto para uma densidade de 1.15 g/cm^3 a reação parece atingir o equilíbrio aos 15 minutos, com a solução de densidade 1.25 g/cm^3 observa-se um aumento constante ao longo dos 35 minutos não chegando a atingir o equilíbrio pelo que esta reação necessitará de mais tempo até reagir completamente.

Contudo, e apesar da diferente evolução, observa-se que a diferença de cores entre a solução inicial e final é similar ao fim de 35 minutos de reação. Porém, analisando a figura 4.15 observa-se que com uma massa específica 1.15 g/cm^3 a cor final possui tons mais cinzentos o que pode indicar uma maior quantidade de PbO_2 na solução.

Reação a 40°C

Realizou-se a mesma experiência para 40°C com a única diferença de esta ter durado apenas 8 minutos.



Figura 4.17: Evolução da cor $T=40^{\circ}\text{C}$

Para a solução com uma massa específica de 1.15 a diferença entre a cor inicial e a primeira medição (± 1 minuto) aumentou ligeiramente em comparação à experiência a

25°C. Observa-se contudo uma diferença significativa na reação com massa específica de $1,25 \text{ g/cm}^3$ tendo no primeiro minuto apresentado um ΔE quase 3x maior verificando-se uma diferença na tonalidade quase instantânea.

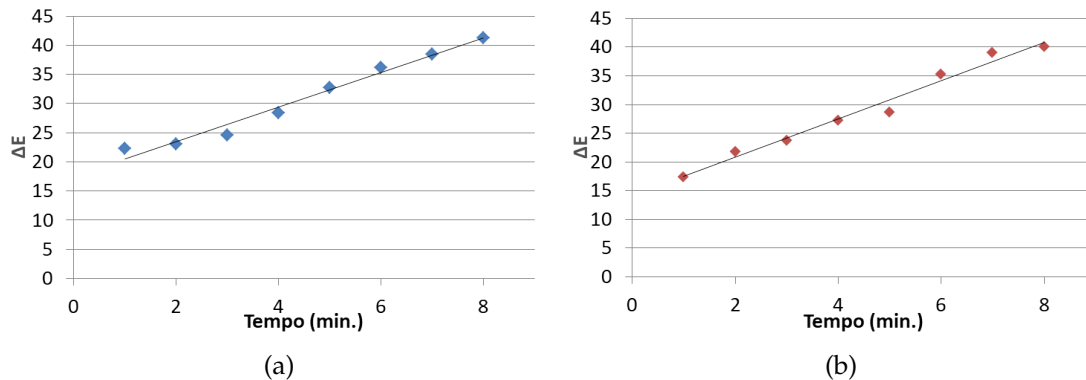


Figura 4.18: ΔE - $T=40^\circ\text{C}$: (a) 1,15; (b) 1,25.

A evolução ao longo do tempo apresenta também uma tendência completamente diferente para esta temperatura sendo que ambas as soluções apresentam uma evolução linear e mais rápida.

À semelhança do que acontece com a reação a 25°C, a diferença entre a cor inicial e final é semelhante apresentando ambos um ΔE de cerca 40.

É possível concluir-se que a reação entre o RL+ e o ácido sulfúrico é mais eficiente para temperaturas mais altas ($T=40^\circ\text{C}$) e com ácido sulfúrico de menor massa específica ($\rho = 1.15 \text{ g/cm}^3$). Como será possível verificar na Secção 4.4.4 a temperatura de 40°C é atingida durante os primeiros minutos de soaking contudo, para baterias AGM a massa específica a fornecer não poderá ser de 1.15 g/cm^3 . As baterias de descargas profundas, como as do caso de estudo, requerem uma massa específica de eletrólito final de 1.32 g/cm^3 de modo a atingirem uma elevada energia específica [70]. Para tal, o enchimento é realizado com um eletrólito de 1.25 g/cm^3 e, com a decomposição da água, durante a formação a massa específica aumenta para o valor desejado, $1,32 \text{ g/cm}^3$.

De modo a obter uma densidade final de $1,32 \text{ g/cm}^3$ aquando um enchimento com $1,15 \text{ g/cm}^3$ seria preciso fornecer uma carga superior à necessária durante a formação das baterias para decompor o excesso de água, tornando o processo mais ineficaz.

4.4 Ensaio Industrial

Após todos os ensaios a nível laboratorial avançou-se com uma produção na fábrica da Castanheira. Optou-se pela produção de duas pastas, uma com 10% e outra com 20% de RL+.

4.4.1 Produção de Pasta

A formulações das pastas produzidas podem ser consultadas na Tabela 3.5, na balança de auxílio à amassadora registaram-se os seguintes valores:

Tabela 4.9: Formulação das pastas (kg)

| Composto | 10%RL+ | 20%RL+ |
|-----------------|--------|--------|
| Óxido de Chumbo | 675.0 | 598.0 |
| Red Lead+ | 75.0 | 150.0 |
| Ácido Sulfúrico | 65.0 | 65.0 |
| Água | 95.0 | 95.0 |
| Fibras | 0.75 | 0.75 |
| Total | 910.75 | 908.75 |

Como descrito nos métodos, a adição de ácido foi feita lentamente de forma a garantir que não existe um aumento excessivo de temperatura. O principal objetivo desta etapa de mistura é a produção de cristais 3BS porém, caso a temperatura da mistura atinja os 60°C, existe um grande risco de produção de 4BS. Caso isto aconteça, a textura do material altera-se dificultando o manuseamento do mesmo. Ademais, como os cristais formados nesta fase são de tamanho e forma irregular, a pasta sazoadada não terá a rigidez e força esperada [71].

Na Figura 4.19 encontra-se apresentado o perfil de adição de ácido na produção da pasta com 20% RL+ onde é possível confirmar-se que a temperatura manteve-se a baixo dos 50°C. Posto isto, pode-se excluir a possibilidade de ter ocorrido pré-cristalização na pasta durante a sua produção.

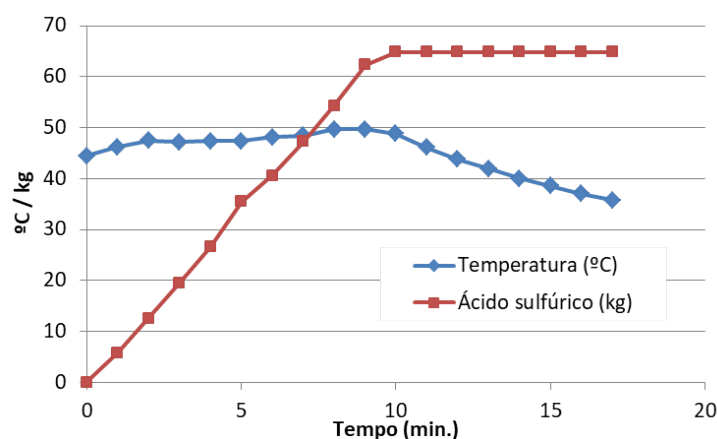


Figura 4.19: Perfil de adição de ácido à pasta

No final de cada produção foram retiradas 3 amostras para analisar os seus principais parâmetros:

Tabela 4.10: Parâmetros de controlo da pasta

| Versão | Amostra | Densidade (g/cm^3) | Penetração "Humboldt" | Temperatura Final ($^{\circ}C$) | Humidade (%) |
|-----------------|---------|---------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| 10%RL+ | Ponto 1 | 4,27 | 370 | 35,8 | 12,33 |
| | Ponto 2 | 4,28 | 365 | 37,1 | 12,31 |
| | Ponto 3 | 4,26 | 350 | 36,3 | 12,36 |
| 20%RL+ | Ponto 1 | 4,21 | 370 | 35,6 | 12,06 |
| | Ponto 2 | 4,22 | 353 | 36,8 | 10,99 |
| | Ponto 3 | 4,23 | 365 | 38,7 | 12,19 |
| Produção Normal | | $4,25 \pm 0,08$ | 330-420 | <42 | 13% |

Todas as amostras analisadas encontram-se dentro dos valores de especificação pelo que prosseguiu-se com o empastamento.

Destes resultados pode-se concluir que a adição de RL+ não tem impacto na etapa de produção de pasta.

4.4.2 Empastamento

Da pasta produzida conseguiu-se empastar cerca de 2 500 placas por cada versão. Durante esta etapa realizaram-se as medições normais de controlo à espessura e à humidade das placas.

Os valores de espessura das placas analisadas variaram entre os 3.26 e os 3.44 cm. Estes valores são superiores ao histórico de produção que, entre Janeiro e Agosto de 2023, apresentou uma média de 3.02cm. Valores elevados de espessura levam a um aumento da compressão da bateria que, por consequência dificulta a transferência de iões no seu interior. Esta dificuldade pode diminuir a velocidade das reações de formação e, por esta razão, é possível que as baterias não estejam completamente formadas ao fim da carga.

Outro parâmetro crucial nesta etapa é a humidade pois, caso as placas estejam secas, a cristalização da matéria ativa não acontece. Para a mistura com 10% de RL+ esta condição não foi garantida, a média de humidade nas placas andou nos 8.5%. Já na pasta com 20% o mesmo não foi um problema tendo uma média de 10.30%. Posto isto, as placas da versão com 10% de RL+ podem apresentar problemas durante o sazonalamento.

Tabela 4.11: Parâmetros das tiradas após forno

| Versão | Chumbo Residual (%) | Humidade Relativa (%) |
|---------|---------------------|-----------------------|
| 10% RL+ | 12.89 | 8.49 |
| 20% RL+ | 12.51 | 10.29 |

4.4.3 Sazonamento

Ambas as versões foram carregadas para a mesma câmara de sazonalamento contudo, esta ainda se encontrava bastante vazia o que dificultou este processo. As câmaras de

sazonamento da CH estão projetadas para a formação de 3BS pelo que não se encontram preparadas para fornecer temperaturas superiores a 65°C. Como explorado na Secção 2.2.3, os cristais 4BS precisam de temperatura mais elevadas para serem formados pelo que não era certo que esta formação ocorresse.

A PENOX aconselhou, perante limitações na condições de fabrico, prolongar o programa de sazonalamento aconselhado para o RL+.

Na Figura 4.20 encontra-se as condições de temperatura e humidade obtidas pela sonda de controlo localizada a meio da câmara.

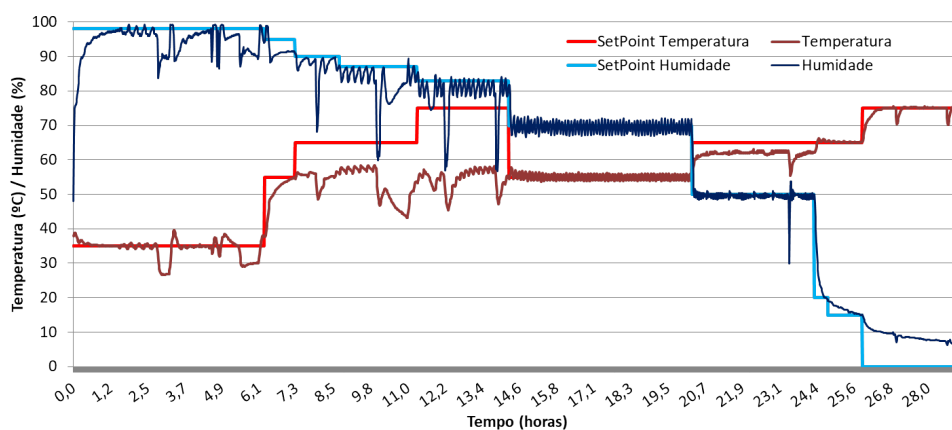


Figura 4.20: Condições de Temperatura e Humidade na Câmara de Sazonamento

Com base na Figura 4.20 verifica-se que a temperatura atingida no interior da câmara foi inferior ao *setpoint*. Observa-se que a temperatura só ultrapassou os 60°C nas ultimas horas de sazonalamento quando o programa já se encontrava na fase de secagem.

Os picos de redução de temperatura e humidade são derivados da abertura da câmara para recolha de amostras.

Versão com 10% RL+

Durante o sazonalamento foi ainda colocada uma sonda de temperatura entre placas desta versão, no nível superior da Grade 5, Figura 4.21.

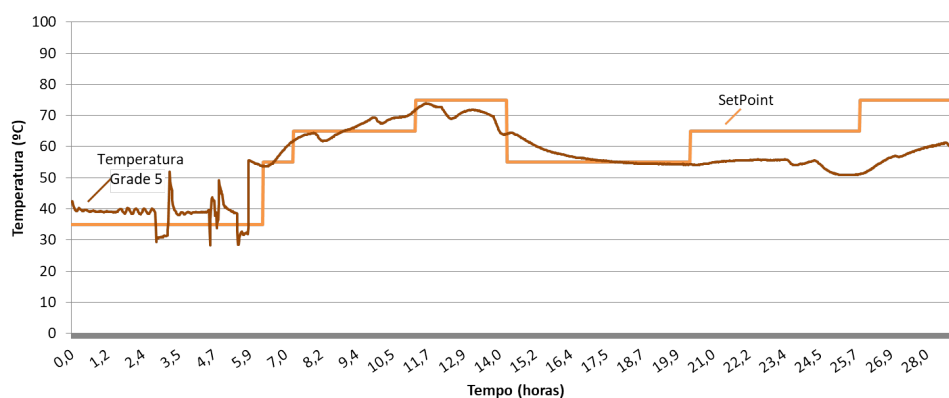


Figura 4.21: Registo de Temperatura Versão 10%RL+ - Ensaio Industrial

Com base na Figura 4.21 observa-se que a temperatura entre placas atingiu o valor desejado de temperatura tendo atingido temperaturas superiores a 60°C a partir das 7h. Posto isto, é expectável que a formação de cristais 4BS tenha começado neste período.

Na Figura 4.22 encontram-se apresentados os resultados obtidos das amostras da versão com 10% de RL+ retiradas durante o decorrer do sazonalamento. Os valores apresentados representam uma média dos resultados das amostras retiradas dos dois lados da câmara.

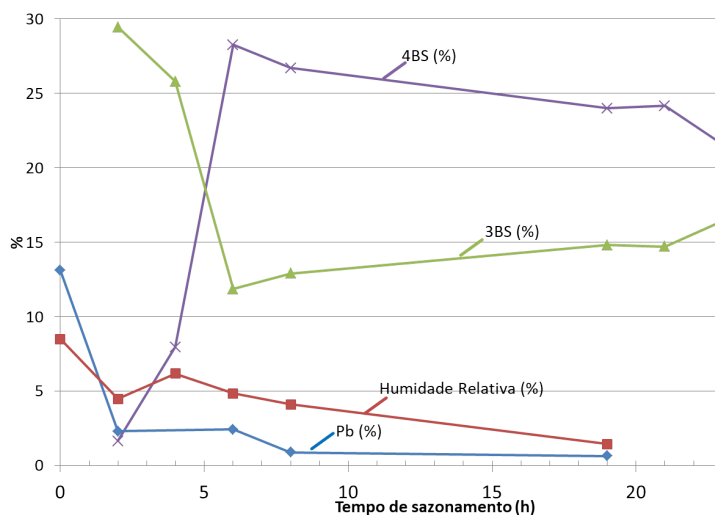


Figura 4.22: Composição das placas ao longo do sazonalamento - Versão 10% RL+

Verifica-se que, desde o início do sazonalamento, valores reduzidos de humidade nas placas algo que era esperado com base nos resultados previamente obtidos no empastamento.

Os cristais 4BS são, maioritariamente, formados por uma serie de reações em cadeia que têm como reagente inicial cristais 3B. Posto isto, a relação inversamente proporcional do conteúdo destes sulfatos nas placas era esperado. É de referir que, ao contrário do que era esperado pelo perfil de de temperatura na câmara, a conversão de 3BS em 4BS acontece maioritariamente nas primeiras 6 horas.

A partir deste período observa-se uma diminuição da percentagem de 4BS que não retrata a realidade pois, estas reações são irreversíveis. Posto isto, estes dados transpõem a variabilidade e inconsistência da composição das placas que poderá derivar da posição das mesmas na câmara de sazonalamento.

Antes de terminar o programa de sazonalamento garantiu-se que o conteúdo de chumbo residual, Pb, e de humidade nas placas se encontravam abaixo de 1%.

De modo a estudar o impacto da posição das placas na câmara, analisou-se, no fim do sazonalamento, uma placa de cada grade (Figura 3.6).

Com base na folha de design da bateria em questão, sabe-se que a composição total possível de cristais 4BS é de 49.8%. Para esta versão com 10% de RL+ obteve-se, em média, 21.6% de 4BS e 16.4% de 3BS que, somando os dois valores, obtém-se um total 38.0%

de sulfatos na pasta. Dividindo a percentagem de 4BS pelo total de sulfatos formados é possível estimar a conversão:

Tabela 4.12: Conversão em 4BS (%) - Versão 10% RL+

| | 3BS (%) | 4BS (%) | Total (%) | Conversão em 4BS (%) |
|--------|---------|---------|-----------|----------------------|
| Lado 1 | 16,1 | 22,1 | 38,2 | 57,8 |
| Lado 2 | 16,7 | 21,1 | 37,8 | 55,8 |
| Média | 16,4 | 21,6 | 38,0 | 56,8 |

Com base nos dados apresentados na Tabela 4.12, conclui-se que as placas produzidas possuem uma estrutura mista de cristais 4BS e 3BS. Apesar de o objetivo de obter uma estrutura de 4BS não ter sido cumprido, estes resultados são promissores perante as condições que foram possíveis de obter no interior da câmara de sazonalamento.

Versão com 20% RL+

Para esta versão foram colocadas duas sondas de temperaturas entre placas, um na Grade 1 e outra na Grade 2. Os dados registados encontram-se na Figura 4.23.

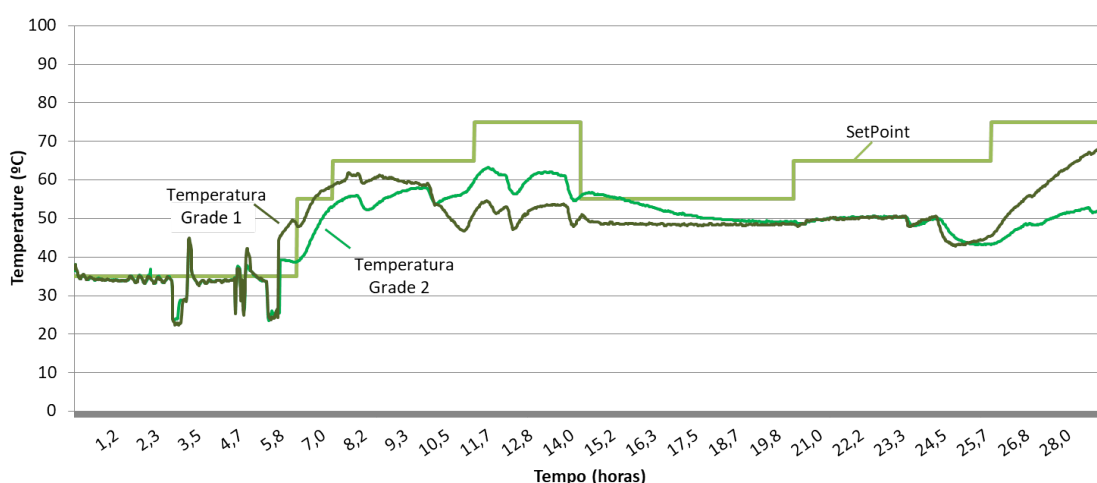


Figura 4.23: Registo de Temperatura Versão 20%RL+ - Ensaio Industrial

Esta versão, em comparação com a anterior, atingiu temperaturas mais baixas. Verifica-se que a temperatura manteve-se abaixo dos 60°C até ao passo de secagem, às 25h de sazonalamento.

Na Figura 4.24 encontra-se apresentada a evolução da composição das placas durante o sazonalamento.

Esta versão, em comparação com a anterior, apresenta um valor inicial de humidade significativamente maior que foi decrescendo lentamente ao longo do sazonalamento.

Mais uma vez verifica-se a reação inversamente proporcional entre o conteúdo de cristais 3BS e 4BS nas placas provando a ocorrência de reações em cadeia. Contudo, ao contrário do observado na versão com 10% de RL+, a reação de conversão não acontece exclusivamente nas primeiras 6 horas. Observa-se sim, uma reação mais rápida neste

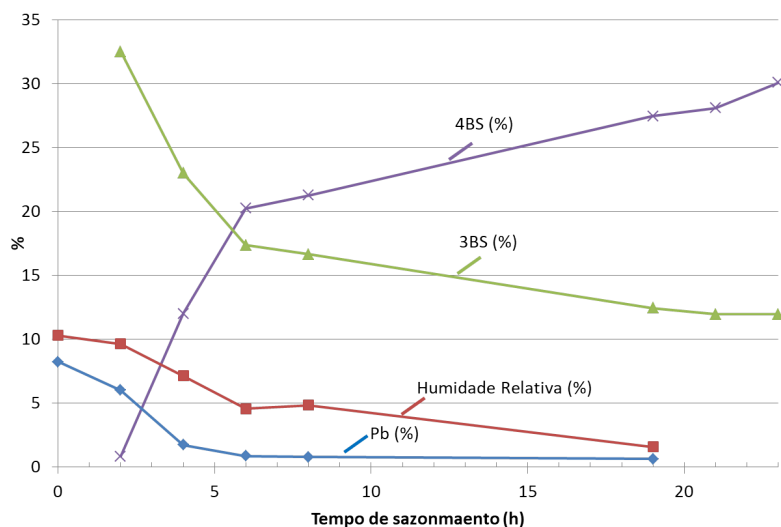


Figura 4.24: Composição das placas ao longo do sazonação - Versão 20% RL+

período que resulta no aumento de menos de 1% para 20% no conteúdo de 4BS. A partir das 6 horas continua-se a verificar a ocorrência de reações mas mais lentas, nas restantes 17 horas de programa o conteúdo de 4BS ainda aumentou em 10%. Ademais o conteúdo dos mesmo aparenta apresentar menos variações inconsistentes no período final do programa de sazonação.

Com base na mesma lógica aplicada anteriormente, calculou-se a percentagem de conversão em 4BS que pode ser consultada na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Conversão em 4BS (%) - Versão 20% RL+

| | 3BS (%) | 4BS (%) | Total (%) | Conversão em 4BS (%) |
|--------|---------|---------|-----------|----------------------|
| Lado 1 | 9.3 | 32.0 | 41.3 | 77.5 |
| Lado 2 | 11.6 | 28.7 | 40.3 | 71.3 |
| Média | 10.4 | 30.3 | 40.7 | 74.4 |

Verifica-se uma conversão cerca de 20% superior à obtida na versão anterior. Com uma conversão média de 74% é possível afirmar que estas placas apresentam um estrutura 4BS que deve ser refletida nos restantes ensaios.

Mediante as condições de sazonação, a obtenção desta conversão é um excelente indicativo.

Porosidade

Os resultados obtidos através da análise de porosidade por imersão das placas em água encontram-se na Tabela 4.14. Os valores apresentados representam uma média sendo que, todos os valores obtidos encontram-se no Apêndice B.

A produção normal deste tipo de placas na fábrica da Castanheira costuma obter 50% \pm 2% de porosidade. Observa-se que ambas as versões apresentam uma porosidade semelhante à produção normal.

Tabela 4.14: Porosidade - Ensaio Industrial

| Versão | Porosidade(%) |
|---------|---------------|
| 10% RL+ | 50,2 |
| 20% RL+ | 50,2 |

O efeito do RL na porosidade da PAM foi explorado na secção 2.2.2 onde se verificou, com base na literatura, que a adição de RL aumenta a porosidade em 3% para 10% de RL na PAM e, em 4% perante 20% de RL [40]. Posto isto, os resultados obtidos não se encontram dentro do expectável pelo que, não se verificou um impacto significativo do RL na porosidade das placas.

4.4.4 Enchimento e Soaking

Com o sazonalamento concluído as baterias foram montadas e, de seguida, seguiram para o enchimento.

Como explorado na secção 3.4, reduziu-se a quantidade de eletrólito no enchimento para os valores apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Enchimento - Ensaio Industrial

| Versão | Quantidade de eletrólito (g) |
|---------|------------------------------|
| 0% RL+ | 11 300 |
| 10% RL+ | 10 794 |
| 20% RL+ | 10 502 |

Durante o soaking acompanhou-se a evolução da temperatura de modo a estudar o impacto do RL/RL+ nesta etapa, Figura 4.25. Como as reações que decorrem no soaking são exotérmicas, o acompanhamento da temperatura é bastante importante por indicar o decorrer da reação.

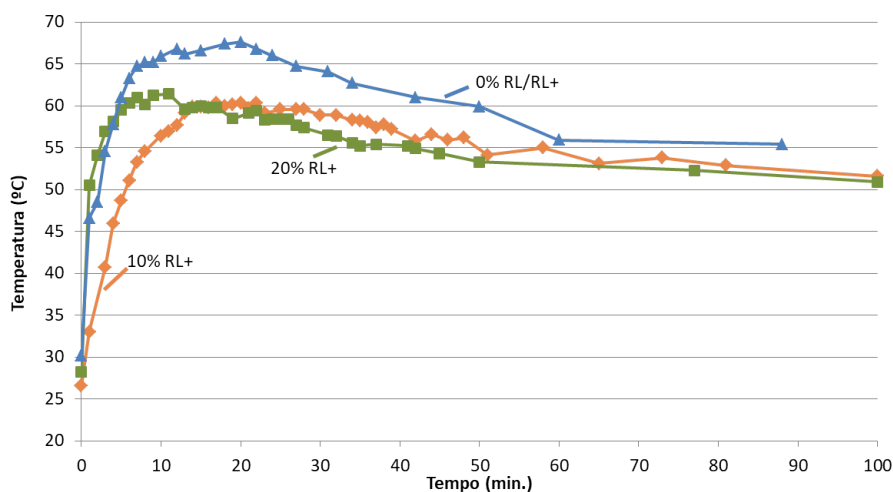


Figura 4.25: Evolução da Temperatura durante o soaking

Na Figura 4.25, observa-se que todas as versões atingiram a sua temperatura máxima antes dos 20 minutos de reação. Observa-se ainda que a versão com 20% atinge este valor mais cedo indicando uma reação de soaking mais rápida. Ademais, verifica-se que, perante a adição de RL, a temperatura das baterias nesta etapa diminui 5°C.

No entanto, em todas as versões a temperatura estabilizou ao fim de 1 hora. Posto isto, deverá-se garantir que o tempo entre o enchimento e a formação deverá ser sempre superior a 1 hora.

É possível concluir-se que não se verifica um impacto significativo da adição de RL+ nesta etapa em termos de processo.

4.4.5 Formação

Os programas de formação foram ajustados e podem ser consultados na Tabela 3.7. Durante a formação das baterias acompanhou-se a tensão e a temperatura das mesmas.

0% RL/RL+

Na Figura 4.27 encontra-se a evolução da temperatura e da tensão de uma bateria de produção normal (0% RL/RL+) ao longo do processo de formação. Estes dados servirão de comparação para as restantes versões. É de referir que o fator de formação utilizado é de 6.8.

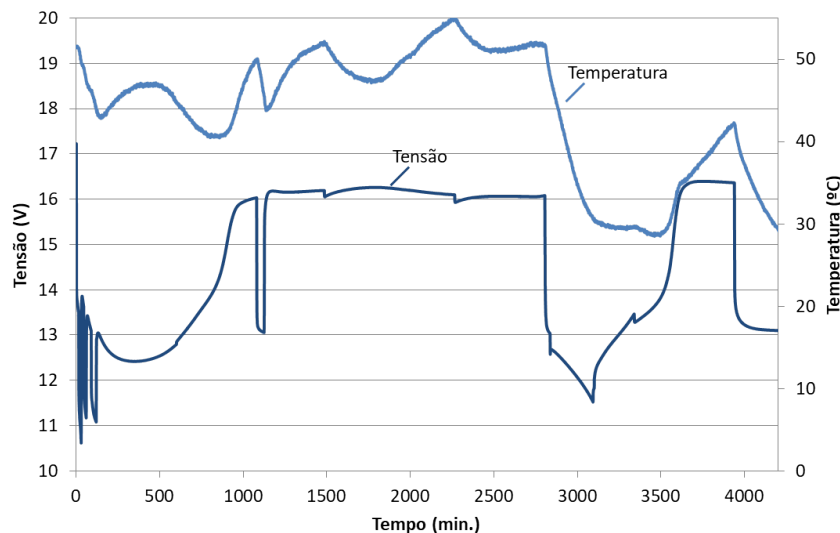


Figura 4.26: Perfil de Formação - Produção Normal (0% RL)

10% RL+

Na Figura 4.27 encontra-se a evolução da temperatura e da tensão ao longo do programa de formação. O programa de formação foi ajustado para um fator de formação de 5.20.

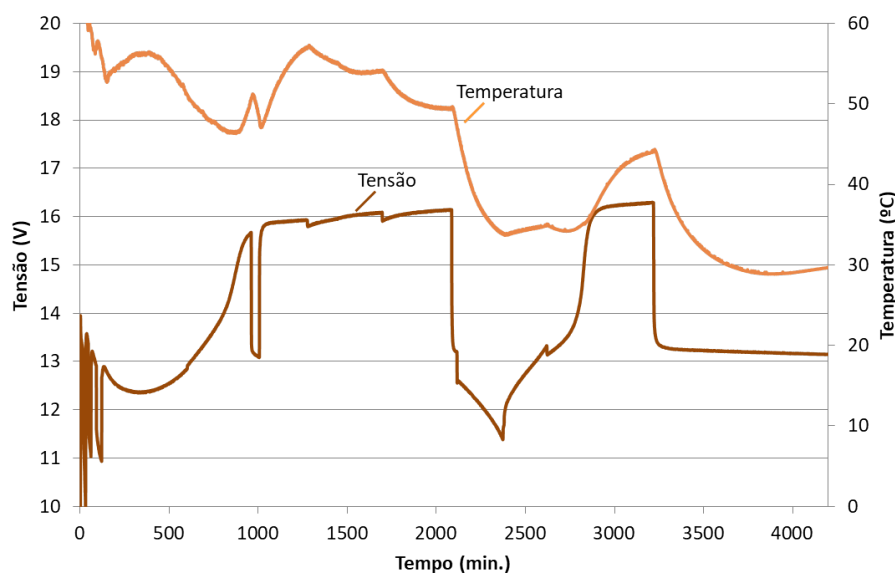


Figura 4.27: Perfil de Formação - 10% RL+

Com base na Figura 4.27 é possível observar-se que a carga fornecida não foi suficiente. Entre os minutos 1 000 e 2 000 verifica-se que, em cada passo de carga, a bateria ainda se encontrava disponível para aceitar uma carga superior pois a tensão ainda se encontrava a aumentar. O mesmo se verifica nos últimos passos de carga.

Após a formação efetuou-se um ensaio elétrico normalmente utilizado para a aprovação de lotes. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Resultados elétricos - 10% RL+

| Bateria | 1 | 2 | 3 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| Resistência Interna (Ω) | 2,68 | 2,65 | 2,66 |
| OCV (V) | 13,09 | 13,05 | 13,09 |
| C5 (%) | 98,6 | 91,3 | 98,8 |

O valor de aceitação do ensaio C5 é de 95% para esta bateria pelo que, com base na Tabela 4.16, observa-se que 2 das 3 baterias testadas passaram no ensaio. A bateria 2 obteve resultados inferiores ao esperado que, com base na Figura 4.27, conclui-se que foi derivado da falta de carga no processo de formação. Perante todas as limitações durante a produção considera-se que estes resultados são extremamente positivos.

Posteriormente, realizou-se um TDA a uma bateria que não sofreu nenhum ensaio elétrico prévio. A bateria analisada apresentou tensão de 13.04V e, na Tabela 4.17, pode-se observar a tensão por elemento.

Tabela 4.17: Tensão por elemento - 10% RL+

| Bateria | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Tensão (V) | 2,161 | 2,170 | 2,173 | 2,158 | 2,168 | 2,175 |
| Densidade do eletrólito (g/cm^3) | - | - | - | 1,310 | - | 1,305 |

Os jogos foram retirados da bateria e inspecionados. Na Figura 4.28 encontram-se as placas positivas do elemento 6. As placas apresentam alguma quantidade de sulfatos de chumbo na parte inferior. A presença deste sulfatos confirmam que a carga fornecida durante o programa de formação não foi suficiente pelo que, as reações de formação nas placas não ocorreram na sua totalidade.

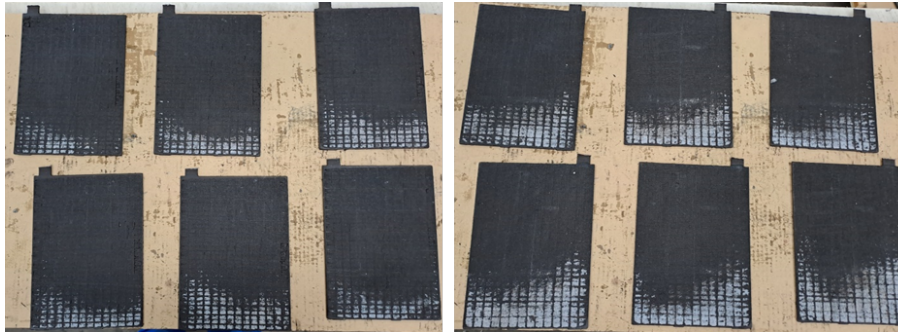


Figura 4.28: Placas Formadas - 10% RL+ - Elemento 6

Realizou-se uma análise à composição das placas formadas, Tabela 4.18.

Tabela 4.18: Composição das placas formadas - 10% RL+

| Placa | PbO_2 (%) | $PbSO_4$ (%) |
|----------|-------------|--------------|
| Positiva | 92,7 | 3,0 |
| Negativa | - | 16,4 |

Os resultados da Tabela 4.18 comprovam a necessidade de ajuste do programa de formação. Os valores de PbO_2 obtidos foram ligeiramente inferiores aos obtidos em produção normal (97.5%). Os sulfatos obtidos são semelhantes à produção.

Posto isto, os resultados são bastante positivos sendo apenas necessária uma pequena otimização.

20% RL+

Na Figura 4.29 encontra-se o perfil de formação para a versão das baterias com 20% RL+ para um fator de formação de 3.9.

De forma mais acentuada do que na versão com 10%RL+ observa-se um défice na quantidade de carga fornecida. Para além de a tensão não chegar a estabilizar durante os passos de carga entre os 1 000 e 1 700 minutos, observa-se que no passo anterior também existe um grande défice de carga.

Um outro critério para a verificação do sucesso da formação é a tensão obtida durante a descarga. Durante o passo de descarga, aos 2 000 minutos, a tensão desceu para os 11 V em comparação com a produção normal que, como pode ser visto na Figura 4.26, decresce para os 11.50V. A análise ao perfil de formação indica então que a bateria ainda se encontrava disponível para receber carga pelo que, esta não se encontra totalmente formada.

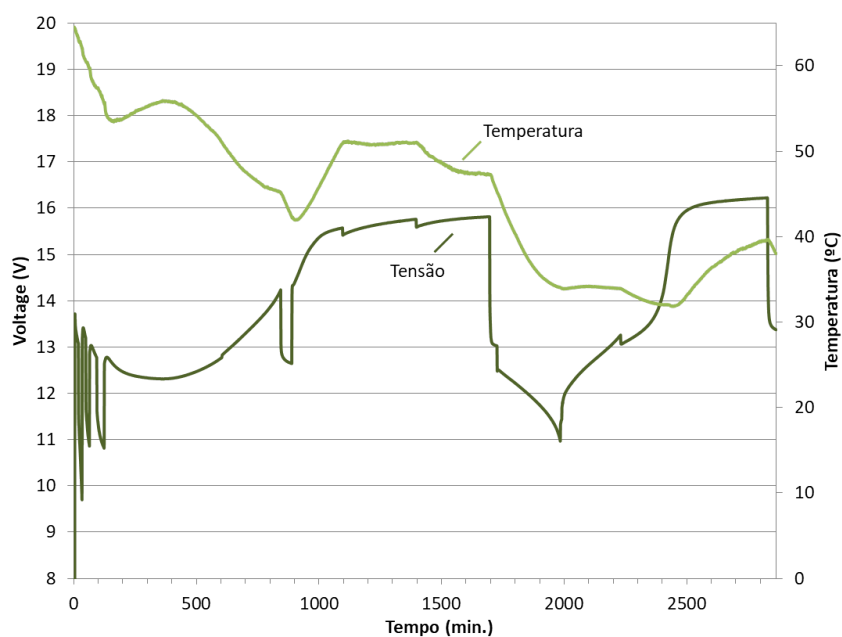


Figura 4.29: Perfil de Formação - 20% RL+

Os resultados dos ensaios elétricos realizados a 3 baterias desta versão podem ser consultados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19: Resultados elétricos - 20% RL+

| Bateria | 1 | 2 | 3 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| Resistência Interna (Ω) | 2,62 | 2,63 | 2,64 |
| OCV (V) | 13,06 | 13,07 | 13,04 |
| C5 (%) | 95,3 | 95,4 | 94,9 |

Das três baterias ensaiadas, 2 passaram no ensaio. Relembrando que o critério de aceitação é aos 95%, verifica-se que as baterias que passaram estão no limiar de aceitação. Ao comparar os perfis de formação de ambas as versões, Figura 4.27 e 4.29, era expectável que a versão com 20% obtivesse resultados piores.

Como na versão anterior, seleccionou-se uma bateria para TDA. A bateria obteve uma tensão de 13.05V. Na Tabela 4.20 encontra-se a tensão de cada elemento.

Tabela 4.20: Tensão por elemento - 20% RL+

| Bateria | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Tensão (V) | 2,189 | 2,140 | 2,174 | 2,179 | 2,171 | 2,172 |
| Densidade do eletrólito (g/cm^3) | - | 1,294 | - | - | 1,299 | - |

Na Figura 4.30 estão as placas do elemento 5 desta bateria. Esta versão apresenta uma maior quantidade de sulfatos que, mais uma vez, indicam que existiu um déficit de carga durante a formação. Ademais, pela disposição dos sulfatos nas placas, é possível verificar-se que existiram problemas de enchimento.

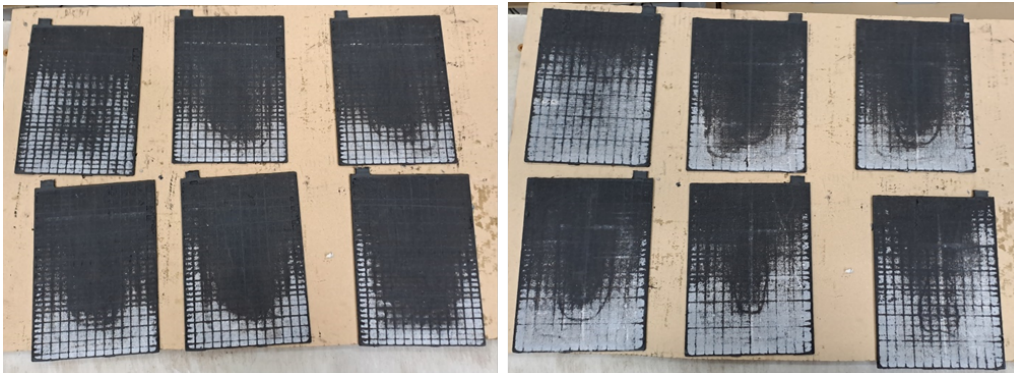


Figura 4.30: Placas Formadas - 20% RL+ - Elemento 5

Os resultados da análise à composição das placas encontram-se na Tabela 4.21

Tabela 4.21: Resultado 20% - Ensaio Industrial

| Placa | PbO_2 (%) | $PbSO_4$ (%) |
|----------|-------------|--------------|
| Positiva | 90,8 | 5,5 |
| Negativa | - | 26,1 |

Tal como esperado a versão com 20% RL+ obteve uma maior quantidade de sulfatos nas placas assim como uma menor quantidade de PbO_2 . Esta versão necessitará de uma maior otimização do programa de formação contudo, considera-se que os resultados foram positivos.

Com base nos perfis de formação e nas placas obtidas conclui-se que a carga fornecida durante o processo de formação não foi suficiente em ambas as versões. Posto isto, o programa de formação precisa de ser otimizado.

4.5 Avaliação da Viabilidade Económica

Nesta secção vai ser explorada a viabilidade económica da implementação do Red Lead na fábrica da Castanheira perante diferentes cenários:

- Cenário 1 - Mantendo a capacidade fabril:
 - 0% RL/RL+ (atual)
 - 10% RL
 - 20% RL
 - 10% RL+
 - 20% RL+
- Cenário 2 - Aumento da capacidade fabril:
 - 0% RL/RL+
 - 10% RL
 - 20% RL
 - 10% RL+
 - 20% RL+

Estimativa de Capital Fixo

Para o Capital Fixo começou-se por determinar todos os equipamentos e/ou instalações necessárias a cada um dos cenários, esta informação pode ser consultada na Tabela 4.22.

Para o Cenário 1, considerou-se necessária a instalação de um silo, incluindo todos os equipamentos que asseguram o transporte do aditivo do *big bag* para o silo e, do silo para a amassadora. Relativamente à situação atual considerou-se um investimento fixo nulo.

No Cenário 2 considerou-se a instalação do silo perante a adição de RL ao processo e, caso contrário, assumiu-se a instalação de 8 mesas de carga, assim como um armazém, de modo a ser possível atingir o aumento de capacidade definido. A determinação deste aumento encontra-se explicada na parte de estimativa de custos de operação.

O valor dos equipamentos foi baseado em precedentes investimentos na fábrica da Castanheira.

Tabela 4.22: Capital Fixo para os diferentes cenários

| Cenário | Custo (em milhares de €) | | | | Total |
|-----------|--------------------------|----------------|---------|-----|-------|
| | Silo | Mesas de Carga | Armazém | | |
| | Atual | - | - | - | - |
| Cenário 1 | 10% RL | 100 | - | - | 100 |
| | 20% RL | 100 | - | - | 100 |
| | 10% RL+ | 100 | - | - | 100 |
| | 20% RL+ | 100 | - | - | 100 |
| Cenário 2 | 0% RL | - | 1 000 | 400 | 1 400 |
| | 10% RL | 100 | - | - | 100 |
| | 20% RL | 100 | - | - | 100 |
| | 10% RL+ | 100 | - | - | 100 |
| | 20% RL+ | 100 | - | - | 100 |

Numa primeira análise, observa-se que para um aumento da capacidade fabril sem a adição de RL/RL+ é necessário um investimento inicial 14 vezes superior.

Estimativa dos Custos de Operação

Para a estimativa dos custos de operação começou-se por calcular a diferença de custo entre a produção da pasta atual e da pasta com RL/RL+. Visto existirem diversas pastas na fábrica da Castanheira, os valores apresentados na Tabela 4.23 representam uma média.

Tabela 4.23: Custo de produção de pasta (€/ton)

| Pasta atual | 10% RL | 20% RL | 10% RL+ | 20% RL+ |
|-------------|--------|--------|---------|---------|
| 1,81 | 1,95 | 2,02 | 1,97 | 2,04 |

O aumento do preço da pasta perante a adição de RL/RL+ deriva apenas do facto do aditivo ter um preço superior ao óxido de chumbo.

De seguida, com base na informação teórica fornecida pela PENOX, calculou-se a diminuição dos fatores de formação e consequentemente, a diminuição da energia necessária para a formação das baterias. O preço da energia utilizado para estes cálculos foi de 0.22€/kwh baseado no *budget* acordado para o FY 2024 para a fábrica da Castanheira.

Tabela 4.24: Custo da eletricidade por bateria (€/bateria)

| Atual | 10% RL/RL+ | 20%RL/RL+ |
|-------|------------|-----------|
| 2,23 | 1,76 | 1,33 |

Com a redução da energia necessária para a formação adaptou-se os programas de formação de cada bateria para atender às novas necessidades. Nesta adaptação, com base na necessidade da fábrica aumentar a sua capacidade de produção no processo de carga, mantiveram-se as correntes já estabelecidas tendo-se alterado apenas o tempo, Tabela 3.7.

Na Tabela 4.25 encontra-se apresentado o possível aumento de capacidade derivado da redução do tempo de formação das baterias.

Tabela 4.25: Impacto da adição de RL/RL+ no processo de formação

| | 10% RL/RL+ | 20% RL/RL+ |
|--|------------|------------|
| Média de redução dos tempos de carga (%) | 16% | 29% |
| Aumento da capacidade (baterias/ano) | 244 200 | 521 700 |

O possível aumento da capacidade de produção para ambas as quantidades estudadas é significativo. Ao adicionar 10% RL/RL+ a capacidade fabril seria capaz de aumentar de 1 282 000 para 1 526 000 baterias anuais, representando um aumento de 19%. Perante a adição de 20% de RL/RL+ a capacidade fabril tem a possibilidade de aumentar para 1 804 000 baterias anuais, que se traduz num aumento de 40%. Contudo, e como pode ser verificado na Figura 4.31, apesar de o processo de carga ser o *bottleneck* da fábrica, esta etapa não é a única a apresentar uma limitação para o aumento de capacidade fabril.

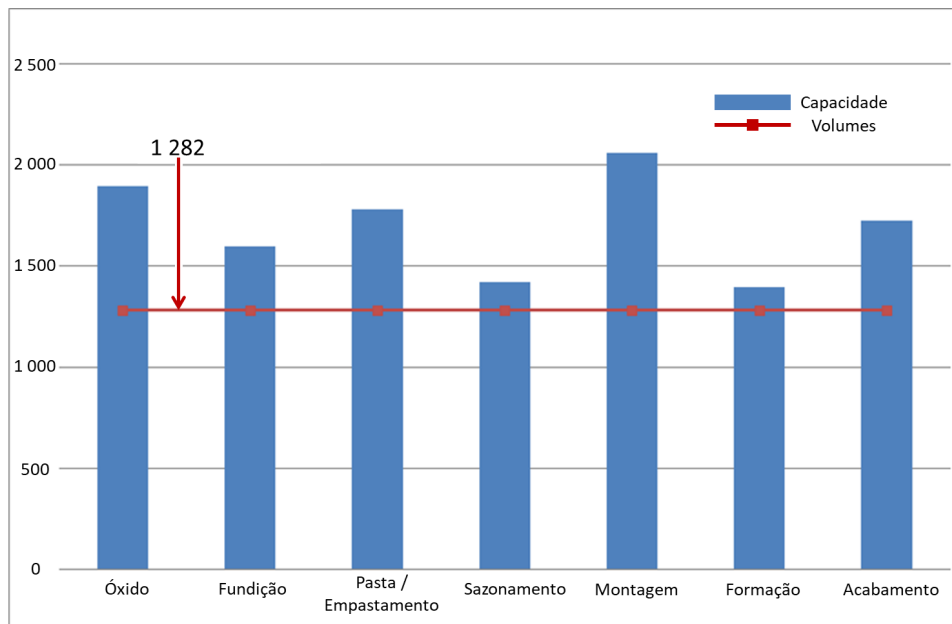


Figura 4.31: Capacidade de produção da CH - FY2024

Com base na Figura 4.31, a etapa de sazonalidade encontra-se também bastante limitada porém, neste gráfico não se encontram refletidas as aquisições de novas câmaras de sazonalidade. Estas câmaras têm como previsão serem instaladas no final do FY2024 e vão resultar num aumento significativo da capacidade de produção nesta secção.

Por outro lado, apesar da etapa de produção de óxido de chumbo possuir grande capacidade de produção, 2 dos 4 moinhos em atual funcionamento são muito antigos. Estes 2 moinhos representam cerca de 30% da produção de óxido de chumbo pelo que, a sua paragem reduz consideravelmente esta capacidade de produção. A substituição de parte do óxido de chumbo por RL na PAM irá diminuir a pressão sobre estes moinhos evitando, possivelmente, a necessidade de aquisição de um novo moinho.

Porém existem etapas, como a fundição, na qual o RL não possui impacto pelo que não será possível aumentar a capacidade de produção sem custos adicionais. Como se observa na Tabela 4.25, a adição de 20% de RL pode aumentar a produção em 520 000 baterias, valor não suportável por todas as etapas de produção.

Neste seguimento, e pelo facto da vertente em que é adicionado 10% RL/RL+ se encontrar limitada a um aumento de 244 mil baterias por ano, considerou-se para o Cenário 2 um aumento da capacidade fabril de 244 mil baterias.

Receitas

Para as receitas anuais, Figura 4.26, considerou-se o preço médio de venda de uma bateria da Exide e, multiplicou-se este valor pela quantidade de baterias produzidas consoante cada cenário.

Tabela 4.26: Receitas anuais (em milhares de €)

| Cenário 1 | Cenário 2 |
|-----------|-----------|
| 163 015 | 194 026 |

CashFlow

Na Tabela 4.27, encontra-se apresentado o fluxo financeiro acumulado para as diferentes vertentes do Cenário 1. Ao analisar este cenário observa-se que, apesar de todas as variações apresentarem *payback* em menos de 1 ano, não são observadas vantagens significativas perante a adição de RL/RL+. Inclusive, a adição de 10% de RL é a única vertente que possui lucros superiores à situação atual.

Com base na análise realizada verifica-se que, a não existir aumento de produção, a implementação do aditivo nas baterias fabricadas na fábrica da CH não é rentável. Mesmo perante a adição de 10% de RL o lucro obtido é <1% superior ao da situação atual.

Na Tabela 4.28 encontram-se apresentados os fluxos financeiros para o Cenário 2 no qual, se está a considerar um aumento de produção anual de 250 000 baterias. Para todas as vertentes deste cenário, verifica-se um *payback* em menos de 1 ano.

4.5. AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE ECONÓMICA

Tabela 4.27: Fluxo Financeiro - Cenário 1

| Ano | Valor Acumulado (em milhares de €) | | | | |
|-----|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | 0%RL | 10% RL | 20% RL | 10% RL+ | 20% RL+ |
| 0 | 0 | - 100 | - 100 | - 100 | - 100 |
| 1 | 26 955 | 26 871 | 26 778 | 26 751 | 26 543 |
| 2 | 53 910 | 53 841 | 53 655 | 53 602 | 53 186 |
| 3 | 80 865 | 80 812 | 80 533 | 80 453 | 79 830 |
| 4 | 107 821 | 107 783 | 107 411 | 107 304 | 106 473 |
| 5 | 134 776 | 134 753 | 134 288 | 134 155 | 133 116 |
| 6 | 161 731 | 161 724 | 161 166 | 161 006 | 159 759 |
| 7 | 188 686 | 188 695 | 188 044 | 187 857 | 186 403 |
| 8 | 215 641 | 215 665 | 214 922 | 214 708 | 213 046 |
| 9 | 242 596 | 242 636 | 241 799 | 241 559 | 239 689 |
| 10 | 269 552 | 269 607 | 268 677 | 268 410 | 266 332 |

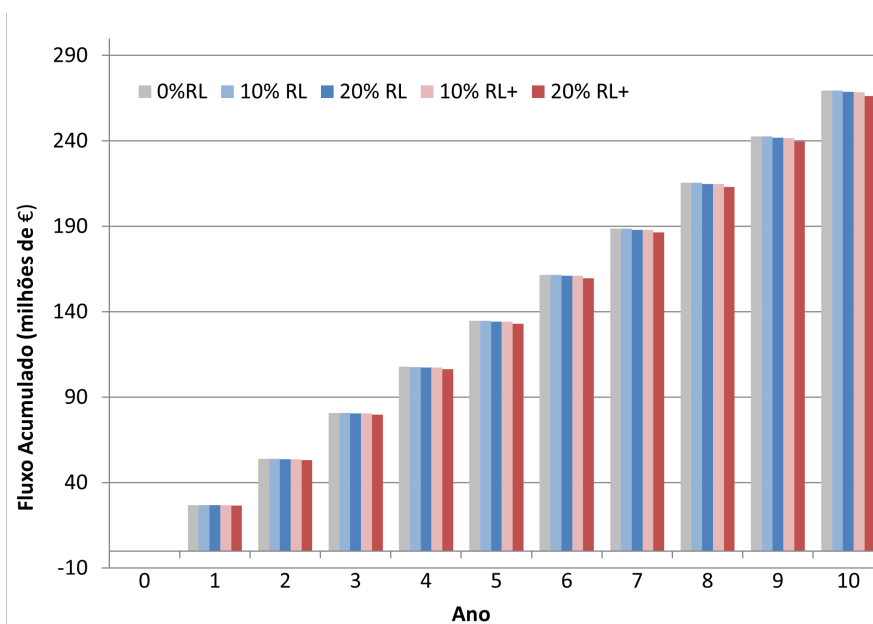


Figura 4.32: Fluxo Acumulado - Cenário 1

Tabela 4.28: Fluxo Financeiro - Cenário 2

| Ano | Valor Acumulado (em milhares de €) | | | | |
|-----|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | 0% RL | 10% RL | 20% RL | 10% RL+ | 20% RL+ |
| 0 | - 1 400 | - 100 | - 100 | - 100 | - 100 |
| 1 | 30 683 | 32 002 | 31 891 | 31 859 | 31 6111 |
| 2 | 62 766 | 64 103 | 63 881 | 63 818 | 63 323 |
| 3 | 94 849 | 96 205 | 95 872 | 95 777 | 95 035 |
| 4 | 126 932 | 128 306 | 127 863 | 127 736 | 126 747 |
| 5 | 159 015 | 160 408 | 159 845 | 159 695 | 158 459 |
| 6 | 191 098 | 192 510 | 191 845 | 191 655 | 190 171 |
| 7 | 223 182 | 224 611 | 223 836 | 223 614 | 221 882 |
| 8 | 255 264 | 256 713 | 255 836 | 255 573 | 253 594 |
| 9 | 287 348 | 288 814 | 287 818 | 287 532 | 285 306 |
| 10 | 319 431 | 320 916 | 319 809 | 319 491 | 317 018 |

CAPÍTULO 4. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

Ao comparar os lucros acumulados ao fim de 10 anos, verifica-se que a implementação do aditivo RL resulta em lucros superiores em comparação à instalação de mais mesas de carga. A adição de RL em 10% apresenta um lucro de mais 1 485 000€ ao fim de 10 anos, e, a adição de 20% de mais 378 000€.

Por outro lado, com a adição de RL+ o mesmo não se verifica. A adição de 10% resulta em lucros similares à situação atual e, a adição de 20% em menos 2 413 000€, ao fim de 10 anos.

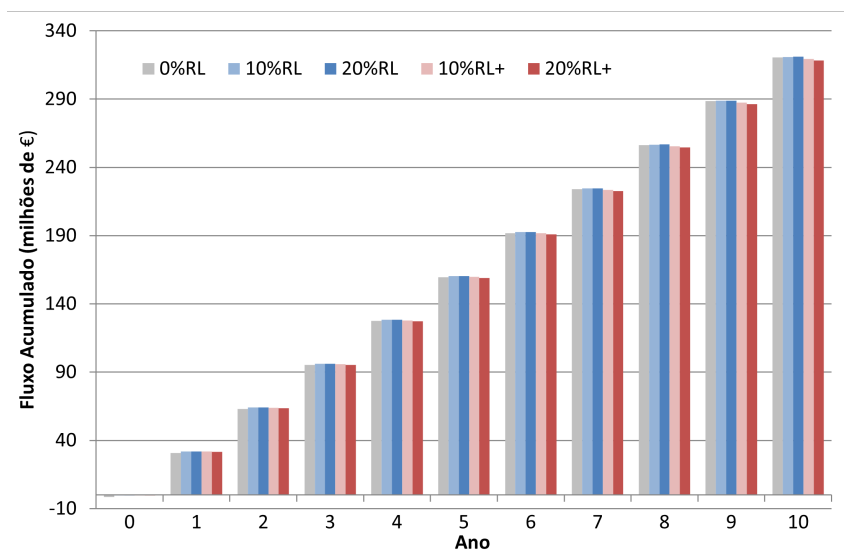


Figura 4.33: Fluxo Acumulado - Cenário 2

Por fim, por sugestão da PENOX, estudou-se uma nova vertente capaz de reduzir o custo do RL/RL+. Foi sugerido que a Exide adquirisse e expedisse o chumbo para as instalações da PENOX pelo que, ao valor do chumbo só acresceria o valor de transformação em RL/RL+. Visto que a Exide possui um centro de distribuição em Büdingen, Alemanha, a 220 km das instalações da PENOX esta hipótese é promissora. Realizou-se a mesma avaliação económica para os cenários já apresentados.

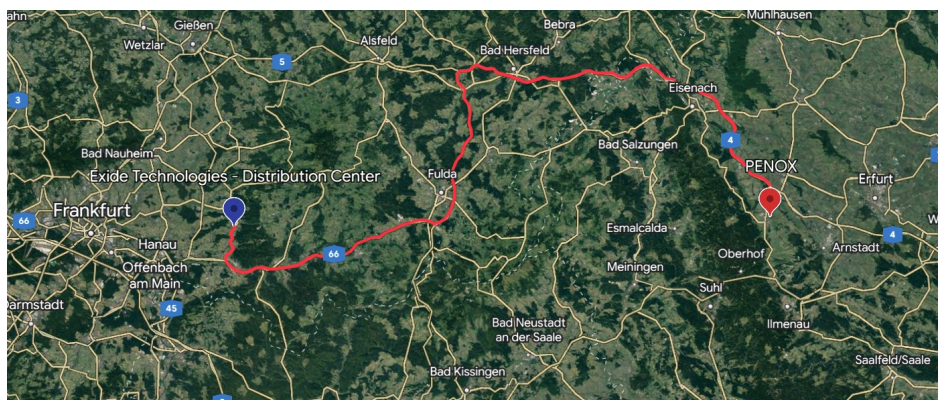


Figura 4.34: Rota entre a Exide e a PENOX

Com este acordo é possível a redução do preço do RL em 12% e, do RL+ em 11,60%. Posto isto, repetiu-se a análise de viabilidade económica.

O único custo a sofrer impacto com esta alteração foi o custo de produção de pasta pelo que este foi recalculado.

Tabela 4.29: Custo de produção de pasta com acordo (€/ton)

| Pasta atual | 10% RL | 20% RL | 10% RL+ | 20% RL+ |
|-------------|--------|--------|---------|---------|
| 1,81 | 1,93 | 1,96 | 1,93 | 1,98 |

Na Tabela 4.30 encontra-se o fluxo financeiro relativo ao Cenário 1.

Observa-se de imediato uma vantagem significativa do possível acordo entre a PENOX e a Exide. Ao contrário do observado na Figura 4.32, todas as hipóteses de adição de RL/RL+ ao processo apresentam lucros superiores ao da situação atual.

Tabela 4.30: Fluxo Financeiro - Cenário 1 com acordo

| Ano | Valor acumulado (em milhares de €) | | | | |
|-----|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | 0% RL | 10% RL | 20% RL | 10% RL+ | 20% RL+ |
| 0 | - | - 100 | - 100 | - 100 | - 100 |
| 1 | 26 955 | 27 168 | 27 374 | 27 052 | 27 146 |
| 2 | 53 910 | 54 436 | 54 848 | 54 203 | 54 392 |
| 3 | 80 865 | 81 704 | 82 322 | 81 355 | 81 638 |
| 4 | 107 821 | 108 972 | 109 796 | 108 506 | 108 884 |
| 5 | 134 776 | 136 240 | 137 270 | 135 658 | 136 130 |
| 6 | 161 731 | 163 508 | 164 744 | 162 809 | 163 375 |
| 7 | 188 686 | 190 776 | 192 218 | 189 961 | 190 621 |
| 8 | 215 641 | 218 044 | 219 692 | 217 113 | 217 867 |
| 9 | 242 596 | 245 313 | 247 166 | 244 264 | 245 113 |
| 10 | 269 552 | 272 581 | 274 640 | 271 416 | 272 359 |

Verifica-se, ao fim de 10 anos, um lucro, no mínimo, 1 800 000€ superior perante a adição de RL/RL+.

Perante esta estimativa, a implementação de 20% de RL na PAM é a mais vantajosa sendo possível obter um lucro de mais 5 000 000€ em comparação à situação atual.

Perante o aumento da capacidade fabril, continua-se a verificar os benefícios financeiros com a implementação deste aditivo.

A adição de RL/RL+ permite aumentar o lucro entre 3 638 000€ e os 7 476 000€ em 10 anos. A vertente que apresenta um maior lucro é a adição de 20% de RL.

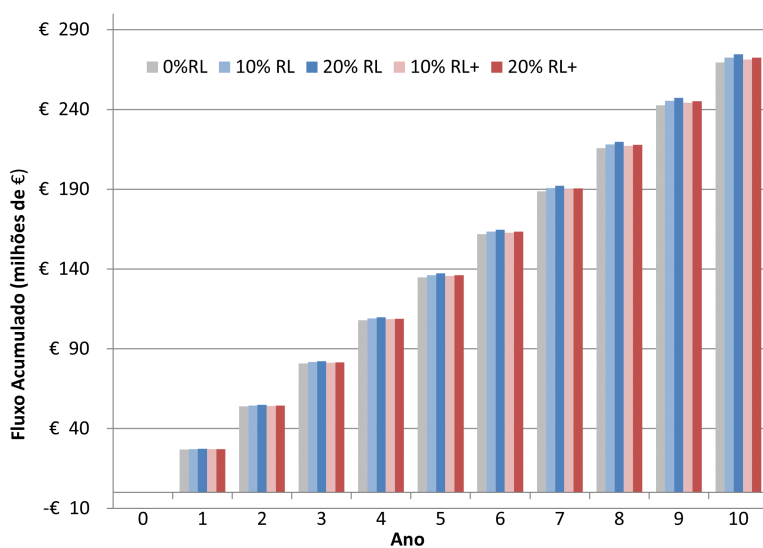


Figura 4.35: Fluxo Acumulado - Cenário 1

Tabela 4.31: Fluxo Financeiro - Cenário 2

| Ano | Valor acumulado (em milhares de €) | | | | |
|-----|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | 0% RL | 10% RL | 20% RL | 10% RL+ | 20% RL+ |
| 0 | - 1 400 | - 100 | - 100 | - 100 | - 100 |
| 1 | 30 683 | 32 356 | 32 601 | 32 217 | 32 329 |
| 2 | 62 766 | 64 811 | 65 301 | 64 534 | 64 758 |
| 3 | 94 849 | 97 267 | 98 002 | 96 851 | 97 187 |
| 4 | 126 932 | 129 722 | 130 703 | 129 168 | 129 616 |
| 5 | 159 015 | 162 178 | 163 403 | 161 485 | 162 046 |
| 6 | 191 098 | 194 633 | 196 104 | 193 801 | 194 475 |
| 7 | 223 182 | 227 089 | 228 804 | 226 118 | 226 904 |
| 8 | 255 265 | 259 544 | 261 505 | 258 435 | 259 333 |
| 9 | 287 348 | 292 000 | 294 206 | 290 752 | 291 763 |
| 10 | 319 431 | 324 455 | 326 907 | 323 069 | 324 192 |

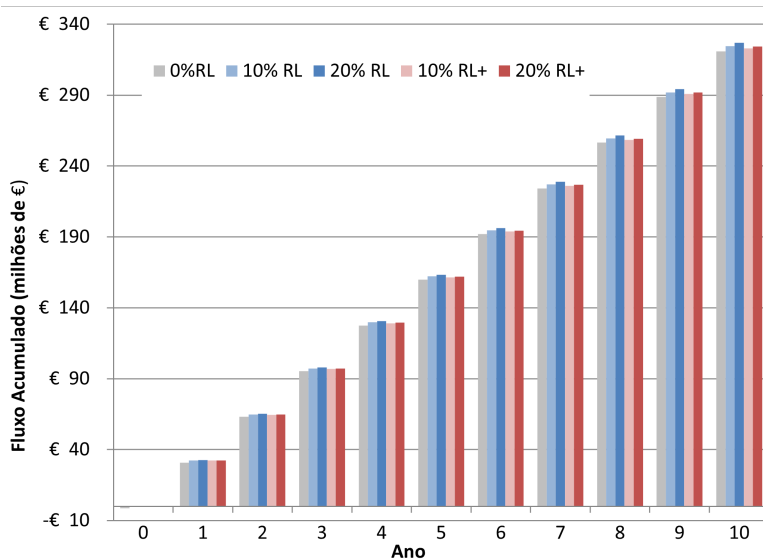


Figura 4.36: Fluxo Acumulado - Cenário 2

Perante o estudo de viabilidade económica dos produtos RL e RL+, conclui-se que a adição dos mesmos é vantajosa, principalmente, perante o possível acordo entre a PENOX e a Exide.

É ainda possível de concluir que a adição de RL traz um maior benefício financeiro do que o RL+ porém, é preciso ter em consideração que o RL não oferece os benefícios de aumento de ciclos das baterias.

Por fim, entre as percentagens de aditivo considerados, a implementação de 20% de RL na PAM é a mais benéfica.

4.6 Estudo das emissões de Dióxido de Carbono

Face ao objetivo da União Europeia de atingir a neutralidade carbónica até 2050, considerou-se relevante estudar o impacto da implementação do RL nas emissões de CO_2 .

Realizou-se esta estimativa para os cenários estudados na avaliação da viabilidade económica.

Tabela 4.32: Estudo das emissões de CO_2

| | | Cenário 1 | | | Cenário 2 | | |
|-----------------------|--------------------|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| | | 0% RL | 10% RL | 20% RL | 0% RL | 10% RL | 20% RL |
| Produção RL | RL (ton) | - | 874 | 1 748 | - | 1 040 | 2 089 |
| | CO_2 (ton) | - | 44 | 87 | - | 52 | 104 |
| Formação das baterias | Eletricidade (GWh) | 13 | 10 | 8 | 15 | 12 | 9 |
| | CO_2 (kton) | 2 935 | 2 249 | 1 697 | 3 412 | 2 676 | 2 027 |
| Total | CO_2 (kton) | 2 935 | 2 249 | 1 697 | 3 412 | 2 677 | 2 027 |
| | Redução (%) | - | 23% | 42% | - | 22% | 41% |

É possível observar-se que, as emissões resultantes da produção de RL/RL+ não possuem um impacto significativo nas emissões totais. Por outro lado, a redução de eletricidade tem um impacto considerável neste assunto.

Visto que a possibilidade de redução de eletricidade durante a formação aumenta com o aumento de RL na PAM, é coerente observar-se a redução de emissões de CO_2 . Um aumento de 10 para 20% de RL permite reduzir praticamente em metade as emissões.

Apesar de não se estar a considerar as restantes etapas do processo e daí não ser possível quantificar o impacto direto do RL é possível concluir-se que, a adição de RL tem um impacto positivo na redução de emissões de CO_2 .

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O mercado das baterias chumbo-acido encontra-se em crescimento com uma taxa de crescimento anual composta de 5.2% pelo que, é expectável que este aumente de 45.84 mil milhões de dólares (2022) para 65.18 mil milhões de dólares em 2030 [72]. Por outro lado, este setor requer grandes quantidades de energia durante a etapa de formação das baterias, fator limitante devido ao aumento do custo energético que atingiu níveis recorde em 2022 [73]. Existe ainda uma procura, por parte do consumidor, pelo aumento do número de ciclos das baterias.

Posto isto, o presente trabalho visou em estudar a implementação do aditivo Red Lead (RL) e Red Lead+ (RL+) na pasta positiva que permitem reduzir o tempo e energia durante etapa de formação das baterias e, por consequência, aumentar a capacidade de produção. Ademais, o estudo teve ainda como objetivo estudar o aumento dos ciclos perante a adição de RL+.

Para tal, começou-se por realizar ensaios laboratoriais. Produziram-se placas com 10 e 15% de RL+ nas quais se obteve uma conversão em cristais 4BS de 92.70% e 93.40%, respetivamente. As placas com 15%RL+ obtiveram cristais de menor tamanho assim como um estrutura cristalina mais homogénea. A adição de RL+ permitiu ainda o aumento da porosidade da pasta sazoadada de 47% (0%RL+) para 52% (10 e 15% RL+). Com as placas foram construídos protótipos para verificar o impacto no fator de formação tendo-se obtido uma redução do fator de formação de 4.0 (0%RL+) para 3.1 (10%RL+) e para 2.8 (15%RL+). Após os resultados positivos dos ensaios laboratoriais prosseguiu-se para os ensaios industriais.

Nos ensaios industriais produziram-se pastas com 10 e 20% de RL+. As câmaras de sazoadamento utilizadas na produção tinham limitações a termos de temperatura e humidade contudo obteve-se uma conversão em 4BS de 56.8% (10%RL+) e de 74.4% (20%RL+). Ademais, verificou-se uma redução do programa de sazoadamento de 49 horas (produção normal) para 29 horas (produção com RL). Apesar das limitações, e de ser necessário otimizar o programa de sazoadamento, os resultados foram promissores. Empastaram-se cerca de 2 500 placas por versão e montaram-se as baterias. Com a redução do do fator de formação de 6.8 (0%RL+) para 5.2 (10%RL+) e para 3.9 (20%RL+) adaptou-se o programa

de formação tendo-se reduzido o tempo de formação em 18% e 28% respetivamente. Com a redução de carga, o enchimento foi também adaptado tendo-se introduzido menos 500g de eletrólito na versão com 10%RL+ e menos 800g na versão com 20% RL+. Os perfis de formação obtidos e a presença de sulfatos nas placas demonstraram que a redução foi excessiva e que as baterias necessitam de mais carga durante a formação. As placas positivas formadas apresentaram 92.7% de PbO_2 e 3.0% de $PbSO_4$. Os resultados da versão com 20% RL+ foram ligeiramente piores tendo-se obtido 90.8% de PbO_2 e 5.5% de $PbSO_4$. Os ensaios elétricos, C5, também comprovaram a falta de carga sendo que apenas 2 das 3 baterias por versão passaram com sucesso no ensaio. As baterias com 10% RL+ e 20%RL+ obtiveram uma média de 98.7% e 95.4% respetivamente, para um critério de aceitação de >95%.

Por fim, realizou-se uma análise da viabilidade económica da implementação de ambos os aditivos. Estudou-se dois cenários: com e sem aumento da capacidade fabril. O aumento da capacidade fabril foi calculado a partir dos valores teóricos de redução do tempo de formação com a adição de 10 e 20% de RL/RL+ na pasta positiva, considerou-se um aumento de 244 mil baterias por ano. Verificou-se que a implementação destes aditivos oferece mais benefícios, em termos financeiros, perante o aumento da capacidade fabril. Concluiu-se que a adição de RL permite obter mais lucros contudo, e ao contrário do RL+, este não fornece benefícios de aumento de ciclos. Perante todos os cenários e variações estudadas, conclui-se que a adição de 20% RL é a versão que apresenta mais vantagens a nível financeiro. A implementação de RL/RL+ permite ainda reduzir as emissões de dióxido de carbono entre 258 e 1 238 mil toneladas consoante o cenário.

Com base em todos os ensaios realizados conclui-se que a implementação de RL e/ou RL+ traz benefícios significativos na redução da energia e tempo necessários para o processo de formação. Estes benefícios permitem um aumento da capacidade fabril com um baixo investimento inicial. Contudo, a sua implementação precisa de ser otimizada pelo que, como trabalho futuro, sugere-se os seguintes pontos:

- Estudo do impacto do RL+ nos ciclos: até ao momento de conclusão deste estudo, não foi possível obter dados sobre o impacto do RL+ nos ciclos das baterias pelo que, se sugere este estudo nas baterias da gama *Marathon* como trabalho futuro;
- Otimização da produção com RL+:
 - Programa de sazonalidade: baseado nos resultados de conversão de sulfatos em 4BS sugere-se a otimização do programa de sazonalidade;
 - Programa de formação: sugere-se também a otimização do programa de formação visto que, pelos resultados obtidos, o programa utilizado nestes ensaios não forneceu carga suficiente para formar as baterias na sua totalidade.
- Realizar ensaios com RL: apesar do impacto no processo de formação ser o mesmo perante a adição de RL e RL+, sugere-se realizar ensaios com RL para estudar o seu impacto no sazonalidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] João M. Lourenço. *The NOVAthesis L^AT_EX Template User's Manual*. NOVA University Lisbon. 2021. URL: <https://github.com/joaomlourenco/novathesis/raw/main/template.pdf> (ver p. i).
- [2] J.P McKinley, M.K Dlaska e R Batson. «Red lead: understanding red lead in lead-acid batteries». Em: *Journal of Power Sources* 107 (2002-04), pp. 180–186. DOI: [10.1016/S0378-7753\(01\)01003-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)01003-5). (Acedido em 2023-03-02) (ver pp. 1, 16, 18–21).
- [3] J Wang, S Zhong, H.K Liu e S.X Dou. «Beneficial effects of red lead on non-cured plates for lead-acid batteries». Em: *Journal of Power Sources* 113 (2003-01), pp. 371–375. DOI: [10.1016/S0378-7753\(02\)00550-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00550-5). (Acedido em 2023-03-01) (ver p. 1).
- [4] *History | Exide*. www.exidegroup.com. URL: <https://www.exidegroup.com/en/en/history> (acedido em 2023-08-07) (ver p. 2).
- [5] Eurotransporte. *Exide Technologies: A acumular energia há quase 100 anos*. Eurotransporte, 2017-10. URL: <https://www.eurotransporte.pt/entrevista/15/25/exide-technologies-a-acumular-energia-ha-quase-100-anos/> (acedido em 2023-08-07) (ver p. 2).
- [6] D Pavlov. *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*. Elsevier, 2011-05 (ver pp. 3, 4, 8–11, 15–17, 19, 52).
- [7] *Can the Lead-acid Battery Compete in Modern Times?* Battery University, 2016-07. URL: <https://batteryuniversity.com/article/can-the-lead-acid-battery-compete-in-modern-times> (acedido em 2023-02-28) (ver p. 3).
- [8] S. O'Dea. *Global battery market size by technology*. Ed. por Statista. Statista, 2023-01. URL: <https://www.statista.com/statistics/1339880/global-battery-market-size-by-> (acedido em 2023-03-29) (ver p. 3).
- [9] Ashleigh Townsend, Immanuel N. Jiy, Christiaan Martinson, Dmitri Bessarabov e Rupert Gouws. *A comprehensive review of energy sources for unmanned aerial vehicles, their shortfalls and opportunities for improvements*. *Heliyon*, 6(11), e05285 | [10.1016/j.heliyon.2020.e05285](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05285). 2020-02. URL: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05285> (acedido em 2023-03-15) (ver p. 3).

- [10] James Morton Turner. *Recycling Lead-Acid Batteries Is Easy. Why Is Recycling Lithium-Ion Batteries Hard?* URL: <https://cleantechnica.com/2022/07/24/recycling-lead-acid-batteries-is-easy-why-is-recycling-lithium-ion-batteries-hard/> (acedido em 2023-09-26) (ver p. 3).
- [11] Dietrich Berndt. «Batteries, 3. Secondary Batteries». Em: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2014-09), pp. 1–68. DOI: [10.1002/14356007.o03_o12](https://doi.org/10.1002/14356007.o03_o12) (ver pp. 4, 5).
- [12] Exide Technologies. *Handbook for Stationary Lead-Acid Batteries*. Third. Vol. Part 1: Basics, Design, Operation Modes and Applications. 2008-12 (ver pp. 5–8).
- [13] David Linden e Thomas B Reddy. *Handbook of batteries*. Third. McGraw-Hill, 2002 (ver pp. 5, 8, 9, 15).
- [14] Trojan. *Effects of Impurities on Lead-Acid Batteries*. URL: https://mdplglobal.com/wp-content/uploads/2018/12/WP_EffectOfImpurities_0612.pdf (acedido em 2023-09-26) (ver p. 5).
- [15] Grand View Research. *Lead Acid Battery Market Size, Share | Industry Trend Report 2027*. www.grandviewresearch.com, 2019. URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lead-acid-battery-market> (acedido em 2023-03-15) (ver p. 6).
- [16] Kevin Clemens. *9 Industrial and Automotive Applications That Still Rely on Lead-Acid Batteries*. batterytechonline.com, 2021-12. URL: <https://www.batterytechonline.com/applications/9-industrial-and-automotive-applications-still-rely-lead-acid-batteries/gallery?slide=1> (acedido em 2023-03-15) (ver p. 6).
- [17] PowerSafe. *Flooded Cell - Catalyst Vent*. 2019-06. (Acedido em 2023-03-15) (ver p. 8).
- [18] *Formation Batteries pour Orange*. GNB Industrial Power Europe, 2017-01 (ver p. 8).
- [19] *Gel Lead Acid Battery*. Battery University, 2021-10. URL: <https://batteryuniversity.com/article/bu-201b-gel-lead-acid-battery> (acedido em 2023-09-26) (ver p. 9).
- [20] *10 Differences between GEL and AGM batteries*. Brava Battery. URL: <https://www.bravabatteries.com/gel-vs-agm-batteries/> (acedido em 2023-09-26) (ver p. 8).
- [21] J.E. Dix. «A comparison of barton-pot and ball-mill processes for making leady oxide». Em: *Journal of Power Sources* 19 (1987-02), pp. 157–161. DOI: [10.1016/0378-7753\(87\)80024-1](https://doi.org/10.1016/0378-7753(87)80024-1). (Acedido em 2023-05-17) (ver pp. 15, 16).
- [22] D.P. Boden. «Improved oxides for production of lead/acid battery plates». Em: *Journal of Power Sources* 73 (1998-05), pp. 56–59. DOI: [10.1016/s0378-7753\(98\)00021-4](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(98)00021-4). (Acedido em 2023-03-06) (ver pp. 15, 16, 19).

- [23] M.G. Mayer e D.A.J. Rand. «Leady oxide for lead/acid battery positive plates: scope for improvement?» Em: *Journal of Power Sources* 59 (1996-03), pp. 17–24. DOI: [10.1016/0378-7753\(96\)02296-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(96)02296-3). (Acedido em 2023-05-10) (ver pp. 15, 16).
- [24] W.F. Gillian, A.M. Hardman, R. Kiessling, D.W.H. Lambert, J.E. Manders e D.A.J. Rand. «Technical and research aspects of lead/acid battery production». Em: *Journal of Power Sources* 28 (1989-11), pp. 217–235. DOI: [10.1016/0378-7753\(89\)80096-5](https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)80096-5). (Acedido em 2023-05-17) (ver pp. 15, 16).
- [25] Richard Davies. «The Effect Of Lead Oxide Powder On Battery Paste Composition». Tese de doutoramento. 1995-06, p. 315. URL: https://pure.southwales.ac.uk/ws/portalfiles/portal/2670131/R._W._Davies_1995_2064719.pdf (acedido em 2023-05-17) (ver p. 16).
- [26] E. E. Ferg, T. Phangalala e T. van Dyl. «A new look at determining acid absorption of lead oxide used in the manufacturing of Pb-acid batteries». Em: *Journal of Applied Electrochemistry* 40 (2009-09), pp. 383–391. DOI: [10.1007/s10800-009-0007-z](https://doi.org/10.1007/s10800-009-0007-z). (Acedido em 2022-06-23) (ver pp. 16, 40).
- [27] Ian Klein, Micha Kirchgessner, Rainer Bussar e Penox GmbH. *Coated powdered lead oxide, a process for its production and uses*. 2020-06. URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/74/ab/19/0ba1a02af16b62/DE102019135155A1.pdf> (acedido em 2023-03-20) (ver p. 16).
- [28] Rainer Buřar, Ian Klein, Micha Kirchgessner, Hamid Ramianpour e PENOX GmbH. *Red Lead Plus (RL+)*. 2022. URL: https://www.elbcexpo.org/wp-content/uploads/2022/04/13.50-Ian-Klein-and-Hamid-Ramianpour-PENOX-2022-08-25_18th-ELBC-2022_-Presentation-RL_final-DD.pdf (acedido em 2023-03-17) (ver pp. 16, 18).
- [29] Kazuyoshi Yonezu, Kosai Hiroshi, Ichiro Sano e Toshiaki Kimura. *United States Patent (19) METHOD FOR MAKINGELECTRODE PLATE FOR LEAD STORAGE BATTERIES* 75. 1989. (Acedido em 2023-03-03) (ver pp. 17, 21).
- [30] PENOX GmbH. *Technical Instruction for the Use of RL+*. 2023-01. (Acedido em 2023-03-08) (ver p. 17).
- [31] Portal da Química Chemistry Online Education. *Calculadora Massa Molar*. URL: <https://pt.webqc.org/> (acedido em 2023-09-04) (ver p. 17).
- [32] Reiner Kiessling. *Lead Acid Battery Formation Techniques*. (Acedido em 2023-03-06) (ver p. 17).
- [33] Fisher Scientific. URL: <https://www.fishersci.fi/en/home.html> (acedido em 2023-09-04) (ver p. 17).
- [34] George E. Mayer. *Paste Curing Additive*. 2006-05. URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/a9/9f/0c/b1b382bb5c79dc/US20060093912A1.pdf> (acedido em 2023-04-18) (ver pp. 17, 18).

- [35] Exide Technologies. *Materias Activas de Plomo y Ácido Sulfúrico*. 2014-04 (ver pp. 17, 18).
- [36] J. K. Vilhunen e J. Tummavuori. «Processes during preparation of lead/acid battery positive plates from tetrabasic lead sulfate (4BS) pastes». Em: *Journal of Power Sources* 46 (1993-10), 269–283. DOI: [10.1016/0378-7753\(93\)90025-V](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)90025-V). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037877539390025V> (acedido em 2023-04-18) (ver p. 18).
- [37] R. W. *Secondary batteries - lead-acid systems | curing and formation*. *Encyclopedia of electrochemical power sources*. 2009. URL: [10.1016/B978-044452745-5.00128-3](https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00128-3) (acedido em 2023-04-18) (ver p. 18).
- [38] Lina Qiu, Zhipeng Liu, Weiwei Zhang, Aijun Gong e Yang Liu. «An Optimized Preparation Procedure of Tetrabasic Lead Sulfate for Lead-Acid Batteries». Em: *Journal of The Electrochemical Society* (2021-09). DOI: [10.1149/1945-7111/ac239e](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac239e). (Acedido em 2023-08-07) (ver p. 18).
- [39] Myonghak Kim, Mungi Kim, Cholnam Ri, Songchol Jong, Ilman Pak, Ganghyok Kim e Mun Ri. «Study on synthesis and application of tetrabasic lead sulfate as the positive active material additive for lead-acid batteries». Em: *Royal Society Open Science* 6 (2019-07), p. 190882. DOI: [10.1098/rsos.190882](https://doi.org/10.1098/rsos.190882). URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsos.190882> (acedido em 2023-04-18) (ver p. 18).
- [40] *Red Lead for Lead Acid Batteries, Effects of different Product Characteristics*. LABAT'2021. PENOX GmbH, 2021-06 (ver pp. 18, 62).
- [41] Daniel Esken, Michael Glagla, Rainer Bussar, Micha Kirchgessner e Ian Klein. *Core-shell particles based on red lead for lead-acid batteries*. 2022-09 (ver p. 19).
- [42] E.L Lawrence, R.J Ball, R Evans e R Stevens. «Effect of soaking time on the positive active material and performance of the valve regulated lead/acid battery». Em: *Journal of Power Sources* 110 (2002-04), pp. 125–132. DOI: [10.1016/S0378-7753\(02\)00230-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00230-6). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775302002306> (acedido em 2023-03-23) (ver p. 19).
- [43] M. Dimitrov, D. Pavlov, T. Rogachev, M. Matrakova e L. Bogdanova. «Processes taking place in the paste of lead-acid battery plates during soaking prior to formation and their influence on battery performance». Em: *Journal of Power Sources* 140 (2005-01), 168–180. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2004.08.006](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.006). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775304008663> (acedido em 2023-06-20) (ver p. 19).
- [44] D. Pavlov, S. Ruevski e T. Rogachev. «Processes in positive lead/acid battery plates during soaking prior to formation». Em: *Journal of Power Sources* 46 (1993-10), pp. 337–348. DOI: [10.1016/0378-7753\(93\)90030-5](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)90030-5). (Acedido em 2023-06-20) (ver p. 19).

- [45] Ilona Dreier, Francisco Saez, Peter Scharf e Rainer Wagner. «Investigation on soaking and formation of lead/acid battery plates with different mass structure». Em: *Journal of Power Sources* 85 (2000-01), 117–130. DOI: [10.1016/S0378-7753\(99\)00390-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00390-0). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775399003900> (acedido em 2023-07-12) (ver p. 19).
- [46] L. T. Lam, H. Ozgun, L. M. D. Cranswick e D. A. J. Rand. «Pulsed-current formation of tetrabasic lead sulfate in cured lead/acid battery plates». Em: *Journal of Power Sources* 42 (1993-01), 55–70. DOI: [10.1016/0378-7753\(93\)80137-E](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80137-E). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/037877539380137E> (acedido em 2023-08-07) (ver p. 20).
- [47] Detchko Pavlov. «Additives to the Pastes for Positive and Negative Battery Plates». Em: *Lead-Acid Batteries: Science and Technology* (2017), pp. 335–379. DOI: [10.1016/b978-0-444-59552-2.00007-9](https://doi.org/10.1016/b978-0-444-59552-2.00007-9). (Acedido em 2023-03-02) (ver p. 20).
- [48] E.E. Ferg, P. Loyson e A. Poorun. «The addition of red lead to flat plate and tubular valve regulated miners cap lamp lead–acid batteries». Em: *Journal of Power Sources* 155 (2006-04), pp. 428–439. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2005.04.029](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.04.029). (Acedido em 2023-03-09) (ver pp. 20, 21).
- [49] L. Prout. «Aspects of lead/acid battery technology 4. Plate formation». Em: *Journal of Power Sources* 41 (1993-01), pp. 195–219. DOI: [10.1016/0378-7753\(93\)85012-d](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)85012-d). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/037877539385012D> (acedido em 2021-03-09) (ver p. 20).
- [50] Exide Technologies. *Process Framework Formation*. 2018-11 (ver p. 21).
- [51] *What is X-Ray Diffraction Analysis (XRD) and How Does it Work?* TWI. URL: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/x-ray-diffraction> (acedido em 2023-05-08) (ver p. 23).
- [52] *X-ray Diffraction | Materials Engineering | JoVE*. JoVE, 2023. URL: <https://www.jove.com/es/v/10446/x-ray-diffraction> (acedido em 2023-05-08) (ver p. 23).
- [53] Paul Barnes e Martin Vickers. *Whole Pattern-Fitting Quantitative Analysis: Principles*. pd.chem.ucl.ac.uk, 2006. URL: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/quant/wholepat.htm> (acedido em 2023-05-08) (ver p. 23).
- [54] Instituto Pedro Nunes. *Determinação da área superficial específica de sólidos por adsorção de azoto*. www.ipn.pt. URL: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/56> (acedido em 2023-05-08) (ver p. 23).
- [55] Delft Solid Solutions. *Adsorption and BET analysis by physical gas adsorption*. 2023. URL: <https://www.solids-solutions.com/rd/porosity-and-surface-area-analysis/adsorption-and-bet-analysis-by-physical-gas-adsorption/> (ver p. 24).

- [56] *Laser diffraction particle sizing technique*. Malvern Panalytical, 2009. URL: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/light-scattering/laser-diffraction> (acedido em 2023-05-04) (ver p. 24).
- [57] *Difração de laser - Análise de dimensão e formato de partículas - Produtos*. Microtrac. URL: <https://www.microtrac.pt/pt/produtos/analise-de-dimensao-e-formato-de-particulas/difracao-de-laser/> (acedido em 2023-05-04) (ver p. 24).
- [58] Ana Sofia da Silva. *Caracterização de Novas Tipologias de Fibras Sintéticas*. Repositório da Universidade Nova de Lisboa, 2013-04. URL: https://run.unl.pt/bitstream/10362/16866/1/Silva_2013.pdf (acedido em 2023-05-04) (ver p. 24).
- [59] *An Introduction to Particle Characterization*. AZO Materials, 2019-09. URL: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=18502> (acedido em 2023-05-04) (ver p. 24).
- [60] Paulino Silva. «Estudo e Caracterização de Revestimentos Aplicados em Peças da Indústria Automóvel». Tese de doutoramento. 2017-03, p. 91. URL: https://run.unl.pt/bitstream/10362/99345/1/Silva_2017.pdf (acedido em 2023-05-08) (ver p. 24).
- [61] Susan Swapp. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. Geochemical Instrumentation e Analysis, 2017-05. URL: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html (acedido em 2023-05-08) (ver p. 24).
- [62] *Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo CSEM-FEG Inspect F50*. Elecmi, 2020-04. URL: <https://elecmi.es/csem-feg-inspect-f50/> (acedido em 2023-05-08) (ver p. 24).
- [63] D. Peak. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Ed. por Daniel Hillel. ScienceDirect, 2005-01. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B0123485304001740?via%3DiHub> (acedido em 2023-05-22) (ver p. 26).
- [64] ThermoFisher. *Thermo Scientific FTIR spectrometer and microscope resources*. URL: <https://www.thermofisher.com> (acedido em 2023-05-22) (ver p. 26).
- [65] nix Color Sensor. *Color Converter*. <https://www.nixsensor.com/>. URL: <https://www.nixsensor.com/free-color-converter/> (acedido em 2023-08-16) (ver p. 30).
- [66] Michael Stephen. *How the CIE L*a*b* color space may aid in creating accessible design with respect to colorblindness*. www.linkedin.com, 2019. URL: <https://www.linkedin.com/pulse/how-cie-lab-color-space-may-aid-creating-accessible-michael-stephen> (acedido em 2023-08-07) (ver p. 30).
- [67] Alephgraphics. *EQUAÇÕES CIE ΔE^* (Diferença de cor)*. Alephgraphics, 2023. URL: <https://www.alephgraphics.com.br/equacoes-cie-%CE%B4e-diferenca-de-cor/> (acedido em 2023-08-07) (ver p. 30).
- [68] Nowtricity. *CO2 emissions per kWh in Portugal*. URL: <https://www.nowtricity.com/country/portugal/> (acedido em 2023-09-15) (ver p. 37).

- [69] G.L.J. Trettenhahn, G.E. Nauer e A. Neckel. «Vibrational spectroscopy on the PbO-PbSO₄ system and some related compounds». Em: *Vibrational Spectroscopy* 5 (1993-04), pp. 85–100. DOI: [10.1016/0924-2031\(93\)87058-2](https://doi.org/10.1016/0924-2031(93)87058-2). (Acedido em 2023-04-28) (ver p. 43).
- [70] *How does Electrolyte Work?* Battery University, 2021-10. URL: <https://batteryuniversity.com/article/bu-307-how-does-electrolyte-work> (acedido em 2023-09-26) (ver p. 55).
- [71] L. Prout. «Aspects of lead/acid battery I. Pastes and paste mixing». Em: *Journal of Power Sources* 41 (0193-04), pp. 107–161. DOI: [10.1016/0378-7753\(93\)85009-D](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)85009-D). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/037877539385009D> (acedido em 2023-09-22) (ver p. 56).
- [72] *Lead Acid Battery Market Size Expected to Grow \$ 65.18 Billion by 2030*. Fortune Business Insights, 2023-06. URL: <https://www.globenewswire.com/en/news-release/2023/06/02/2680942/0/en/Lead-Acid-Battery-Market-Size-Expected-to-Grow-65-18-Billion-by-2030-Fortune-Business-Insights.html> (acedido em 2023-09-28) (ver p. 77).
- [73] *Aumento dos preços da energia desde 2021*. Conselho Europeu, 2023-05. URL: <https://www.consilium.europa.eu/pt/infographics/energy-prices-2021/> (acedido em 2023-09-28) (ver p. 77).

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Neste apêndice encontram-se apresentados os gráficos individuais da distribuição do tamanho das partículas de óxido de chumbo proveniente de cada moinho em funcionamento na fábrica da CH. No Capítulo 4.1 encontra-se a informação compilada em dois gráficos, Figura 4.1.

Tal como explorado na Secção 4.1, observa-se que o CAM 1 e 2 apresentam distribuições similares, Figura A.1 e A.2. Ambas apresentam uma distribuição bimodal à direita.

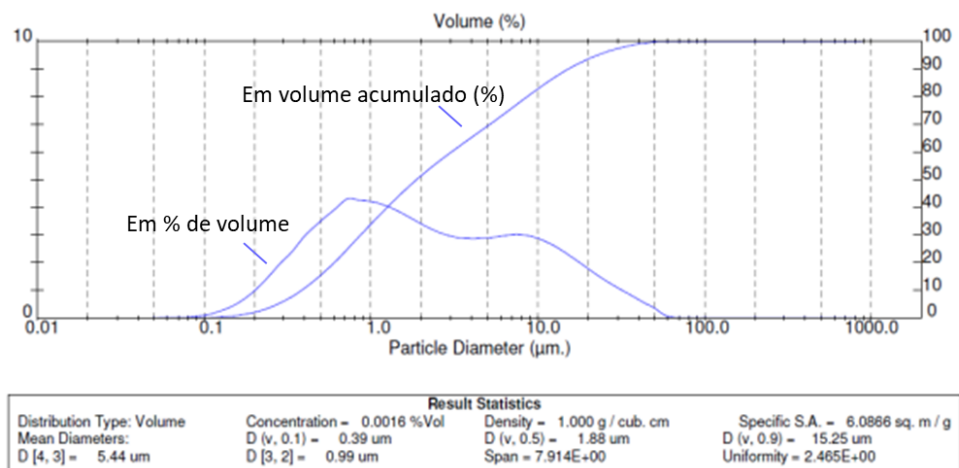


Figura A.1: Análise do tamanho da partícula - CAM 1

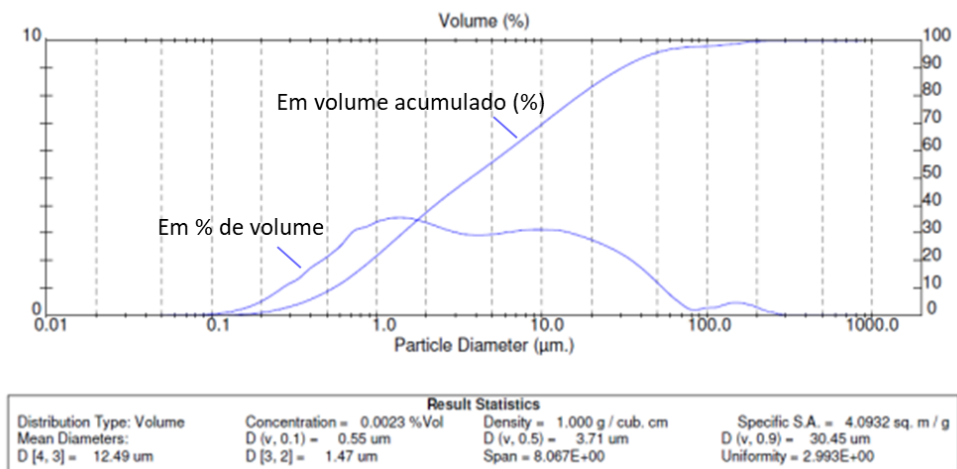


Figura A.2: Análise do tamanho da partícula - CAM 2

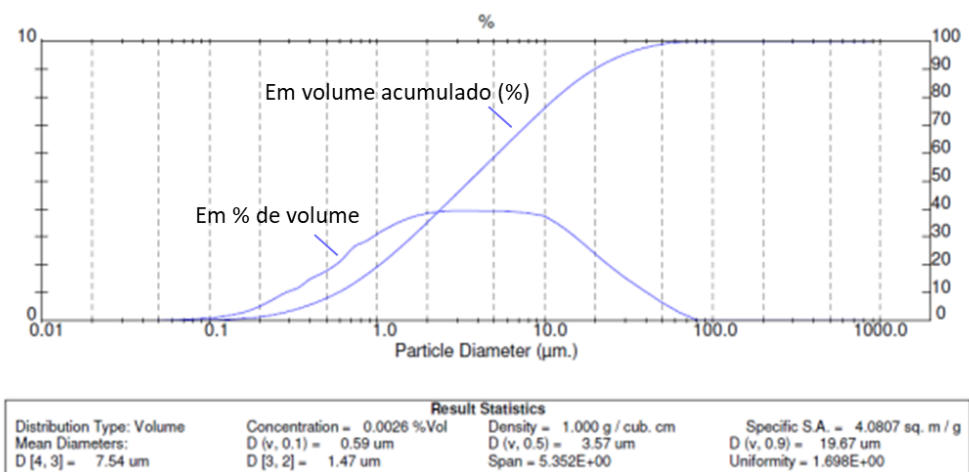


Figura A.3: Análise do tamanho da partícula - Harding 1

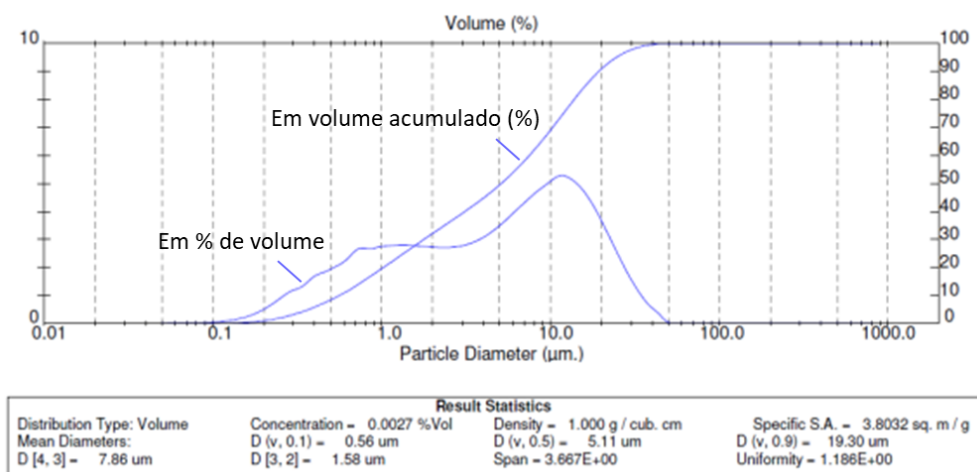


Figura A.4: Análise do tamanho da partícula - Harding 3

As imagens SEM ampliação de 20 000x, não apresentadas no corpo do documento, encontram-se na Figura A.5.

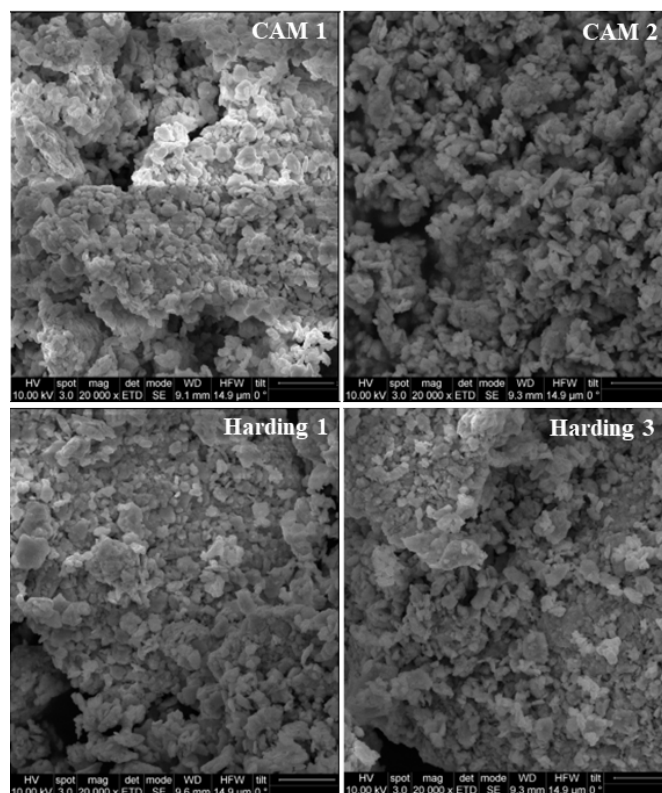


Figura A.5: Imagens obtidas da análise SEM, ampliação de 20 000x

ENSAIO INDUSTRIAL

Durante a etapa de sazonalização do ensaio industrial recolheram-se e analisaram-se amostras, de ambos os lados da câmara. Nas Figuras 4.22 e 4.24 encontram-se apresentadas as evoluções da composição destas placas ao longo do tempo, para a versão com 10%RL+ e 20%RL+ respetivamente. Contudo, os valores utilizados para a construção desses gráficos consistem numa média dos valores de ambos os lados pelo que, nas Tabelas B.1 e B.2, encontram-se todos os valores detalhados.

Tabela B.1: Dados da composição das placas ao longo do sazonalização - 10%RL+

| Tempo de sazonalização | Amostra | %Pb | Humidade Relativa (%) | 3BS | 4BS |
|------------------------|---------|-------|-----------------------|------|------|
| 0 | Lado 1 | 12,87 | - | - | - |
| | Lado 2 | 13,34 | - | - | - |
| 2 | Lado 1 | 2,3 | 5,33 | 30,5 | 1,3 |
| | Lado 2 | 1,71 | 3,61 | 28,4 | 2 |
| 4 | Lado 1 | 2,66 | 6,23 | 23,6 | 11,2 |
| | Lado 2 | 7,99 | 6,125 | 28 | 4,7 |
| 6 | Lado 1 | 1,03 | 4,14 | 15,2 | 23,3 |
| | Lado 2 | 3,83 | 5,54 | 8,5 | 33,2 |
| 8 | Lado 1 | 0,83 | 3,9 | 12,8 | 26,9 |
| | Lado 2 | 0,94 | 4,32 | 13 | 26,5 |
| 19 | Lado 1 | 0,52 | 2,2 | 28,7 | 3,7 |
| | Lado 2 | 0,76 | 0,68 | 14,8 | 24 |
| 21 | Lado 1 | - | - | 14,2 | 24,9 |
| | Lado 2 | - | - | 15,2 | 23,4 |
| 23 | Lado 1 | - | - | 16,1 | 22,1 |
| | Lado 2 | - | - | 16,7 | 21,1 |

Tabela B.2: Dados da composição das placas ao longo do sazonalidade - 20%RL+

| Tempo de sazonalidade | Amostra | %Pb | Humidade Relativa (%) | 3BS | 4BS |
|-----------------------|---------|-------|-----------------------|------|------|
| 0 | Lado 1 | 7,43 | - | - | - |
| | Lado 2 | 9,04 | - | - | - |
| 2 | Lado 1 | 1,26 | 2,35 | 32,8 | 0,8 |
| | Lado 2 | 10,76 | 9,64 | 32,2 | 0,9 |
| 4 | Lado 1 | 9,55 | 9,2 | 28,5 | 4 |
| | Lado 2 | 1,74 | 5,065 | 17,5 | 20 |
| 6 | Lado 1 | 0,92 | 4,9 | 17,2 | 20,4 |
| | Lado 2 | 0,8 | 4,25 | 17,5 | 20,1 |
| 8 | Lado 1 | 0,63 | 4,59 | 19,4 | 17,2 |
| | Lado 2 | 0,93 | 5,1 | 13,9 | 25,3 |
| 19 | Lado 1 | 0,63 | 2,48 | 11,4 | 29 |
| | Lado 2 | 0,66 | 0,7 | 13,5 | 25,9 |
| 21 | Lado 1 | - | - | 7,6 | 34,4 |
| | Lado 2 | - | - | 16,3 | 21,8 |
| 23 | Lado 1 | - | - | 8,9 | 32,5 |
| | Lado 2 | - | - | 15,0 | 27,7 |

Na Tabela B.3 encontram-se os resultados da porosidade obtida de todas as placas analisadas.

Tabela B.3: Porosidade por grade - Ensaio Industrial

| Versão | Grade | Porosidade (%) |
|---------|-------|----------------|
| 20% RL+ | 1 | 50.5 |
| | 2 | 50.7 |
| | 3 | 49.5 |
| 10% RL+ | 4 | 50.0 |
| | 5 | 50.3 |
| | 6 | 50.3 |



2023

Avaliação do impacto da introdução de Red Lead nos processos de fabrico de pastas, sazonalamento, tempo de soaking e carga de baterias chumbo-ácido AGM:

Madalena Soares

